

**Universidad Politécnica de Valencia  
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)**



**OXIDACIÓN PARCIAL DE PROPILENO SOBRE  
CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE  
MO-V-Te-Nb**

**PROYECTO FINAL DE MASTER  
“MASTER QUÍMICA SOSTENIBLE”**

**Presentado por:  
Clara Álvaro Puchol**

**Dirigido por:  
Dr. José Manuel López Nieto**



# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Importancia del ácido acrílico en la industria petroquímica.....	5
1.2. Proceso industrial para la obtención de ácido acrílico. ....	6
1.3. Oxidación selectiva de alcanos ligeros.....	7
1.4. Catalizadores Multicomponentes MoVTe(Sb)NbO .....	12
1.5. Objetivos.....	17
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	18
2.1. Preparación de catalizadores por el método de reflujo.....	18
2.2. Caracterización de los catalizadores.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
2.3. Ensayos catalíticos en la oxidación parcial de propileno a ácido acrílico.....	23
3. RESULTADOS .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.1. Caracterización de los catalizadores.....	30
3.2. Estudio de las propiedades catalíticas .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.2.1. Consideraciones previas .....	38
3.2.2. Estudio de las propiedades catalíticas de materiales sintetizados a 80°C .....	40
3.2.3. Estudio de las propiedades catalíticas de materiales sintetizados a 110 y 110°C .....	42
3.2.4. Estudio de las propiedades catalíticas de un catalizador que presenta solamente fase M2.....	48
3.3. Estudio comparativo de los catalizadores en la oxidación de propano y propileno de las propiedades catalíticas.....	50
5. CONCLUSIONES.....	55
6. BIBLIOGRAFÍA.....	56

## 1. INTRODUCCIÓN

La industria petroquímica produce un gran número de compuestos químicos a partir de petróleo. En un primer paso, se obtienen las materias de base, principalmente olefinas e hidrocarburos aromáticos, producidos en el proceso de refinado del petróleo mediante craqueo con vapor, craqueo catalítico, deshidrogenación de parafinas o “platforming”, en el caso de aromáticos. Las olefinas y los hidrocarburos aromáticos se utilizan como materias primas para la obtención de monómeros empleados en este tipo de industrias para la elaboración de productos de consumo destinados a la industria alimenticia, farmacéutica, química, textil y plásticos, entre otras.

En general, los procesos catalíticos más empleados para la síntesis de monómeros a partir de olefinas y aromáticos son las reacciones de polimerización, oxidación selectiva, hidrogenación o deshidrogenación. Si bien, la polimerización es el proceso catalítico más importante si tenemos en cuenta volumen de ventas, los procesos de oxidación selectiva, también, han adquirido una gran demanda y vienen a suponer cerca del 20% de la producción total de la industria petroquímica.

Los procesos de oxidación selectiva han tenido como principal aplicación la funcionalización de aromáticos y olefinas de bajo peso molecular ( $C_2-C_4$ ). Esto se debe a su alta reactividad que los hace aptos para su transformación en epóxidos, aldehídos, anhídridos, ácidos o nitrilos que mediante procesos posteriores producen compuestos de interés en la industria petroquímica.

A pesar de que estos procesos están muy optimizados, las reacciones de oxidación tienen importantes limitaciones. En algunos casos porque no se obtienen rendimientos altos. En efecto, en las reacciones de oxidación selectiva, la formación de óxidos de carbono y agua está muy favorecida termodinámicamente. Sólo controlando la cinética de las reacciones implicadas se puede favorecer la formación de productos parcialmente oxigenados e inhibir las reacciones de oxidación total.

En otros casos, se obtienen subproductos de escaso interés económico, son necesarios agentes oxidantes de alto precio o se emplean reactivos tóxicos, como los aromáticos. Por todo ello, los procesos de oxidación selectiva tienen grandes

posibilidades de mejora. Parte de las mejoras están encaminadas al empleo de materias primas más baratas y menos contaminantes, o a la heterogeneización de reacciones que hasta la fecha se llevan a cabo en fase homogénea.

Las nuevas líneas de investigación de la industria petroquímica tienen como principal objetivo la disminución del precio y de la toxicidad de la materia prima. En este sentido, los hidrocarburos saturados presentan una mayor disponibilidad y un precio inferior al de las olefinas y los hidrocarburos aromáticos, puesto que se pueden obtener directamente a partir de petróleo o del gas natural. Además la toxicidad de los alcanos es muy inferior a la de los compuestos aromáticos. Sin embargo, el principal problema que presenta el empleo de alcanos es su baja reactividad.

### **1.1. Importancia del ácido acrílico en la industria petroquímica.**

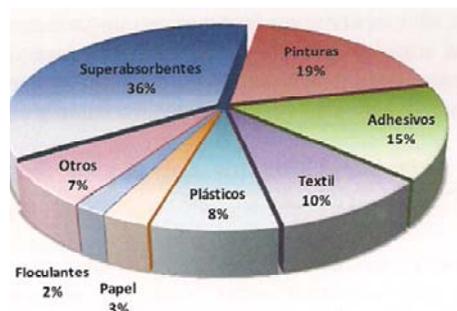
El ácido acrílico (ácido propenoico) es un ácido carboxílico líquido, incoloro, corrosivo, de olor penetrante. La presencia del grupo carboxílico y el doble enlace le confiere gran versatilidad, lo que le permite una amplia gama de reacciones. En consecuencia, el ácido acrílico es un importante intermediario en la fabricación de muchos productos químicos.

El ácido acrílico y sus ésteres se emplean, sobre todo, como monómeros combinados entre sí o con otros en la obtención de acrilatos. Los acrilatos tienen diferentes aplicaciones comerciales, usándose en detergentes, tejidos, aditivos para el papel, adhesivos, plásticos y materiales protectores.

Tradicionalmente, los ésteres de acrílico (acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexil) se producen por reacción de ácido acrílico con sus respectivos alcoholes. Estos ésteres de acrílico polimerizan para formar resinas termoplásticas de cadena larga (acrilatos). En general, estos polímeros son incoloros, insolubles en hidrocarburos alifáticos, resistentes a álcalis, aceites minerales y agua, con lo que son muy resistentes a la degradación. Los polímeros de metacrilato de metilo y otros ésteres de alquilo con cadenas laterales son sólidos duros y quebradizos, mientras que los ésteres de cadena lineal son suaves y flexibles. Así, por copolimerización de ésteres acrílicos se pueden obtener polímeros con la flexibilidad y dureza deseada. Además si estos ésteres son copolimerizados con otros compuestos (por ejemplo, amidas, acrilonitrilo, vinilo, estireno, butadieno, cloruro de vinilo) se aportan nuevas

propiedades a los polímeros de forma que puedan ser modificados para aplicaciones específicas.

Las principales aplicaciones del ácido acrílico y su porcentaje correspondiente en la demanda mundial anual se muestran en la **Figura 1**.



**Figura 1:** Demanda mundial de Ácido Acrílico. Datos 2007

Dos tercios de la producción mundial de ácido acrílico se utiliza para producir ésteres acrílicos (acrilatos), principalmente para su uso en revestimientos de superficies, como pinturas acrílicas y lacas; adhesivos y compuestos de sellado; industria textil; plásticos; tratamientos de papel; floculantes; y otras aplicaciones, como modificadores de resinas sintéticas, emulsiones para el acabado del cuero y aglutinantes.

Otro uso importante del ácido acrílico es la fabricación de ácido poliacrílico, destinado a la producción de polímeros, superabsorbentes y detergente. El ácido acrílico también se emplea como co-monómero con la acrilamida en la poliacrilamida aniónica para su uso en formulaciones de revestimiento industrial.

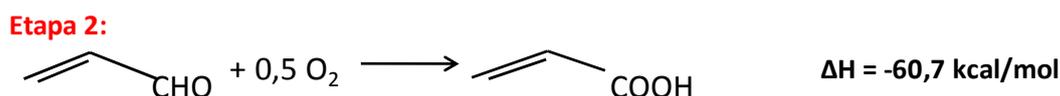
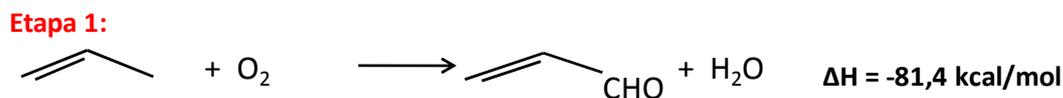
Los polímeros superabsorbentes son poliacrilatos entrecruzados con la capacidad de absorber y retener más de cien veces su propio peso en líquido. Consisten en una mezcla acuosa con un 30 a 40% de monómeros de acrilato de sodio y ácido acrílico, con iniciadores y aditivos. Se emplean principalmente en la fabricación de pañales para bebés, productos de higiene femenina y absorbentes en cables de transmisión. Han experimentado un fuerte crecimiento, representando el 36% del consumo mundial de ácido acrílico.

La forma soluble del ácido poliacrílico también se usa como reemplazo de los fosfatos en la preparación de tensoactivos, especialmente en forma líquida, a veces en combinación de zeolitas. Además, el ácido poliacrílico se puede emplear como agente floculante en el tratamiento de aguas.

## 1.2. Proceso industrial para la obtención de ácido acrílico.

Tanto el ácido acrílico como el acrilonitrilo son producidos industrialmente por procesos de oxidación alílica catalizada. La abstracción de un protón en posición alílica al doble enlace forma un intermedio  $\pi$ -alílico que, en presencia de oxígeno y/o nitrógeno activos, da lugar a la formación de aldehídos, ácidos o nitrilos  $\alpha,\beta$ -insaturados.

Sin embargo, mientras que el acrilonitrilo se obtiene industrialmente a partir de propeno en una sola etapa, el ácido acrílico se produce en dos etapas [3]. En la primera etapa, el propileno se transforma selectivamente en acroleína, mientras que en la segunda etapa, la acroleína se oxida selectivamente a ácido acrílico:



Las dos etapas de reacción se llevan a cabo con catalizadores multicomponentes aunque son sistemas catalíticos diferentes para cada una de ellas. En la primera etapa, la oxidación parcial de propileno a acroleína, los catalizadores empleados son materiales multicomponentes basados en óxidos mixtos de MoBiO, FeSbO o SbSbO [3, 4]. Mientras que, en el caso de la oxidación parcial de acroleína a ácido acrílico se emplean catalizadores multicomponentes basados en óxidos de molibdeno y vanadio (Mo-V-O) [5].

Por otra parte, también las condiciones de reacción son diferentes. Así, la temperatura de reacción óptima para los dos procesos es diferente, ya que la activación del propileno (320-330°C) requiere mayores temperaturas que la activación de la acroleína (200-260°C).

Cada etapa se lleva a cabo con buenos rendimientos, siendo mayores del 90% para la obtención de acroleína y del 97% para el ácido acrílico en la segunda etapa. Esto, en teoría, produce un rendimiento global de ácido acrílico en torno al 87%.

Alternativamente, el ácido acrílico se puede producir también a partir de la oxidación de propileno en una sola etapa:



El rendimiento producido en una sola etapa (73%) es menor que el obtenido en dos etapas. La temperatura de reacción utilizada en este caso está en el rango 325-350°C, necesario para obtener la suficiente conversión de propileno. Sin embargo, a esta temperatura no solo se produce la reacción deseada sino que también puede dar lugar a reacciones no deseadas tales como la transformación de acroleína o ácido acrílico para producir compuestos C1-C2, como el ácido acético, o productos de la oxidación completa. Por ello, se obtiene un rendimiento menor al proceso en dos etapas [3].

### 1.3. Oxidación selectiva de propano a ácido acrílico

En el caso particular de la oxidación de propano, esta se puede desarrollar por diferentes vías (**Figura 1.2**). El propano, como hidrocarburo saturado, es muy poco reactivo debido a la fuerza de los enlaces C-H. Como resultado, se necesita una gran cantidad de energía para activar selectivamente los enlaces C-H secundarios (aún mayor tratándose de enlaces primarios), esta energía es más que suficiente para que se produzca la rotura de enlaces C-C de los productos de oxidación parcial, dando productos C1 o C2 de escaso valor. De hecho, el principal uso del propano hoy en día es la oxidación total, o combustión, para la generación de calor/energía.

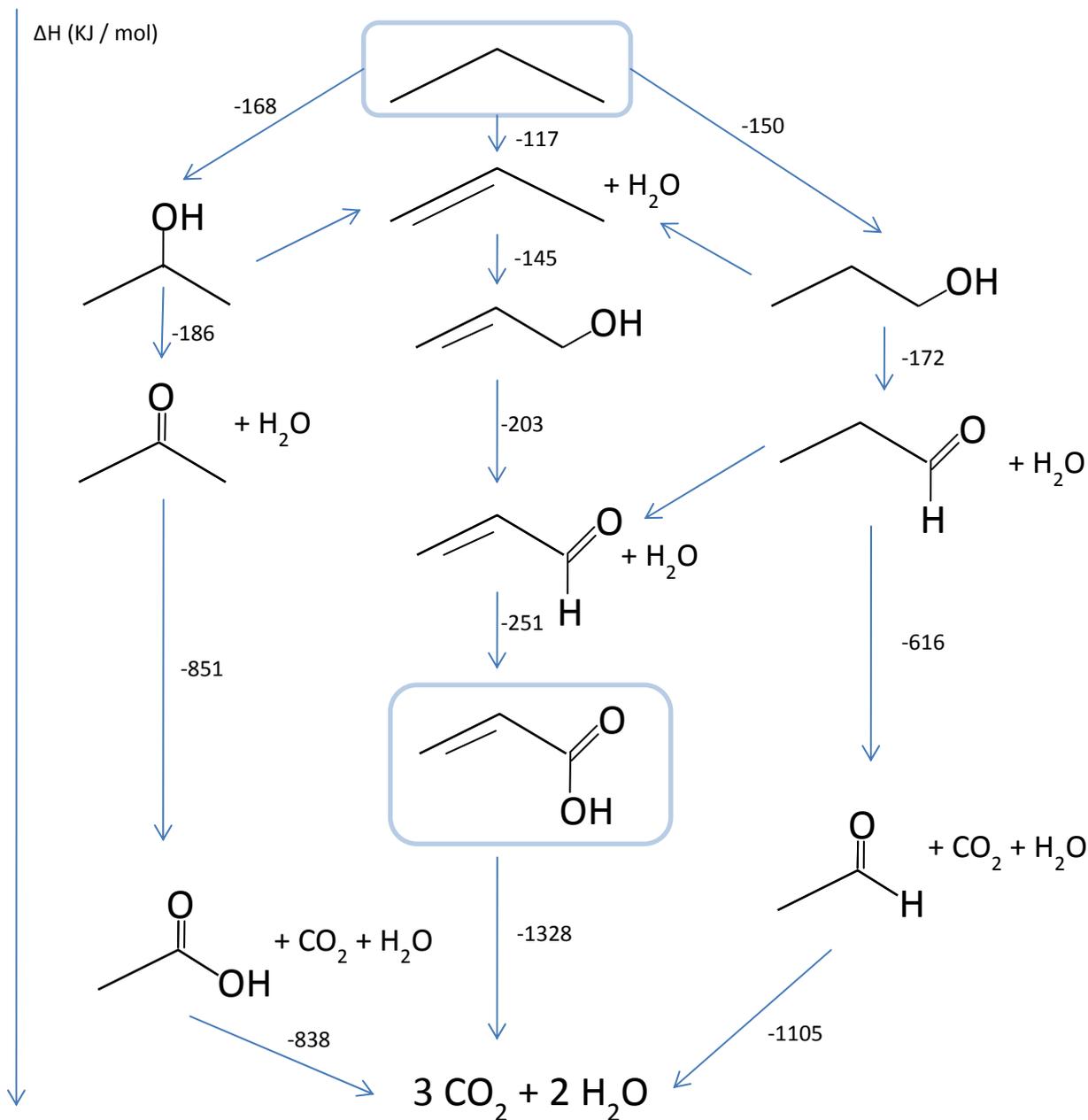


Figura 1.2. Oxidación de propano [3].

Otra dificultad que presenta el proceso es la afinidad para la formación de productos de oxidación parcial. Algunos de estos productos, como el propileno o la acroleína, son intermedios para la obtención final de ácido acrílico mientras que otros, como la acetona, dan como resultados productos no deseados como el ácido acético.

Por ello, para que se produzca la reacción de oxidación selectiva a los productos deseados, es necesario un sistema catalítico que active el propano mientras que suprima las reacciones de oxidación a productos no deseados y minimice la posibilidad de rotura del enlace C-C para dar CO<sub>x</sub> [10].

La mayor estabilidad del ácido acrílico respecto a otros productos de oxidación parcial, sugiere mayores posibilidades a la hora de encontrar un catalizador selectivo en la reacción de oxidación parcial de propano. En cualquier caso, la estabilidad del ácido acrílico es inferior al acrilonitrilo, producto también deseado y obtenido con buenos rendimientos en la amoxidación de propano.

Los sistemas catalíticos estudiados en la reacción de oxidación selectiva de propano a ácido acrílico se pueden dividir en tres grandes grupos: i) catalizadores basados en pirofosfatos de vanadilo (sistema V-P-O); ii) heteropoliácidos de composición diversa; y iii) catalizadores multicomponentes de óxidos metálicos basados en óxidos de molibdeno y vanadio (que han demostrado una mayor eficiencia). La **Tabla 1.1** muestra algunos de los catalizadores investigados para la oxidación selectiva de propano.

**Tabla 1.1** Catalizadores investigados para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.

Catalizador	T (°C)	Conversión (%) <sup>a</sup>	Selectividad (%) <sup>b</sup>	Rendimiento (%) <sup>b</sup>	
V-P-O	420	46	32	14.7	[11]
V-P-O/Ce	390	28	68	18.8	[12]
H-Cs-Fe-P-V-Mo-O	380	47	28	13	[13]
H-P-V-Mo-O/Cs-P-Mo-O		50	22	11	[14]
Mo-V-Te-O	360	26	48	12	[15]
Mo-V-Te-Nb-O	380	80	60	48	[16]
Mo-V-Te-Nb-O	390	71	59	42	[17]
Mo-V-Sb-Nb-O	400	21	61	12	[18]
Mo-V-Sb-Nb-K-O	420	39	64	25	[19]

<sup>a</sup> conversión de propano; <sup>b</sup> selectividad y rendimiento a ácido acrílico

Debido a que las oxidaciones de propano y de n-butano presentan muchas similitudes, se pensó en la posibilidad de emplear catalizadores del tipo V-P-O selectivos en la oxidación de n-butano a anhídrido maleico. Sin embargo, en el caso de

la oxidación selectiva de propano el rendimiento de ácido acrílico obtenido con estos sistemas son menores al 15% en comparación con el rango de rendimientos del 45-61% para anhídrido maleico [11]. La razón de este comportamiento de los catalizadores V-P-O puede ser debida a una especificidad estructural para n-butano. También, se han estudiado el efecto de la adición de promotores al sistema V-P-O, obteniéndose en la mayoría de los casos una mejoría respecto del catalizador sin dopar aunque sin llegar a ser efectivos para la oxidación de propano a ácido acrílico. De hecho, el mayor rendimiento de ácido acrílico observado es 18.8% para el sistema V-P-O dopado con Ce [12].

El segundo tipo de catalizadores estudiado para la obtención de ácido acrílico es el formado por heteropoliácidos inorgánicos y sus correspondientes sales. La estructura de estos compuestos tiene forma de jaula con un catión central (P, As, Si, Ge, B, etc.) que está rodeado por diversos polianiones de Mo ó W. Entre sus propiedades más importantes para su aplicación a las reacciones de oxidación de propano se encuentran el control de los iones que pueden incorporarse a la red y las propiedades redox de estos materiales. Sin embargo, los rendimientos de ácido acrílico son pequeños (13%) [13] y, además, presentan una estabilidad térmica baja.

A finales de los años 80, investigadores de British Petroleum (BP) [21] desarrollaron un sistema catalítico multicomponente, V-Sb-W-Mo-Al-O con estructura de rutilo, que era relativamente activo y selectivo en la amoxidación de propano a acrilonitrilo, obteniendo un 39% de rendimiento a acrilonitrilo. Sin embargo, estos óxidos presentan una baja selectividad en el caso de la oxidación selectiva de propano, lo que sugiere que los centros activos son específicos para la amoxidación de propano y/o que la presencia de amoníaco modifica su comportamiento catalítico.

Sin embargo, el tipo de catalizadores que ha despertado grandes expectativas en los últimos años es el basado en mezclas de óxidos mixtos metálicos, con especial importancia a la presencia de molibdeno y vanadio. Estos materiales presentan la ventaja, respecto a los heteropoliácidos, de poseer una buena estabilidad térmica, debido especialmente a las altas temperaturas a las que son activados (típicamente 600°C). Además, muestran una mayor actividad y selectividad para la oxidación de propano a ácido acrílico que los desarrollados por BP, tal y como se muestra en la **Tabla 1.1** [15-19]), en el que los sistemas más eficaces son los basados en óxidos mixtos Mo-V-Te-Nb-O o Mo-V-Sb-Nb-O.

## 1.4. Catalizadores multicomponentes MoVTe(Sb)NbO

El primer estudio con catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo y V se aparece, a finales de los años 70, cuando Thorsteinson y col. [20] observaron que era posible la oxidación parcial de etano (con rendimientos del 40% a etileno) a una temperatura inferior a 400°C. Estos materiales presentaban muy baja cristalinidad, y podían considerarse como amorfos. Por otro lado, catalizadores similares con Mo y V mostraban muy baja selectividad a productos de oxidación parcial durante la oxidación de propano (presentando tan sólo trazas de ácido acrílico) [2].

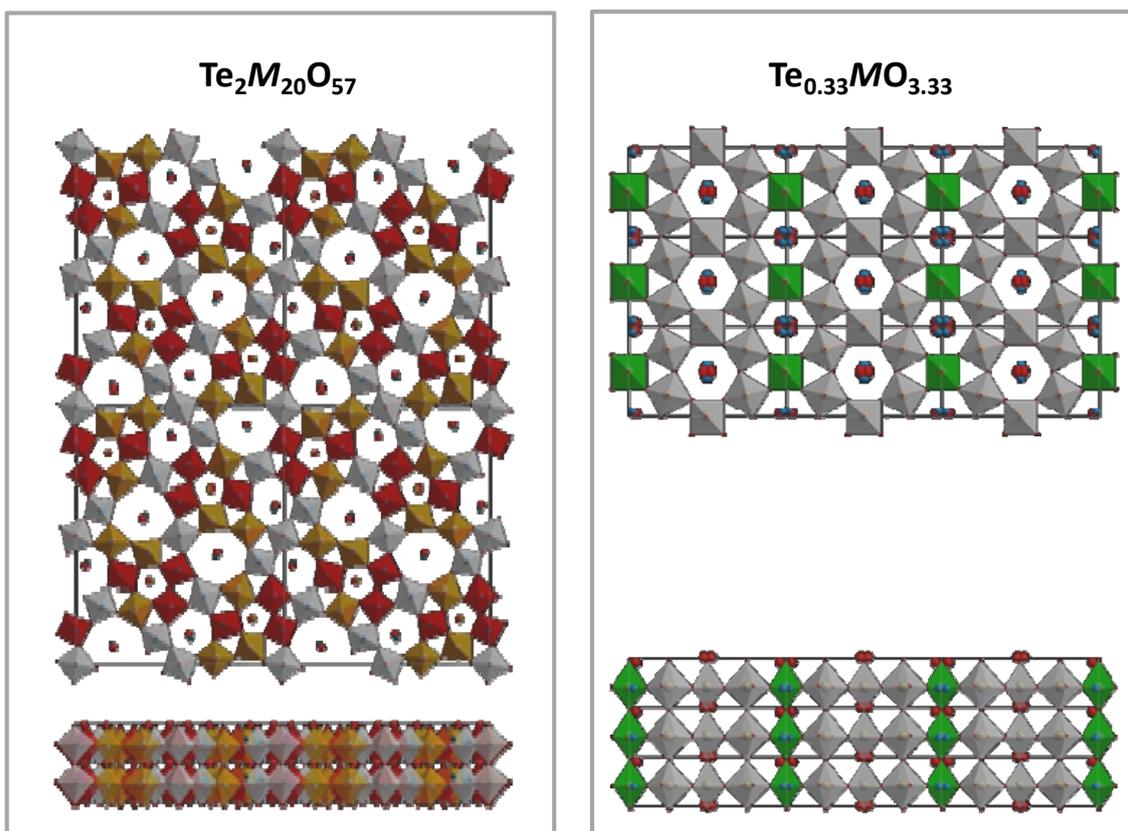
En los 90, Mitsubishi presentó un nuevo sistema catalítico basado en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb-O, que alcanzaba un rendimiento a acrilonitrilo de 60% a temperatura de reacción de 400-450°C [16, 22], mayor que el conseguido con los sistemas V-Sb-O. Este sistema también era activo y selectivo en la oxidación de propano a ácido acrílico, con rendimientos a ácido acrílico del 48%, lo que podría ser una alternativa interesante al proceso en dos etapas a partir de propileno. Otro sistema similar es la sustitución de telurio por antimonio (catalizadores MoVSbNbO) que también son activos y selectivos en la amoxidación/oxidación de propano aunque en menor medida que sus homólogos con telurio [18].

A fin de explicar el comportamiento catalítico de este tipo de catalizadores, Ushikubo y col. [23], propuso la presencia de dos fases cristalinas, a las que denominó como fases M1 y M2, las cuales estarían involucradas en las dos reacciones del proceso; i) la activación oxidativa de propano para formar propileno y, ii) la amoxidación/oxidación de propano para formar acrilonitrilo/ácido acrílico, respectivamente.

En este sentido, Millet y col. [24] mostraron la existencia de dos fases cristalinas mayoritarias en materiales activos y selectivos: i) una fase hexagonal,  $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$  ( $M = \text{Mo, V, Nb}$ ), isomorfa al bronce de tungsteno hexagonal  $\text{K}_{0,13-0,33}\text{WO}_3$ ; y ii) una fase ortorrómbica,  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  ( $M = \text{Mo, V, Nb}$ ), isomorfa con  $\text{Cs}_{0,7}(\text{Nb,W})_5\text{O}_{14}$ . Estas dos estructuras han sido confirmadas por otros autores [10, 25-27] como las fases cristalinas mayoritarias en los sistemas catalíticos eficaces. Dichas fases cristalinas se muestran en la **Figura 1.3**.

El papel que desempeñan estas dos fases cristalinas ha sido objeto de un profundo estudio a fin de comprender el comportamiento catalítico de los catalizadores

multicomponentes. Así, las propiedades catalíticas de la fase pura  $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$  sugiere que esta fase es activa y selectiva para la oxidación de propileno a acroleína y/o ácido acrílico (dependiendo de su composición) pero es inactiva en la oxidación de propano [26]. Por lo que, de acuerdo con el esquema inicial propuesto por Ushikubo y col. [23], la fase cristalina  $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$  se ha venido a denominar como la fase M2.



**Figura 1.3.** Estructuras propuestas para las fases  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  (también denominada como fase M1) y  $\text{Te}_{0,3}\text{MO}_{3,33}$  (también denominada como fase M2).

Resultados posteriores de materiales que presentaban la fase ortorrómbica,  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ , demostraron que ésta era activa no sólo para la activación de propano, por lo que se denominó como fase M1 (siguiendo el esquema de Utsikubo [23]). Sin embargo, existe cada vez mas consenso en el hecho de que la fase M1 es, por si mismo, activa y selectiva tanto para la transformación de propano en propileno, como en la oxidación de propileno a ácido acrílico (en la reacción de oxidación) o a acrilonitrilo (en la reacción de amoxidación). En este contexto, algunos autores han sugerido que a altas conversiones de propano, la presencia de la fase  $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$  podría tener un efecto

positivo en la actividad y selectividad, existiendo un efecto sinérgico entre ambas fases cristalinas [28, 29].

Ambas fases presentan una estructura laminar (con un espacio interlaminar entorno a 4Å). La fase  $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$  está compuesta por octaedros de  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ) que forman canales hexagonales ocupados en su interior por los cationes de telurio, en coordinación  $\text{TeO}_4$  pirámide trigonal, formando cadenas infinitas  $[\text{Te-O}]_{\infty}$  a lo largo de las diferentes láminas [24].

En el caso de la fase M1,  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ , la red estructural formada es más complicada, formando no sólo canales hexagonales, sino también canales pentagonales y heptagonales [24, 30, 31]. En los canales pentagonales se sitúa preferencialmente el niobio, aunque su presencia no es esencial para la formación de la fase; en los canales hexagonales se localiza el telurio, en coordinación  $\text{TeO}_3$  bipirámide trigonal formando dímeros  $[\text{Te-O-Te}]$ ; y, los canales heptagonales permanecen vacíos.

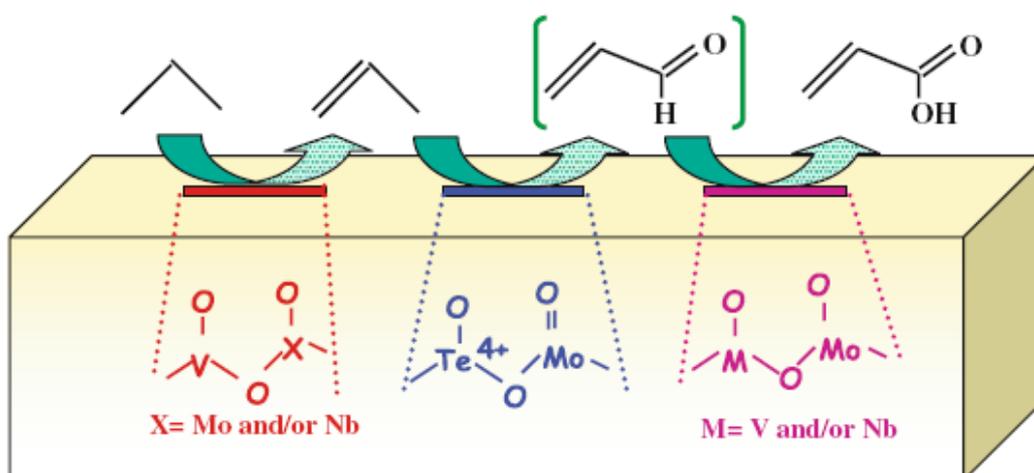
Los sistemas que contienen antimonio en lugar de telurio, en especial Mo-V-Sb-Nb-O, presentan fases similares a los sistemas con telurio: una ortorrómbica  $(\text{SbO}_2)\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ , denominada como fase M1; y otra hexagonal  $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{18}$ , denominada como fase M2 [30]. Por otro lado, la fase M1 ortorrómbica se ha encontrado también en catalizadores sin telurio, Mo-V-O, y sin niobio, Mo-V-Te(Sb)-O. Lo que sugiere que la composición tiene una fuerte influencia en la naturaleza de las fases cristalinas, y los estados de oxidación de cada elemento.

Este tipo de catalizadores se pueden obtener mediante síntesis hidrotermal o mediante co-precipitación de una disolución acuosa conteniendo los diferentes elementos del catalizador. El tipo de proceso empleado y las condiciones de síntesis: pH del gel de síntesis [32], la naturaleza del precursor de telurio [33], presencia de oxoácidos y/o agentes reductores [34] y la activación del catalizador, condicionan la distribución de las fases cristalinas y la aparición o no de la fase activa, influyendo, de ese modo en los resultados catalíticos para la oxidación de propano.

Respecto a las propiedades catalíticas, se ha propuesto la presencia de tres tipos de centros activos que explican el comportamiento catalítico de los catalizadores MoVTenbO en la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico [35]. En la **Figura 1.4** se puede observar el mecanismo propuesto para este tipo de catalizadores y los centros activos que intervienen en el mismo.

La primera etapa sería la activación de propano que se lleva a cabo en los centros de vanadio, **Mo-O-V-O**-(Mo o Nb). En la segunda etapa de reacción, la oxidación parcial de propeno a acroleína ocurre en los centros Mo/Te, **Te-O-Mo**-(Te o V). Y finalmente, la oxidación de acroleína a ácido acrílico que tiene lugar en los centros Mo/Nb, **Nb-O-Mo-O**-(Nb o V).

A bajas conversiones de propano el producto principal es el propileno, lo que indica que el primer paso en la oxidación selectiva de propano es la deshidrogenación oxidativa a propileno. La activación del alcano se produce en los centros  $V^{5+}$  localizados en los canales heptagonales de la fase  $Te_2M_{20}O_{57}$ [36, 37].



**Figura 1.4.** Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de propano a ácido acrílico con catalizadores MoVTenbO.

Los canales hexagonales ocupados por los cationes de telurio descritos en la fase  $Te_2M_{20}O_{57}$  son similares a los descritos para la fase  $Te_{0,33}MO_{3,33}$ [24, 38]. Por eso, la oxidación de propileno a acroleína y ácido acrílico se produce tanto en presencia de la fase M1 como de la fase M2. Esta oxidación ocurre mediante un mecanismo alílico, en el cual los centros de  $Te^{4+}$ -O-Mo parecen ser los responsables de la abstracción del protón situado en la posición  $\alpha$  del propileno, mientras que los centros de  $Mo^{6+}$  son selectivos para la inserción de oxígeno estructural en el intermediario  $\pi$ -alílico [35-38].

El niobio no es indispensable para la obtención de ácido acrílico, pero sí promueve de una manera muy importante su formación [31]. En primer lugar, la naturaleza de las fases cristalinas y la dificultad de obtención de la fase ortorrómbica por evaporación sin niobio hacen pensar que el niobio puede tener un papel estructural.

La presencia de niobio, estabiliza la estructura de los óxidos Mo-V-O, lo que la hace más estable a oxidaciones o reducciones del material.

Por otro lado, la adición de niobio en el sistema Mo-V-Te-O no tiene un efecto intrínseco en la actividad catalítica pero produce un aumento considerable en la selectividad a ácido acrílico, aproximadamente un 15-25%, a expensas de la disminución de subproductos y óxidos de carbono. Estos resultados muestran que el niobio no sólo presenta una estabilización estructural sino que, además, el aumento de selectividad en presencia de niobio se atribuye a la supresión de oxidaciones adicionales del ácido acrílico. Así, el niobio tendría un papel esencial en la estabilización del ácido acrílico durante la reacción [31].

Así mismo, la presencia de niobio produce una disminución del número de centros ácidos Brønsted y Lewis lo que aumenta la selectividad a ácido acrílico disminuyendo la formación de ácido acético a partir de propileno mediante un mecanismo de hidratación [30, 36].

Por otro lado, la sustitución de telurio por antimonio, sistemas MoVSbO y MoVSbNbO, da lugar también a catalizadores activos y selectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico. Sin embargo, los catalizadores con antimonio son menos selectivos a ácido acrílico y más selectivo a ácido acético que los correspondientes con telurio. Este hecho puede ser debido a una diferencia en número y fuerza de los centros ácidos. Así, se ha observado la incorporación de potasio a los catalizadores con Sb aumenta la selectividad, probablemente a consecuencia de la desaparición de centros ácidos Brønsted de la superficie del catalizador. Este efecto se observa cuando el potasio es añadido por impregnación en la superficie del catalizador activado [39] y cuando el potasio es incorporado mediante su sal correspondiente en la composición del gel de síntesis en la síntesis hidrotermal [40].

## 1.5. Objetivos

El objetivo del presente trabajo de Máster es la evaluación de las propiedades catalíticas en la oxidación de propileno de materiales multicomponentes, basados en óxidos mixtos de MoVTeNbO, preparados por un método desarrollado recientemente en el ITQ. Dado que los catalizadores a estudiar presentan diferentes fases cristalinas, se intentará correlacionar las propiedades catalíticas con la presencia de dichas fases cristalinas.

Por otro lado, y de forma comparativa, se emplearán resultados anteriores para la reacción de oxidación parcial de propano con estos materiales con el fin de elucidar el esquema de reacción y la importancia de las fases cristalinas en la formación selectiva de ácido acrílico a partir de propano y/o propileno.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparación de catalizadores por el método de reflujo

Los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb se han preparado mediante el método de reflujo, desarrollado recientemente en el ITQ. A continuación, se muestra de forma resumida, la preparación de los catalizadores.

En primer lugar, se preparó una disolución acuosa de las sales de los distintos metales que se van a emplear en la síntesis (con una relación atómica Mo/V/Te/Nb de 1/0.23/0.23/0.16). Como sales de Mo y V se han empleado heptamolibdato amónico y metavanadato amónico respectivamente. El precursor de telurio empleado ha sido el óxido de telurio ( $\text{TeO}_2$ ) y la sal de niobio ha sido el oxalato de niobio.

De la mezcla de las diferentes disoluciones acuosas se obtiene un gel de síntesis que se conecta a un reflujo a una temperatura determinada y durante un tiempo de síntesis determinado. Ambos factores se han ido variando con el fin de optimizar la formación de las fases cristalinas M1 y/o M2.

Pasado el tiempo de reflujo necesario, el gel de síntesis se filtra para separar el sólido cristalizado de la disolución acuosa (la cual contiene los metales que no han reaccionado). El sólido se lava con agua destilada y se seca en la estufa de  $100^\circ\text{C}$  durante 16 horas.

Por último, el precursor obtenido se activa mediante un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. Este tratamiento se lleva a cabo en un reactor tubular de cuarzo con una placa porosa en su interior, donde se sitúa el sólido. El reactor se introduce en un horno y se calienta, empleando una velocidad de calentamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , hasta alcanzar la temperatura deseada (en nuestro caso  $600^\circ\text{C}$ ). Esta temperatura se mantiene durante 2 h. Durante todo el proceso de activación térmica, mantiene un flujo constante de  $\text{N}_2$  a través del interior del reactor.

Con fines comparativos se ha preparado un catalizador que presentara la fase M2 (**AMR-204**). El catalizador se ha preparado siguiendo el mismo procedimiento explicado anteriormente, pero empleando una relación atómica Mo/V/Te/Nb de 1/0.23/0.23/0.16

## 2.2. Caracterización de los catalizadores

La caracterización físico-química de los catalizadores tiene como objetivo aportar información estructural, textural y del tipo de fases cristalinas y/o especies presentes en los catalizadores.

En nuestro caso, la técnica empleada de forma mayoritaria ha sido la difracción de rayos-X (DRX). También se ha empleado la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

### 2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Para determinar las fases cristalinas presentes en el catalizador se recurre a la técnica de difracción de rayos X. El aparato utilizado fue un Phillips X'Pert-PW-3719 con un monocromador de grafito, operando a 40kV y 30mA.

Los difractogramas de rayos X son característicos de cada material analizado, por lo que puede usarse para identificar la fase o fases presentes en la muestra por comparación con patrones de fases puras, que pueden estar almacenados en bases de datos o en archivos.

El fundamento de la difracción de rayos X es la siguiente: se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra sólida a analizar. Cuando el ángulo de incidencia sobre los planos reticulares de la muestra satisface la ecuación de Bragg, se produce la difracción de rayos X.

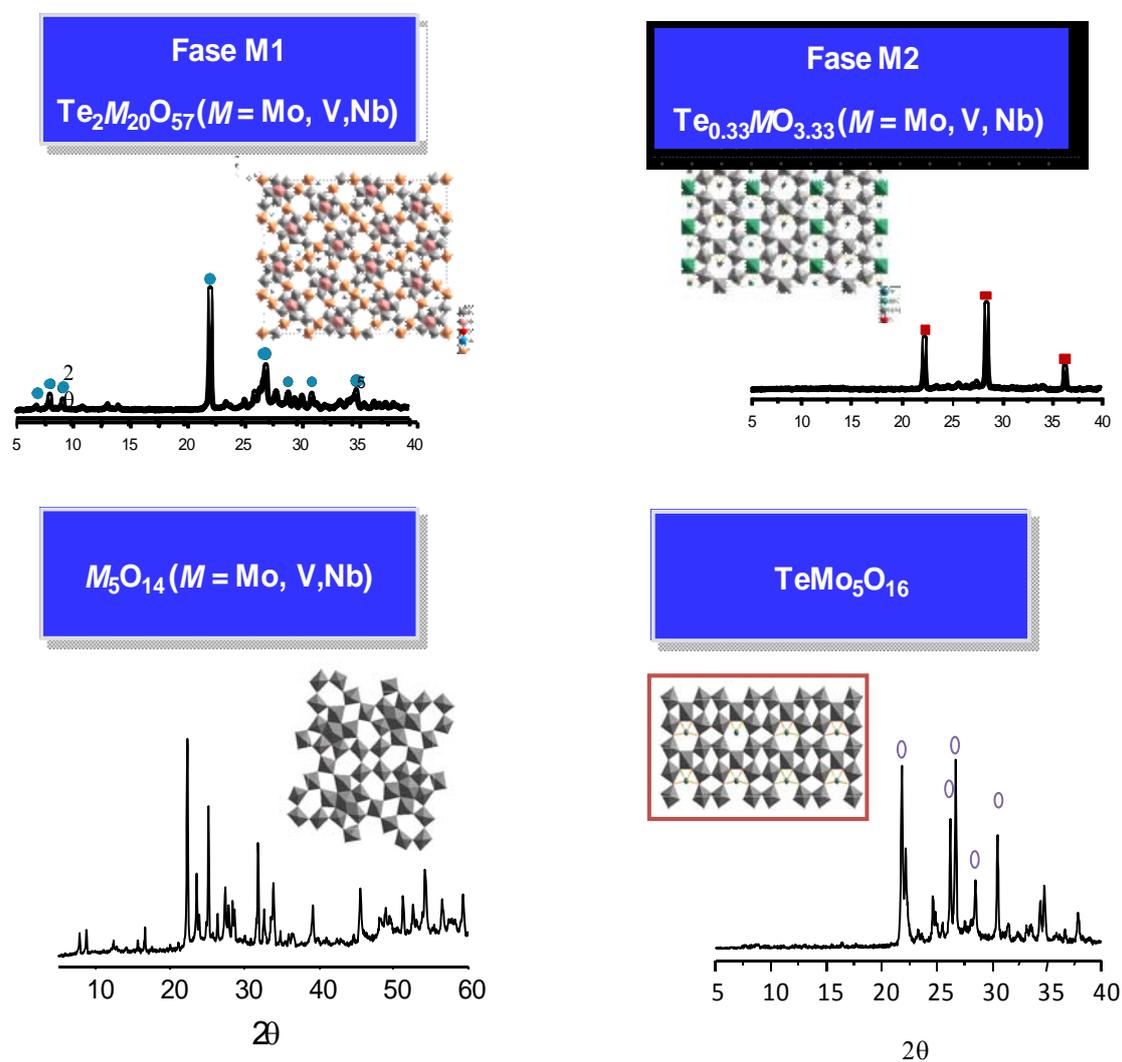
$$\text{Ecuación de Bragg: } n\lambda = 2d\sin\theta$$

En esta expresión,  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $d$  es la separación entre los planos del cristal y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X.

En los aparatos de DRX, se emiten electrones hacia un objetivo de cobre con el fin de crear los rayos X. Estos se dirigen hacia la muestra en polvo con un ángulo que va variando, siendo detectados después de la difracción por un detector. El difractograma resultante contiene picos que corresponden a un plano de átomos en la muestra, que satisface la ecuación de Bragg. Es conveniente que la muestra se encuentre

como polvo, pues de este modo se asegura que algunos cristales estén orientados cumpliéndose la ley de Bragg, produciéndose el fenómeno de difracción.

Para identificar las fases cristalinas presentes en los catalizadores estudiados nos hemos basado en los DRX de cuatro estructuras cristalinas:  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  ( $M=\text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ), denominada como fase M1 [41];  $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$  ( $M=\text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ), denominada como fase M2 [42];  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  [JCPDS: 88-0407]; y  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  [JCPDS: 12-0517]. La **Figura 2.1** muestra los DRX de dichas fases cristalinas puras.



**Fig. 2.1.** Difractogramas de rayos-x de las fases cristalinas más características en los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O:  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  (fase M1);  $\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$  (fase M2),  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  y de  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ .

### 2.2.2. Adsorción/desorción de N<sub>2</sub>

Las áreas superficiales de los catalizadores se determinaron mediante el método BET a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno. El aparato utilizado para ello fue un ASAP 2000 Micromeritics.

El método de la isoterma BET fue desarrollado por Brunauer, Emmer y Teller a finales de los años 30. En esta técnica, la fisisorción del nitrógeno sobre la superficie del catalizador se usa para calcular la superficie total del sólido.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

En esta expresión, V es el volumen de gas adsorbido a la presión P, V<sub>m</sub> es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa, P<sub>0</sub> es la presión de vapor saturado del gas y C es una constante que refleja la diferencia entre los calores de adsorción de la primera y la segunda monocapa adsorbida. V<sub>m</sub> se calcula a partir de la isoterma.

Una vez que se ha determinado el volumen de la monocapa, el área superficial de la muestra (A<sub>s</sub>) puede calcularse mediante la siguiente expresión, donde N<sub>a</sub> es el número de Avogadro y σ la superficie que ocupa una molécula de nitrógeno. El valor generalmente aceptado para σ es de 0,162nm<sup>2</sup>.

$$A_s = \left(\frac{V_m}{22414}\right)N_a\sigma$$

### 2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la química catalítica es muy importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico para obtener tal información fue la microscopía óptica. Sin embargo, la resolución de un microscopio está limitada por la longitud de onda que emplea al irradiar la muestra para su visualización. En el caso de un microscopio óptico, donde se emplea luz visible (400-700 nm), el límite de resolución está alrededor de 550nm aproximadamente. El desarrollo de la microscopía electrónica ofrece mejores oportunidades. El uso de haces de electrones acelerados permite obtener longitudes de onda menores con las que irradiar, reduciendo así los límites de resolución y aumentando la resolución máxima que se puede alcanzar teóricamente (0,1 nm).

Así, el uso de microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy, SEM) permite la observación y caracterización de materiales a una escala nano (nm) y micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). A partir de la obtención de micro-imágenes tridimensionales de las muestras se pueden estudiar las características morfológicas y topográficas de los sólidos microscópicos que componen la muestra.

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y, como consecuencia de ello, se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debido a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. La microscopía electrónica de barrido se fundamenta en las señales de los electrones retrodispersados y secundarios.

El número de electrones retrodispersados dependerá del tipo de núcleo con el que interaccionan, permitiendo así obtener información sobre la composición elemental del material, mediante imágenes en las que se combinan escalas de grises donde las zonas más claras corresponden a la presencia de elementos más pesados, y las zonas oscuras a elementos más ligeros.

Tanto los electrones incidentes como los retrodispersados pueden interactuar con los electrones que forman parte de los orbitales externos de los átomos de la muestra y expulsarlos, generando lo que se conoce como haces de electrones secundarios, que salen en todas direcciones y permiten obtener información sobre la morfología y la superficie de la muestra bajo estudio, ya que poseen una energía muy baja y solo pueden alcanzar la lente aquellos que estén próximos a la superficie del material.

La muestra ha de ser fijada y deshidratada antes de introducirla en la cámara de vacío de microscopio SEM. La muestra se prepara mediante una cinta adhesiva de doble cara sobre un porta-muestras de carbono donde se sitúa la muestra, de forma que se obtenga una película de sólido lo más fina posible donde las partículas están fijas y no se muevan cuando se hagan los barridos para obtener las imágenes en el microscopio. Antes de introducir la muestra en el microscopio se realiza un recubrimiento de oro, para la obtención de imágenes, o carbono, si se va a realizar además microanálisis.

### **2.3. Ensayos catalíticos en la oxidación parcial de propileno a ácido acrílico.**

Para el estudio de la oxidación parcial de propileno y propano sobre los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O, se ha empleado un sistema de reacción convencional, el cual se divide en tres partes: i) zona de alimentación, ii) zona de reacción; y iii) zona de análisis de reactantes y productos.

#### **2.3.1. Sistema de reacción.**

En la **Figura 2.2** se muestra un esquema del sistema de reacción empleado, mientras que en la **Figura 2.3** se muestra una fotografía de dicho sistema de reacción.

En la zona de reacción, y dentro del horno de calentamiento se encuentra el reactor. En nuestro caso, el reactor, de lecho fijo, es de cuarzo con una longitud de 330 mm y un diámetro interno de 10 mm (externo de 12 mm), que está equipado con un termopar coaxial con el fin de controlar el perfil de temperaturas a lo largo del reactor.

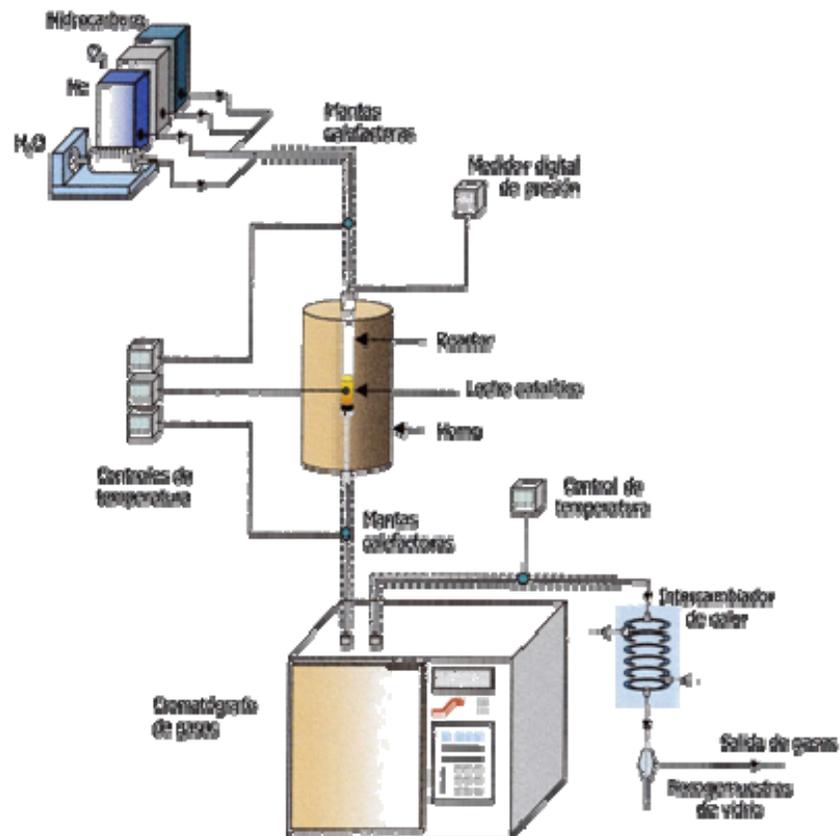


Figura 2.2 Sistema de reacción utilizado en el estudio catalítico.



Figura 2.3. Imagen real del sistema de reacción utilizado.

En el interior del reactor, se sitúa una placa porosa sobre la que se dispone el catalizador que permite el paso de los gases de la alimentación pero no el del catalizador. Al reactor lo recubre un horno que dispone de una resistencia que es la encargada de suministrar el calor para regular la temperatura a la que se van a llevar a cabo las reacciones. Previamente a su utilización, se llevó a cabo un estudio sobre la idoneidad de este horno para mantener constante la temperatura en su interior y a lo largo del reactor. El rango de temperaturas en el que se ha realizado la reacción es de 340°C a 400°C.

Los gases de reacción (helio, oxígeno y propano) provienen de balas a presión, mientras que el agua se suministra al sistema por medio de una bomba perfusora. Para poder alimentar el agua en fase gas, antes de llegar al reactor, se colocó un precalentador a 130°C. Una vez que los productos de reacción han salido del reactor y para evitar la condensación del agua y de otros compuestos con alta temperatura de ebullición, como el ácido acrílico (P. eb. 141°C), la conducción que llega hasta el cromatógrafo de gases se ha calentado a 180°C.

En todos los casos, los catalizadores se prensaron y tamizaron, de modo que el tamaño de partícula de los materiales finales se situara entre 0,25 y 0,60 mm, a fin de evitar problemas de difusión de gases y de sobrepresiones en las líneas.

### **2.3.2. Descripción del análisis de reactivos y productos**

El análisis de los reactivos sin reaccionar y de los productos se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). El aparato dispone de dos columnas cromatográficas para la separación de los reactivos y productos que aparecen en la reacción. Las columnas utilizadas son:

- Tamiz molecular 5A (3.0 m de largo y 1/8'' de diámetro externo), que separa el O<sub>2</sub> y el CO
- Porapak QS (3.0 m de largo y 1/8'' de diámetro externo), que separa los alcanos, las olefinas y los compuestos oxigenados.

En todo momento el gas portador que arrastra la muestra a través de las columnas, ha sido He y su caudal se ha mantenido constante en 40 mL/min. La temperatura del detector y del inyector se fijó en 250°C. Para una mejor separación de

los compuestos, se ha establecido una rampa de temperaturas en el horno del cromatógrafo de gases.

El fundamento de la separación en la cromatografía de gases es la diferente velocidad de difusión de los distintos compuestos orgánicos a través de la columna cromatográfica. Por ello, cada producto analizado sale de la/s columna/s en un tiempo determinado, que se denomina tiempo de retención. Este tiempo de retención es el que nos informa sobre los productos que contienen las muestras que se analizan. Una vez que el compuesto ha atravesado la columna, el TCD lo detecta y emite una señal que es proporcional a la cantidad del componente en la muestra. Esta señal la recoge un integrador que nos da un pico por cada producto. El área que está encerrada en dichos picos determina la cantidad de compuesto. Para relacionar la concentración de un componente con el área de un pico se necesita un factor de corrección, que se denomina factor de respuesta o factor de respuesta absoluto.

$$C_i = A_i/F_i$$

Donde,  $C_i$  es la concentración del compuesto  $i$ ;  $A_i$  es el área encerrada bajo el pico correspondiente al compuesto  $i$ ;  $F_i$  es el factor de respuesta del compuesto  $i$ .

Los factores de respuesta no son siempre los mismos, siendo diferentes para cada especie; por ello, se define el factor de respuesta absoluto de  $i$  respecto del componente  $j$  como el cociente entre el factor de respuesta absoluto de  $i$  y el factor de respuesta absoluto de  $j$ .

$$F_{ij} = F_i/F_j$$

Los factores de respuesta dependen también del detector utilizado, sin embargo, son prácticamente independientes del tipo y caudal del gas portador, de la temperatura, de la presión y de la concentración del producto.

### **2.3.3. Cálculo de conversiones, selectividades y rendimientos.**

En este estudio, la conversión, las selectividades y los rendimientos se refieren al propano o propileno. Para calcular estos términos a partir de un cromatograma, se utilizaron las siguientes expresiones:

Se define **conversión** de un compuesto j, como el número de moles del compuesto j reaccionado, por cada mol de dicho componentes presentes inicialmente.

$$X_j = \frac{\sum_{\text{productos}} A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}{A_j + \sum_{\text{productos}} A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}$$

Donde, j se refiere al reactivo; i denota producto de reacción;  $A_i$  es el área encerrada bajo el pico correspondiente al compuesto i;  $X_j$  es la conversión del reactivo j;  $\omega_i$  es el número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular de i.

Se define **selectividad** a un producto i respecto del reactivo j, como la proporción del reactivo j reaccionado, que se ha convertido en el producto i.

$$S_{ij} = \frac{A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}{\sum_{\text{productos}} A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}$$

Donde,  $S_{ij}$  es la selectividad al producto i respecto del reactivo j.

Se define **rendimiento** a un producto i respecto del reactivo j, como la proporción inicial del reactivo j, que se ha convertido en el producto i. Puede calcularse multiplicando la conversión del compuesto i por la selectividad al producto i respecto del reactivo j.

$$R_{ij} = \frac{A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}{A_j + \sum_{\text{productos}} A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}$$

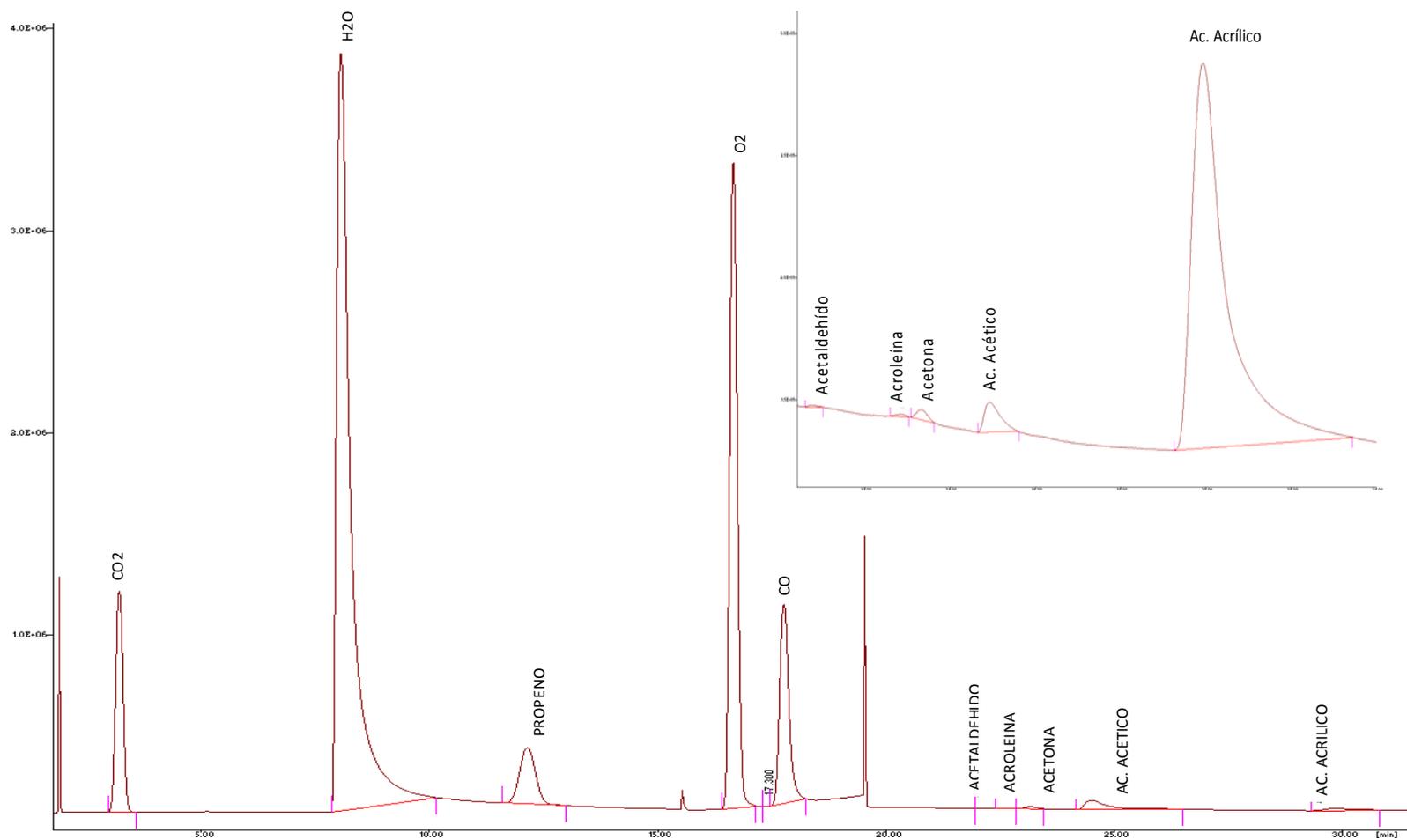
Donde,  $R_{ij}$  es el rendimiento al producto i respecto del reactivo j.

Otro concepto importante es el tiempo de contacto (W/F), que da una idea de cuánto tiempo tarda el alimento en atravesar el lecho catalítico. Aquí, se ha definido W/F como el cociente entre la masa del catalizador (en gramos) y el caudal molar del hidrocarburo en la mezcla reactante (en moles/h). En condiciones habituales de trabajo, la conversión de reactivo aumentará cuando lo haga el tiempo de contacto.

En la **Tabla 2.1** se muestran tanto el tiempo de respuesta como el factor cromatográfico de los principales reactivos y productos implicados en la reacción de oxidación catalítica de propileno a ácido acrílico.

**Tabla 2.1:** Tiempo de respuesta y factor cromatográfico de los principales reactivos y productos

<b>Compuesto</b>	<b>Tiempo Respuesta (min)</b>	<b>Factor Cromatográfico</b>
CO <sub>2</sub>	3,24	0,86
CO	17,7	0,36
Propileno	12,3	1,0
Acetaldehído	20,7	0,63
Acroleína	22,8	0,65
Acetona	23,3	0,86
A. Acético	25,0	0,70
A. Acrílico	29,9	0,35



**Figura 2.4:** Cromatograma de los productos de reacción de la oxidación parcial catalítica de propileno a ácido acrílico.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización de los catalizadores

En la **Tabla 3.1** se muestra, de forma comparativa, las condiciones de síntesis y las características de los catalizadores estudiados en la reacción de oxidación parcial de propileno a ácido acrílico. En todos los casos, los materiales se han sintetizado a reflujo, a partir de disoluciones acuosas de los diferentes precursores (tal y como se describe en el apartado 2.1).

**Tabla 3.1.** Condiciones de síntesis y características de los catalizadores estudiados, después de una activación térmica en N<sub>2</sub> a 600°C.

Catalizador	Condiciones de síntesis		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Estudio por DRX <sup>(1)</sup>	
	Temperatura (°C)	Tiempo (días)		Fase cristalina mayoritaria	Otras fases cristalinas
A1	80	2	0.6	TeMo <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	M <sub>5</sub> O <sub>14</sub>
A2	80	4	1.4	TeMo <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	M <sub>5</sub> O <sub>14</sub>
B0	100	1	0.8	M1	M2
B1	100	2	2.5	M1	M2
B2	100	4	4.3	M1	M2
C0	110	1	2.0	M1	M2
C1	110	2	3.7	M1	M2
C2	110	4	4.6	M1	M2

(1) Fases cristalinas detectadas en los materiales tratados térmicamente a 600°C.

Con el fin de poder entender el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados, se ha llevado a cabo un estudio de caracterización de los catalizadores, en especial por difracción de rayos-X, de esta manera podemos determinar la naturaleza de las fases cristalinas que están presentes en los materiales antes y después del proceso de activación térmica.

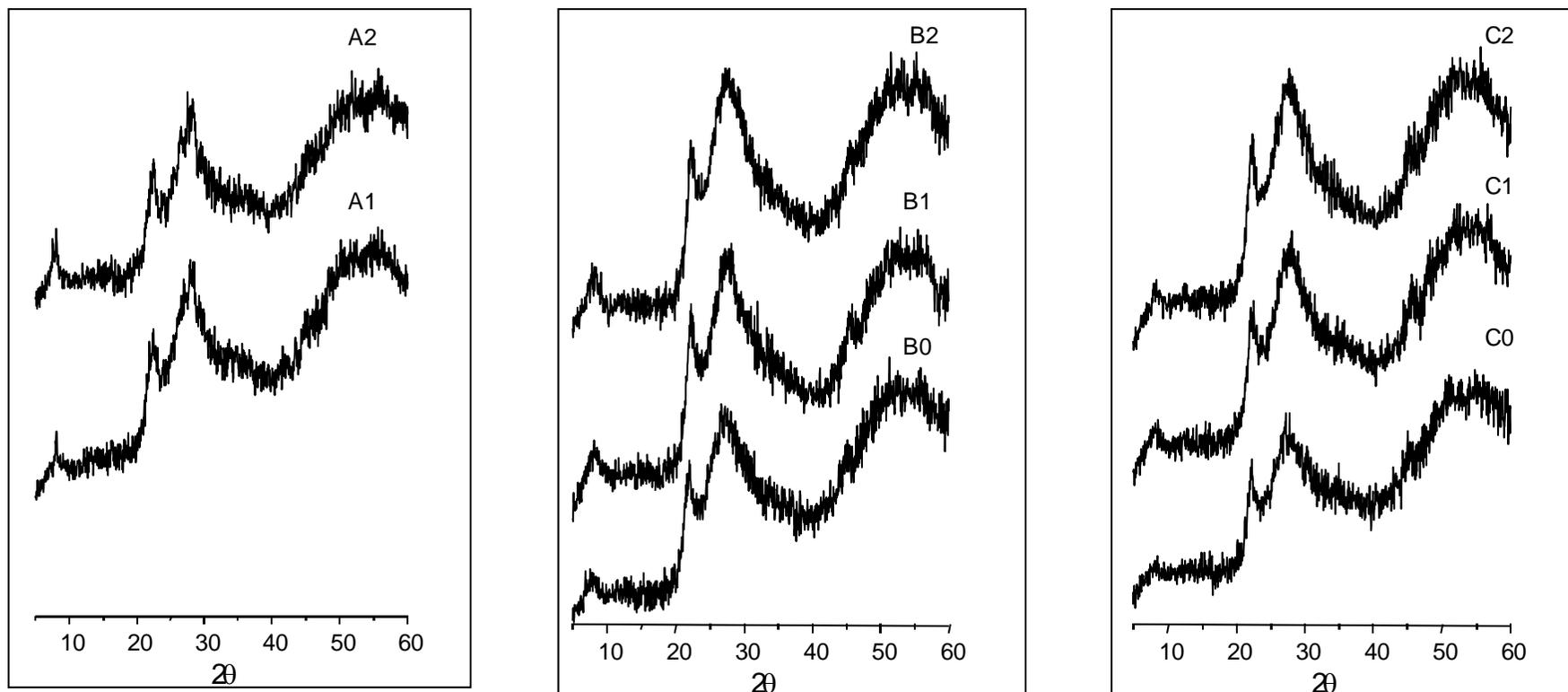
En la **Figura 3.1** se muestran los difractogramas de rayos-X de los materiales frescos (es decir, antes de ser sometidos a activación térmica). En general, se observan materiales amorfos con la presencia de un pico característico a  $2\theta = 22^\circ$ , así como otros dos picos de difracción a  $2\theta = 10^\circ$  y a  $27^\circ$  (este último mostrando un pico ancho).

El pico de difracción a  $2\theta = 22^\circ$  corresponde a la distancia interplanar observada en los bronce de molibdeno (a lo largo del eje c). Esto sugiere que existe un cierto ordenamiento de los átomos en capas con una distancia interplanar de, aproximadamente,  $4\text{Å}$ . En efecto, este tipo de materiales pueden formar agujas a lo largo del eje c, cuyas características dependen de la composición y/o el método de preparación.

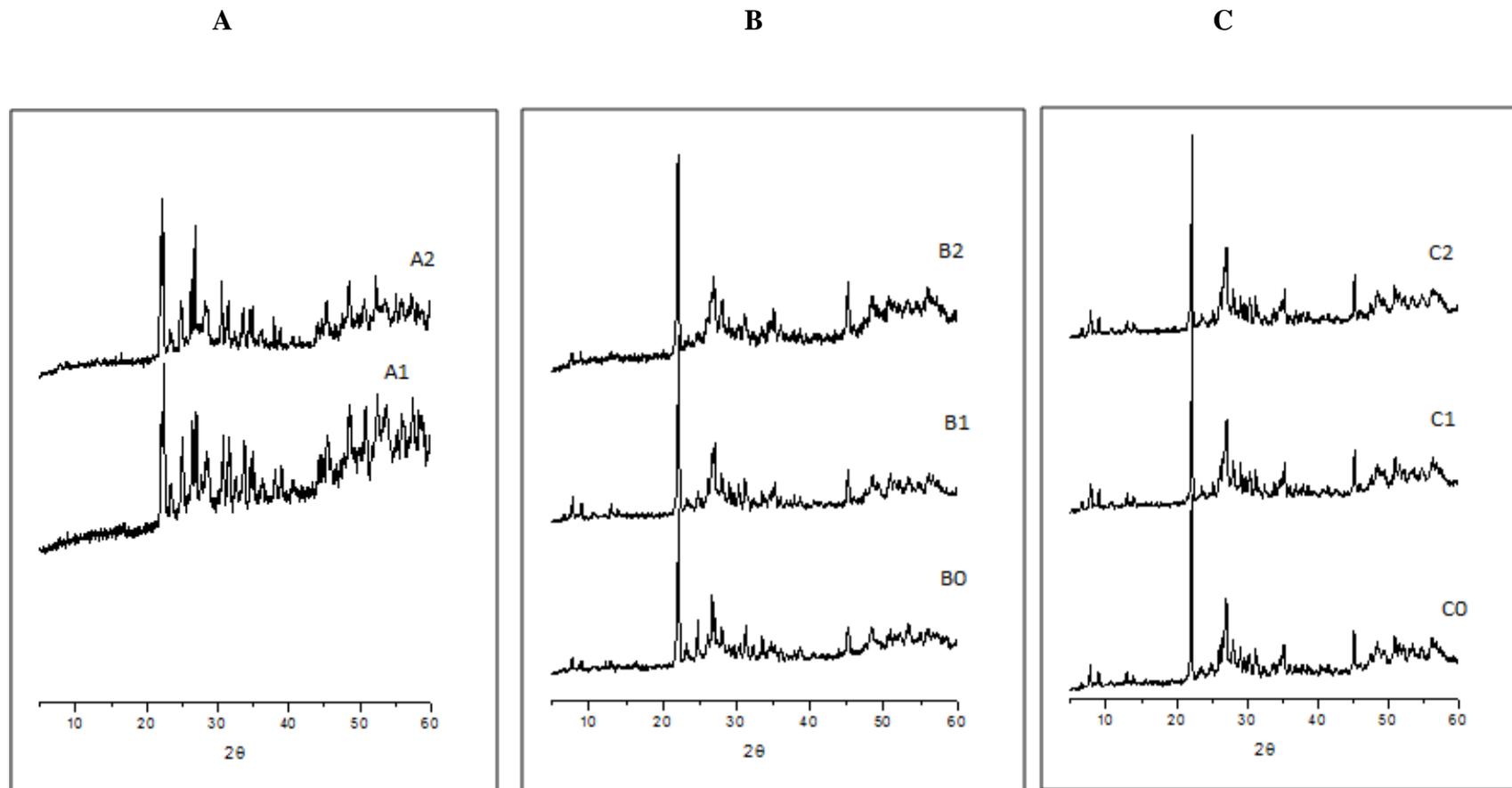
La asignación de los otros dos picos de difracción (a  $2\theta = 10^\circ$  y a  $27^\circ$ ) es todavía incierta. Se ha sugerido que el pico a  $2\theta = 10^\circ$  podría estar relacionada con la presencia de entidades con estructuras próximas a heteropoliácidos u heteropolyoxometalatos [43] mientras que el pico de difracción a  $2\theta = 27^\circ$  sugiere que los cristales podrían tener un ordenamiento bajo en la disposición de los átomos en las direcciones a y b [44].

En la **Figura 3.2** se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores activados térmicamente a  $600^\circ\text{C}$ , mientras que en la **Tabla 3.1** se resumen las condiciones de síntesis, y las fases cristalinas de los materiales tratados térmicamente.

En el caso de los materiales preparados a baja temperatura de síntesis ( $T = 80^\circ\text{C}$ ), e independientemente del tiempo de síntesis, se observa la presencia de picos a  $2\theta = 7,6; 8,6; 12,3; 16,4; 22,2; 23,4; 24,9$  los cuales están relacionados con la presencia de una fase cristalina tipo  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  (que denominaremos como  $M_5\text{O}_{14}$ , y en las que no se descarta la sustitución parcial de Mo por V y/o Nb). Por otro lado, la presencia de picos de difracción a  $2\theta = 21,7; 24,6; 26,2; 26,7; 30,5$  están relacionados con la presencia de la fase  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  [45].



**Figura 3.1.** Difractogramas de rayos X de los materiales MoVTenbO sintetizados por el método de reflujo.



**Figura 3.2:** Difractograma de rayos X de los catalizadores de MoVTeNbO activados térmicamente a 600°C en nitrógeno que han sido preparados por el método de reflujo a una temperatura 80 ° (A), 100°C (B) y 110°C (C)

Al aumentar la temperatura de síntesis a 100°C, se producen cambios muy significativos en los difractogramas de rayos X de los materiales tratados térmicamente a 600°C (**Fig. 3.2-B**). Así, se observa la aparición de nuevos picos de difracción a  $2\theta = 6,7; 7,8; 8,9; 22,1; 27,1; 29,3; 30,5; 35,03^\circ$ . La presencia de estos picos sugiere la formación de la fase M1, bronce ortorrómbico del tipo  $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ ) [46].

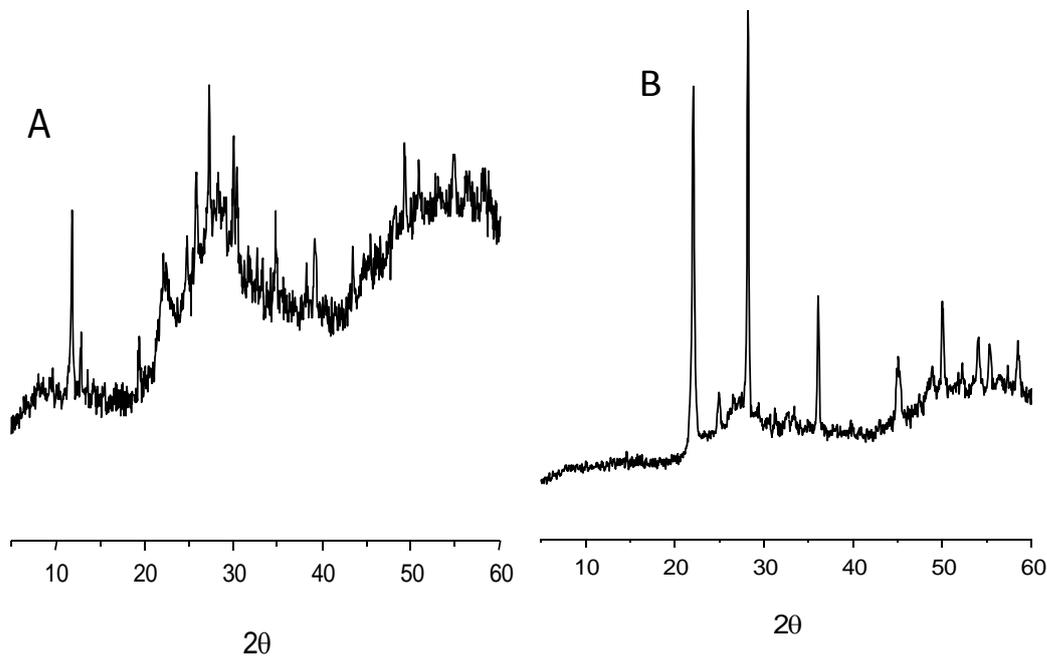
Por otra parte, aumentando la temperatura de síntesis a 110°C (**Fig. 3.2-C**), se observa un aumento de las intensidades de los picos de difracción asociados a la fase M1, en especial para los materiales preparados a tiempos de síntesis mayores. Por tanto, parecería que el aumento de temperatura, pero también del tiempo de síntesis, favorecería un aumento de la cristalinidad de esta fase cristalina M1.

Sin embargo, tanto en los materiales preparados a 100°C como en los materiales preparados a 110°C no se puede descartar la presencia minoritaria de cristales de la fase M2, caracterizados por la aparición de picos de difracción a  $2\theta = 22,1; 28,2; 36,2; 45; 50$  [47].

Por otro lado, se ha preparado un catalizador a reflujo durante cuatro días a una temperatura de 110°C pero con menor contenido de niobio en el gel de síntesis al empelado en el resto de catalizadores. En la **figura 3.3** se muestra el difractograma de rayos X de dicho catalizador, denominado como AMR-204, fresco (**Fig. 3.3-A**) o activado térmicamente a 600°C en  $\text{N}_2$  (**Fig. 3.3-B**).

En el catalizador fresco se observa la presencia de un pico característico a  $2\theta = 22^\circ$ , además de este se observan múltiples picos pero este material es mayoritariamente amorfo. En realidad no se observan cambios sustanciales respecto a los otros materiales presentados anteriormente.

En el catalizador activado térmicamente a 600°C se observa claramente la presencia de picos de difracción característicos  $2\theta = 22,1; 28,2; 36,2$ . Esto sugiere la formación mayoritaria de la fase M2, bronce hexagonal del tipo  $\text{Te}_{0,33}\text{Mo}_{3,33}$ . Sin embargo, no se puede excluir la presencia de trazas de la fase  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ .

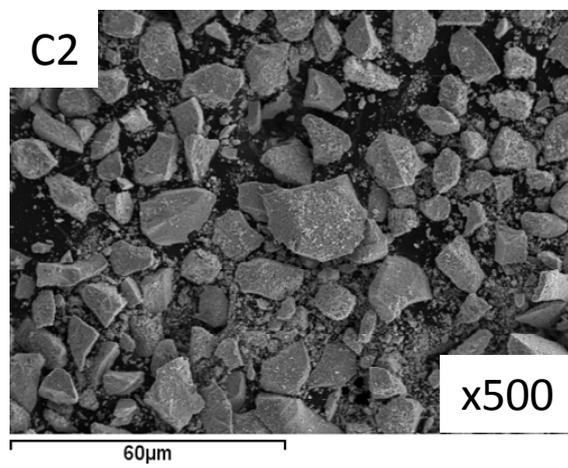
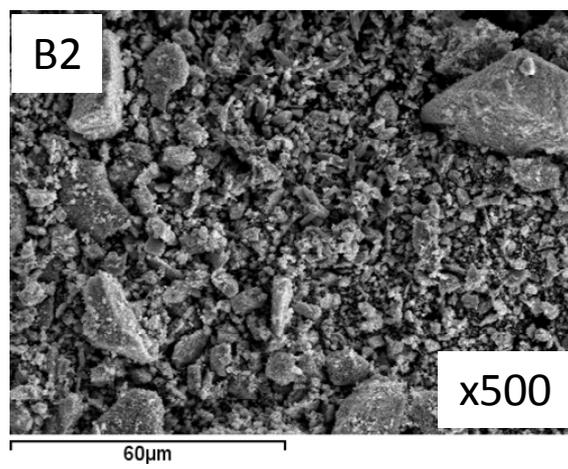
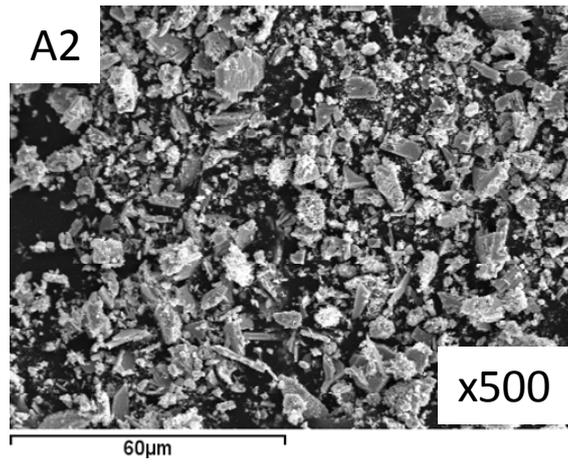


**Figura 3.3:** Difractograma de rayos X del catalizador AMR-204: (A) fresco, y (B) activado térmicamente a 600°C en N<sub>2</sub>. El difractograma de rayos X de la muestra activada térmicamente a 600°C, sugiere la presencia de la fase M2 y, de forma muy minoritaria, de la fase TeMo<sub>5</sub>O<sub>16</sub>.

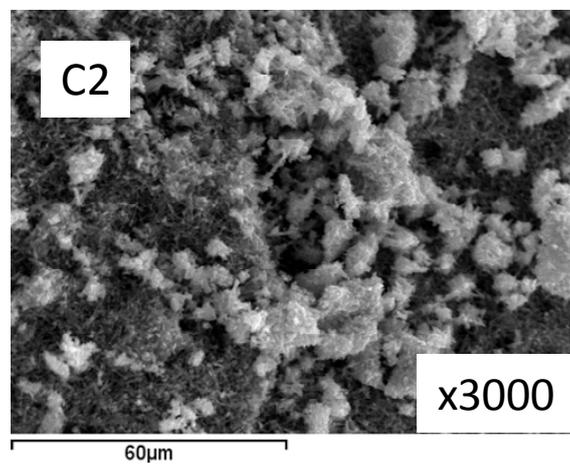
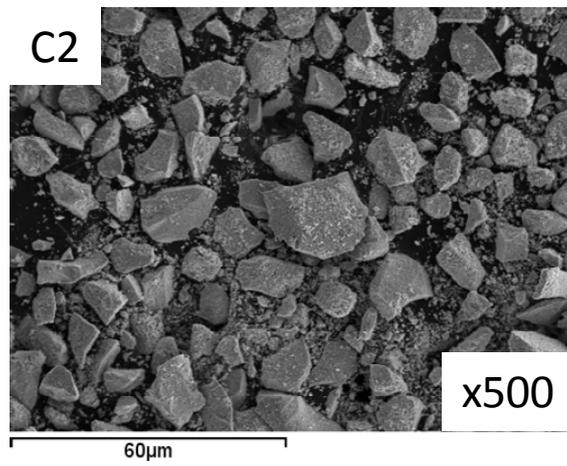
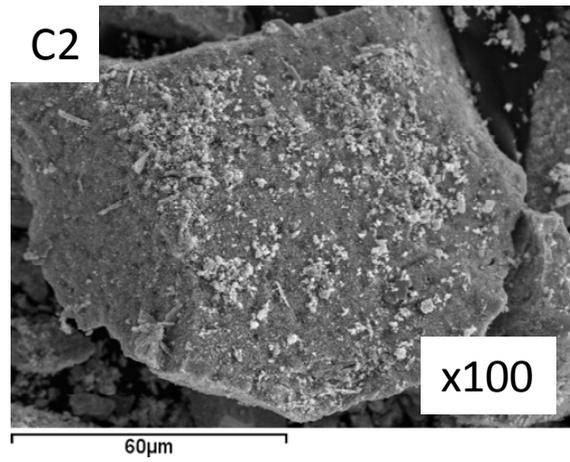
Por otra parte, y para conocer la morfología de estos materiales, se ha llevado a cabo un estudio de los catalizadores mediante microscopía electrónica de barrido. En la **Figura 3.4** se muestran las imágenes (SEM) de tres de los catalizadores sintetizados (**A2**, **B2** y **C2**).

Si se comparan las imágenes SEM de los tres catalizadores a una misma resolución ( $\times 500$ ), se observa que el tamaño de cristal está más definido en el catalizador C2. Así mismo, se observa que este catalizador presenta un mayor número de cristales más pequeños.

Estas diferencias se han podido corroborar con los resultados de adsorción de N<sub>2</sub>. En efecto, los resultados de área superficial de estos materiales (**Tabla 3.1**) muestran que el área aumenta con el incremento del tiempo de síntesis, pero, especialmente, con el aumento de la temperatura de síntesis.



**Figura 3.4:** Imágenes SEM de los catalizadores A2, B2 y C2.



**Figura 3.4 (cont.):** Imágenes SEM de los catalizadores A2, B2 y C2.

## 3.2 Estudio de las propiedades catalíticas

### 3.2.1. Consideraciones previas

En primer lugar, se ha estudiado, de forma comparativa, la variación de las propiedades catalíticas para la oxidación parcial de propileno de los catalizadores de MoVTaNbO, sintetizados a diferentes temperaturas (80, 100 o 110°C) y/o diferentes tiempos de síntesis, con el fin de determinar la influencia de ambos parámetros de síntesis (temperatura y tiempo) en actividad catalítica y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción.

Para ello, se ha llevado a cabo, en primer lugar, un estudio de la variación de la conversión de propileno y de la selectividad a los diferentes productos de reacción con la temperatura de reacción. En la **tabla 3.2** se muestran las diferentes condiciones de reacción:

**Tabla 3.2:** Diferentes condiciones de reacción en función del hidrocarburo empleado: propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) o propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

Masa catalizador (g)	Flujo total (mL/min)	W/F (h <sup>-1</sup> )	Relación molar
0.150 + 0.850g CSi	50	75	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> /He/H <sub>2</sub> O
			1.7/6.8/76.5/15
1	50	203	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> /He/H <sub>2</sub> O
			4/8/58/30
2	50	407	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> /He/H <sub>2</sub> O
			4/8/58/30

En un segundo grupo de experimentos, y con el fin de determinar el esquema de reacción, se ha estudiado la variación de la selectividad a los diferentes productos de reacción con la conversión de propileno. Por último se estudiará, de forma comparativa, el comportamiento catalítico de todos los catalizadores para la oxidación de propileno y propano (estos últimos datos catalíticos obtenidos anteriormente en el grupo).

En la **tabla 3.3** se muestran de forma comparativa, los resultados catalíticos para la oxidación parcial de propileno de catalizadores sintetizados a 80 °C, 100°C y 110°C.

**Tabla 3.3:** Propiedades catalíticas para la oxidación de propileno sobre catalizadores Mo-V-Te-Nb-O sintetizados a reflujo.

Nombre	Condiciones de Síntesis		Conversión (%)	Selectividad (%)				
	Temp. (°C)	Tiempo(días)		Acroleína	Ac. acrílico	Acetona	Ac. acético	COx
<b>A1</b>	80	2	2,6	77,9	7,9	0,6	t	13,6
<b>A2</b>	80	4	5,0	21,3	65,5	2,3	t	10,9
<b>B0</b>	100	1	7,4	8,5	79,9	3,4	t	8,3
<b>B1</b>	100	2	23,5	1,7	85,1	2,6	0,8	9,8
<b>B2</b>	100	4	19,8	3,1	83,8	2,1	0,4	10,7
<b>C0</b>	110	1	18,3	2,3	87,1	2,6	0,6	7,5
<b>C1</b>	110	2	20,2	2,4	82,2	3,3	1,6	10,6
<b>C2</b>	110	4	48,2	0,6	87,0	1,4	1,4	9,60

### 3.2.2. Estudio de las propiedades catalíticas de materiales sintetizados a 80°C

En la **figura 3.5** se muestran los resultados catalíticos más representativos en el rango de temperaturas de reacción de 250 a 400°C para catalizadores preparados a una temperatura de síntesis de 80°C (catalizadores **A1** y **A2**).

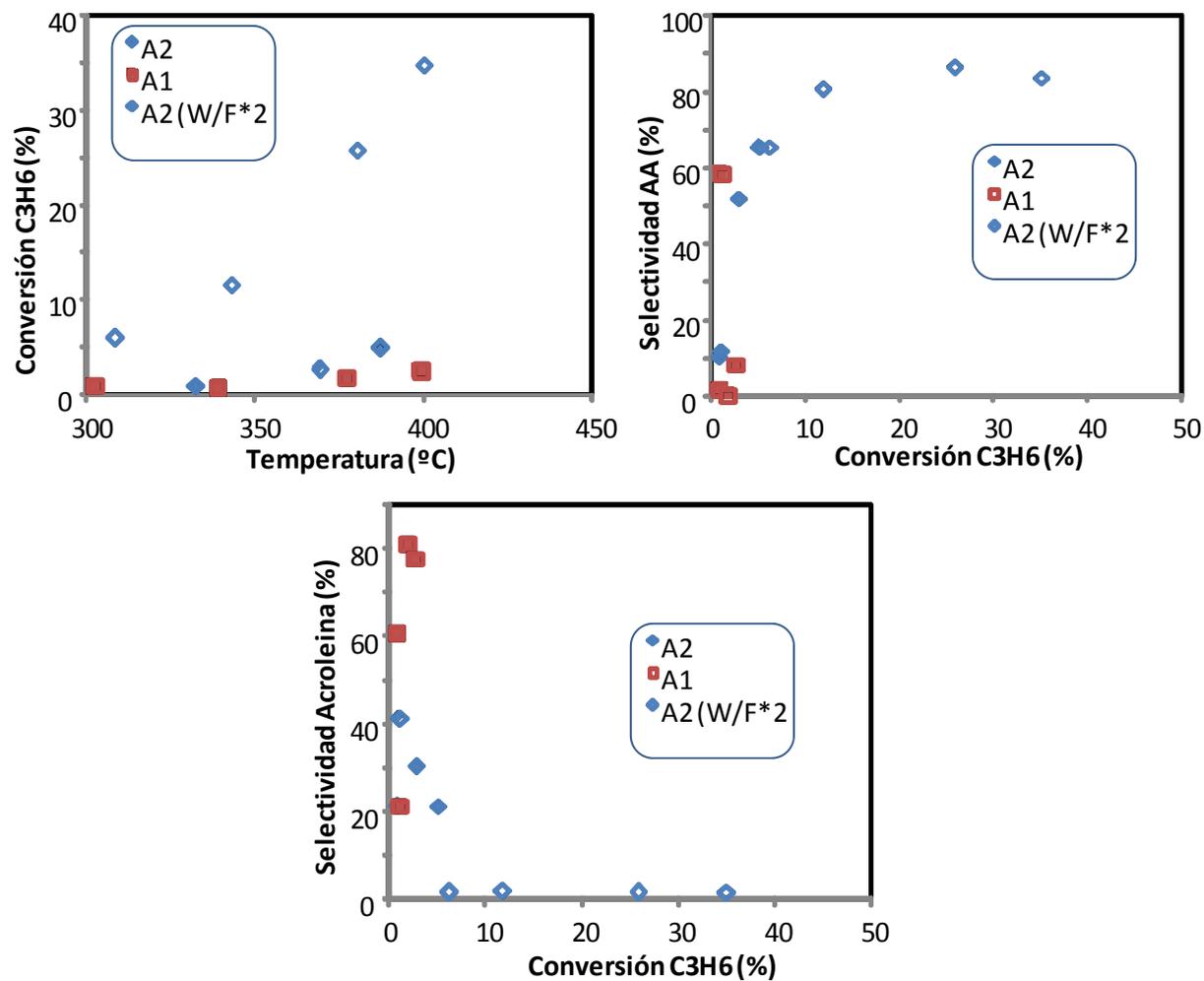
En todos los casos, la conversión de propileno aumenta con el incremento de la temperatura de reacción. Pero, además se observa que la conversión de propileno alcanzada para el catalizador preparado a 4 días de síntesis fue superior a la observada para el catalizador preparado en 2 días.

En el caso del catalizador preparado a 80°C y un tiempo de síntesis de 2 días, y en las condiciones de reacción indicadas en la **Figura 3.5** los productos mayoritarios de reacción fueron: acroleína y COx. Pero, en menor medida, también se observó la presencia de ácido acrílico, acetona o ácido acético, como productos minoritarios.

Sin embargo, en el caso del catalizador preparado a 80°C y un tiempo de síntesis de 4 días, los productos mayoritarios de reacción fueron: ácido acrílico y COx. Y, en menor medida, también se observó la presencia de acroleína, acetona o ácido acético, como productos minoritarios.

Las diferencias de selectividad a acroleína y ácido acrílico se podían deber a los valores diferentes de conversión de propileno alcanzados en ambos casos. Esto sugeriría que en estos materiales, la acroleína se forma inicialmente del propileno, y ésta se oxida a ácido acrílico a mayores conversiones.

Con el fin de confirmar esta hipótesis, se ha estudiado en el catalizador preparado a 80°C y un tiempo de síntesis de 4 días a un tiempo de contacto mayor (**A2**, W/F\*2). En la **Figura 3.5** se muestran de forma comparativa estos resultados. La selectividad a ácido acrílico en este caso es mayor que la selectividad que muestra el mismo catalizador (**A2**) a un menor tiempo de contacto.



**Figura 3.5.** Variación de la conversión de propileno y la selectividad a los principales productos de reacción (acroleína, ácido acrílico COx) con la temperatura de reacción para catalizadores sintetizados a 80°C.

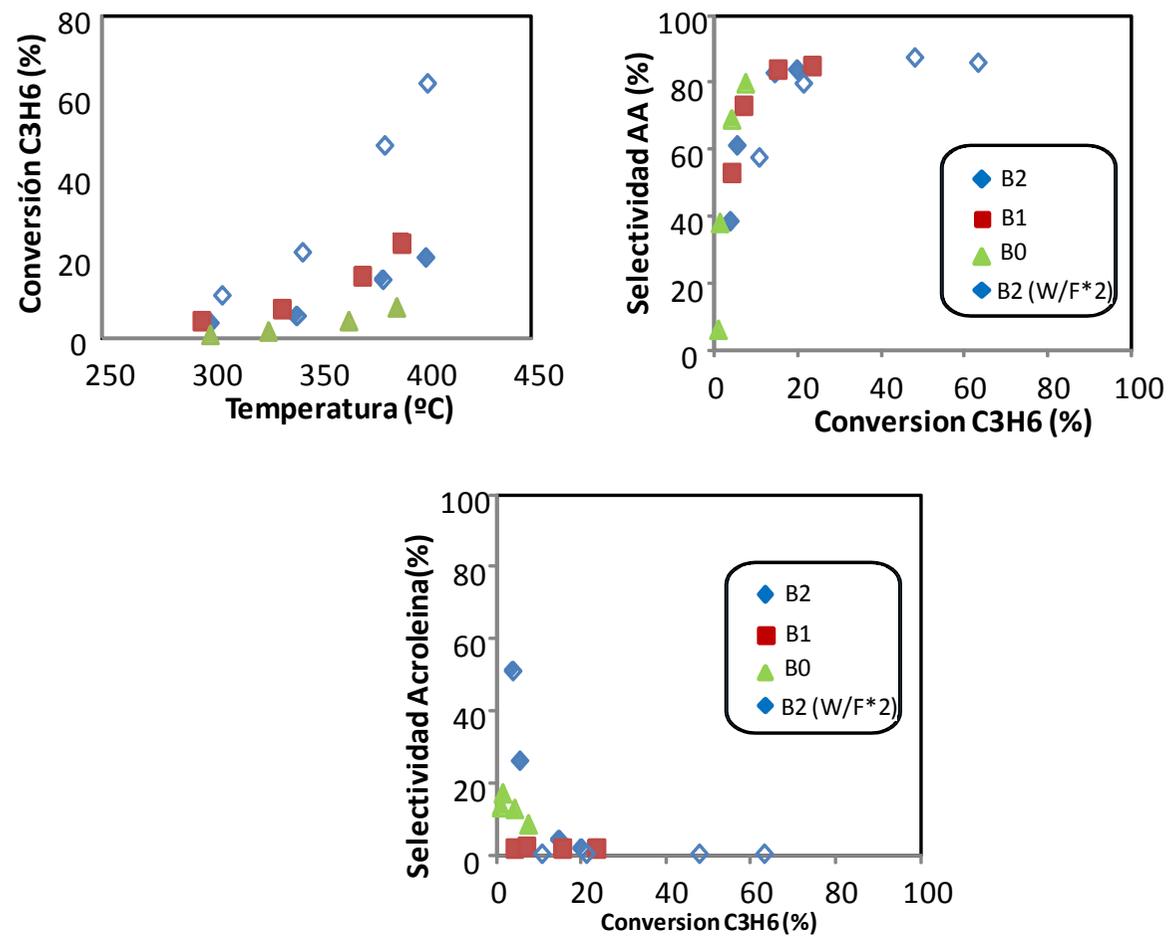
### 3.2.3. Estudio de las propiedades catalíticas de materiales sintetizados a 100 y 110°C

A continuación se muestran los resultados catalíticos obtenidos en el rango de temperaturas de reacción de 250 a 400°C para catalizadores preparados a una temperatura de síntesis de 100°C (**Figura 3.6**) y 110°C (**Figura 3.7**).

En todos los casos la conversión de propileno aumenta al incrementar la temperatura de reacción. Sin embargo, se observan diferencias significativas de la conversión de propileno respecto a la temperatura y/o tiempo de síntesis del catalizador. Así, la conversión de propileno aumenta con el tiempo de síntesis y en todos los casos, los catalizadores preparados en 4 días de síntesis mostraron conversiones de propileno superiores a las observadas para los catalizadores preparados en 2 días.

En general se observa que la conversión de propileno aumenta con el incremento de la temperatura de reacción. Además se observa que con los catalizadores sintetizados a mayor temperatura, se consiguen valores de conversión de propileno más elevados (los catalizadores sintetizados a 110°C son por tanto los que muestran mayor actividad catalítica)

En el caso de los catalizadores sintetizados a una temperatura de 110°C se observa que la formación de ácido acrílico se favorece al aumentar la conversión de propileno, lo que está de acuerdo con que el ácido acrílico es un producto secundario. De entre estos catalizadores, el catalizador C2 (sintetizado a 110°C y en un tiempo de 4 días) presenta la mayor selectividad a ácido acrílico. Sin embargo, para ver la evolución de la selectividad a ácido acrílico a mayores conversiones de propileno, se hizo también un estudio aumentando el tiempo de contacto (a  $W/F=150$ ).

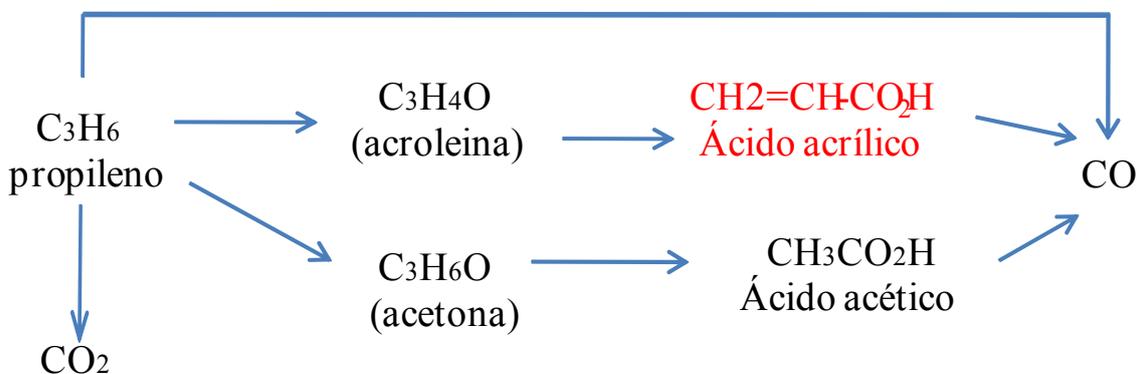


**Figura 3.6.** Variación de la conversión de propileno y la selectividad a los principales productos de reacción (acroleína, ácido acrílico COx) con la temperatura de reacción para catalizadores sintetizados a 100°C.

En la **Figura 3.7** se muestra también la variación de la selectividad a ácido acético con la conversión de propileno para el catalizador **C2**. En este caso, la selectividad a ácido acético toma unos valores de entre 20 y 60% a conversiones de propileno bajas. Pero, a medida que aumenta la conversión de propileno, la selectividad a ácido acético disminuye, y llega a ser 0% para conversiones de propileno mayores al 30%. Por tanto el ácido acético es un producto primario e inestable.

En el caso de la formación de acroleína, se observan valores de selectividad muy bajos, lo que sugiere que este producto es rápidamente transformado en ácido acrílico. Por último, en el caso de la formación de CO<sub>2</sub> y de CO, la selectividad a ambos aumenta con el incremento de la conversión de propileno, sugiriendo que ambos son productos secundarios.

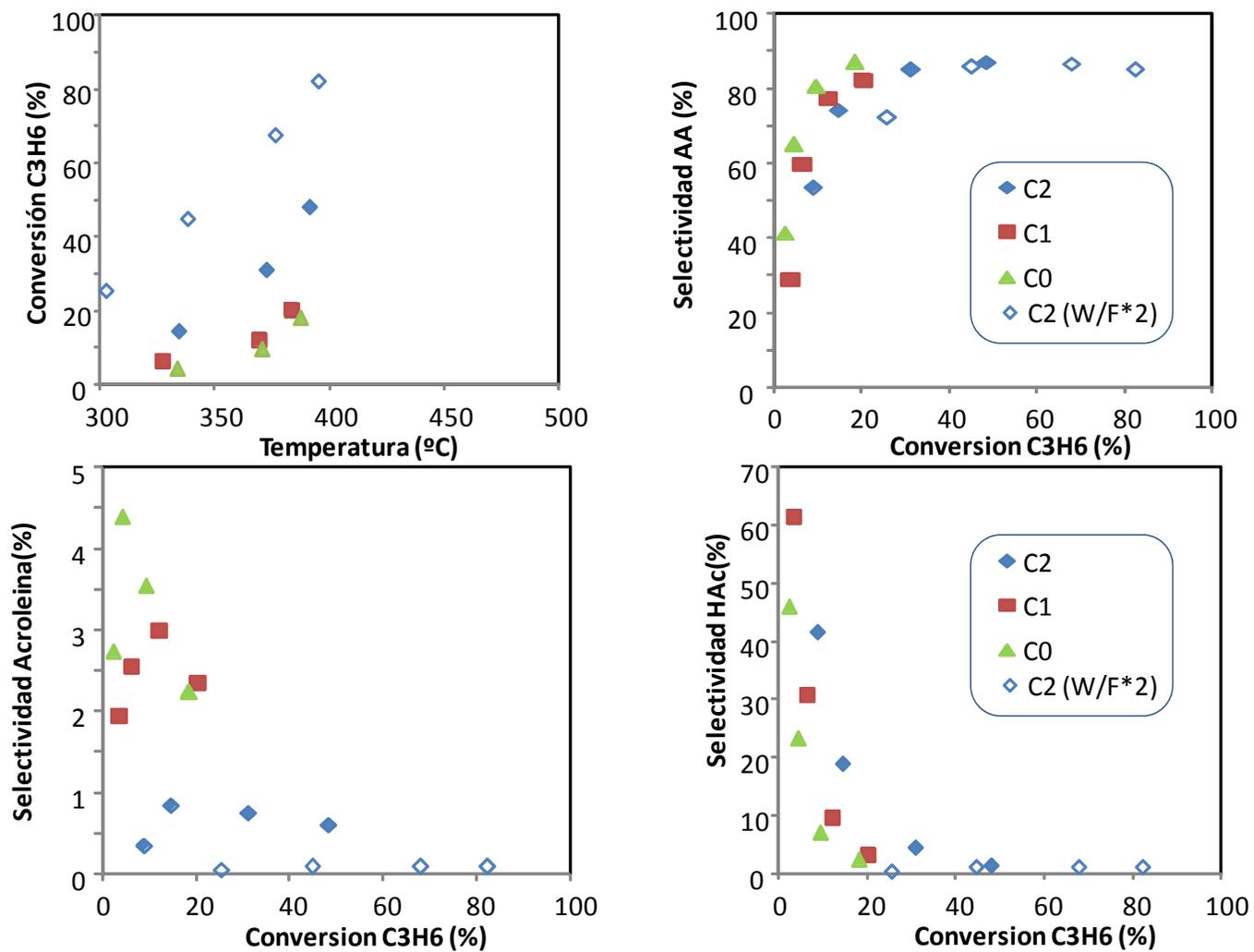
De acuerdo con estos resultados se puede proponer el siguiente esquema de reacción (**Figura 3.8**), cuyas constantes de velocidad van a depender de las características del catalizador lo que hace que se observen valores de selectividad diferentes dependiendo de las condiciones de síntesis (y por tanto de las fases cristalinas de los catalizadores)



**Figura 3.8:** Esquema de reacción propuesto para la oxidación catalítica de propileno

En el caso de los catalizadores sintetizados a una temperatura de 80°C y 100°C se observa el mismo comportamiento que en los catalizadores sintetizados a 110°C. La formación de ácido acrílico se ve favorecida al aumentar la conversión de propileno. En este caso, los catalizadores que presentan más actividad también son los que han sido sintetizados con un mayor tiempo. El catalizador más activo de todos los probados para una temperatura de síntesis de 80°C es el **A2** y para una temperatura de síntesis de 100°C es el **B2**.

De acuerdo con esos resultados, la selectividad a COx parece disminuir inicialmente con la conversión de propileno. Sin embargo, a conversiones mayores del 10%, la selectividad a COx aumenta con la conversión. Estos resultados sugieren dos fenómenos diferentes, como consecuencia de que los resultados se han obtenido a diferentes temperaturas de reacción: i) a baja conversión de propileno, en el que la energía de activación del proceso de combustión es inferior al de la oxidación parcial; ii) a mayores conversiones de propileno, en el que se incluyen tanto el proceso de formación directa como el proceso de combustión de ácido acrílico u otros productos de oxidación parcial.

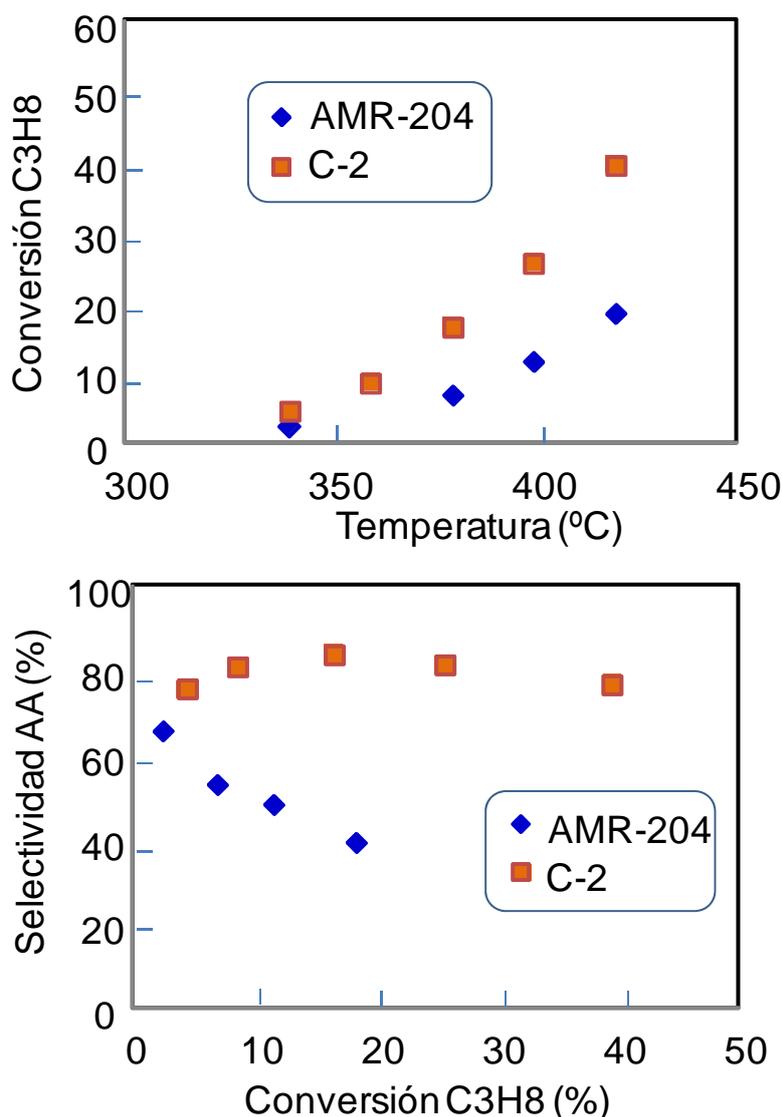


**Figura 3.7** Variación de la conversión de propileno y la selectividad a los principales productos de reacción (acroleína, ácido acrílico COx) con la temperatura de reacción para catalizadores sintetizados a 110°C.

### 3.2.4 Estudio de las propiedades catalíticas de un catalizador presentando la fase M2.

#### Comparación actividad catalítica catalizador AMR 204 con el catalizador C2

Se ha estudiado de forma comparativa la actividad catalítica entre el catalizador C2, el cual presenta fases M1 y M2 y el catalizador AMR-204 que presenta fase M2. En primer lugar se analiza como varía la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propileno. También se estudia como varía la conversión de propileno con el incremento de la temperatura (**Figura 3.9**).

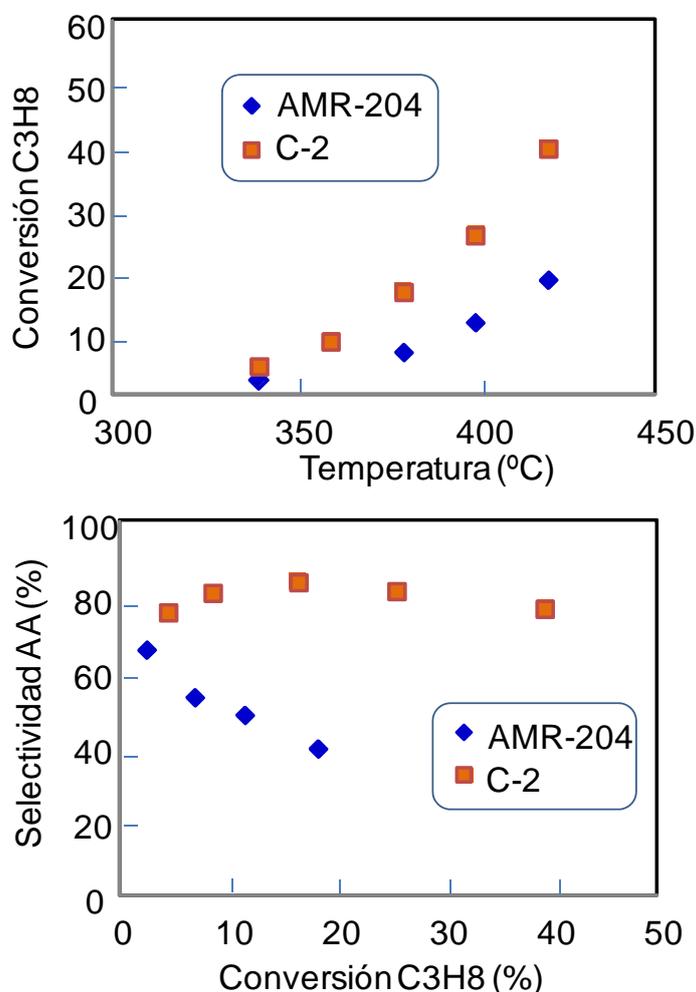


**Figura 3.9.** Selectividad a Ácido acrílico frente conversión de propileno (A). Variación de la conversión de propileno con el incremento de temperatura (B).

A partir de estos resultados podemos concluir que tanto los catalizadores que presentan la fase M1 como aquellos que presentan la fase M2 pueden ser activos y selectivos para la oxidación parcial de propileno a ácido acrílico.

Un hecho a resaltar es que, los catalizadores con fase M2 sin Nb (Mo-V-Te), han resultado ser no selectivos a ácido acrílico (sólo se observó la formación de acroleína como producto de oxidación parcial [48]). Por tanto, la presencia de Nb en la fase M2 parece ser clave para la optimización en la transformación de propileno en ácido acrílico.

En segundo lugar se hizo el mismo análisis con los mismos catalizadores C2 y AMR-204, para la oxidación catalítica de propano. (Figura 3.10)



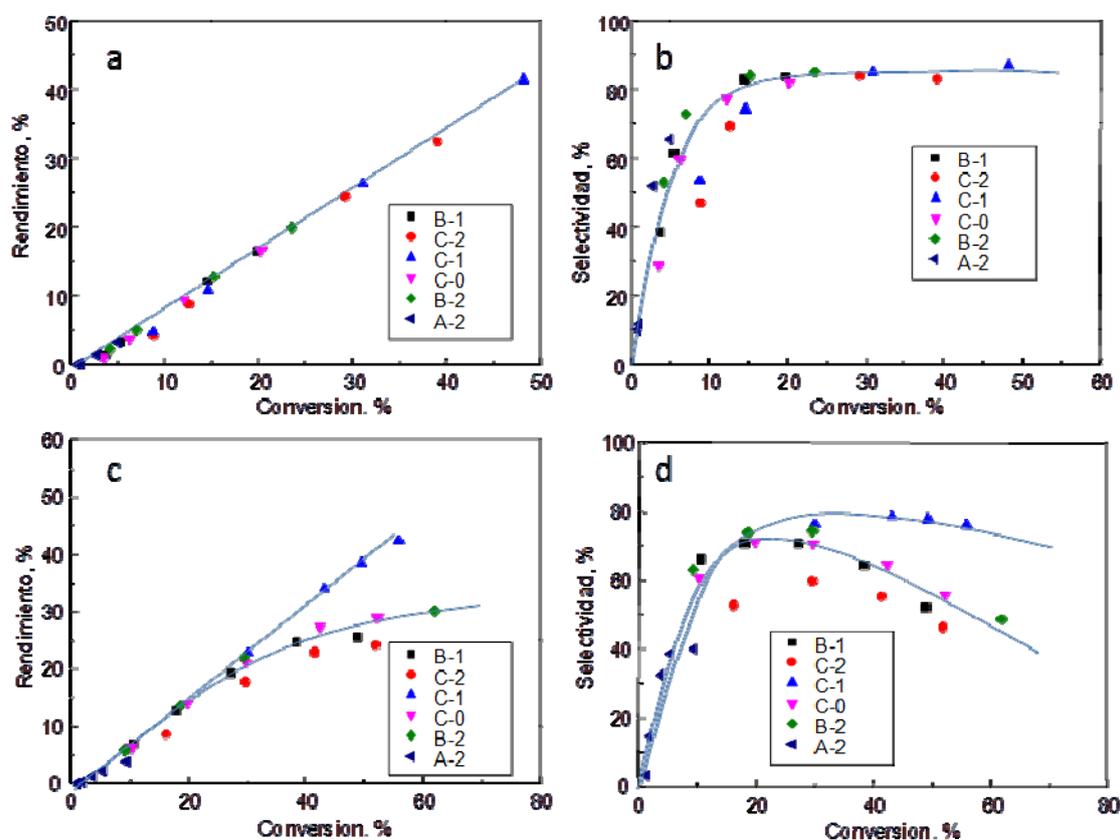
**Figura 3.10** Variación de la conversión de propano con el incremento de temperatura y variación de la selectividad a Ácido acrílico con la conversión de propano para los catalizadores C-2 y AMR-204.

En este caso, el catalizador que contiene fase M1 y M2 (AMR-061) es activo y selectivo para la oxidación de propano a ácido acrílico. En cambio el catalizador AMR-204, que solo presenta fase M2 es prácticamente inactivo para la oxidación de propano.

### 3.3 Estudio comparativo de los catalizadores en la oxidación de propano y propileno.

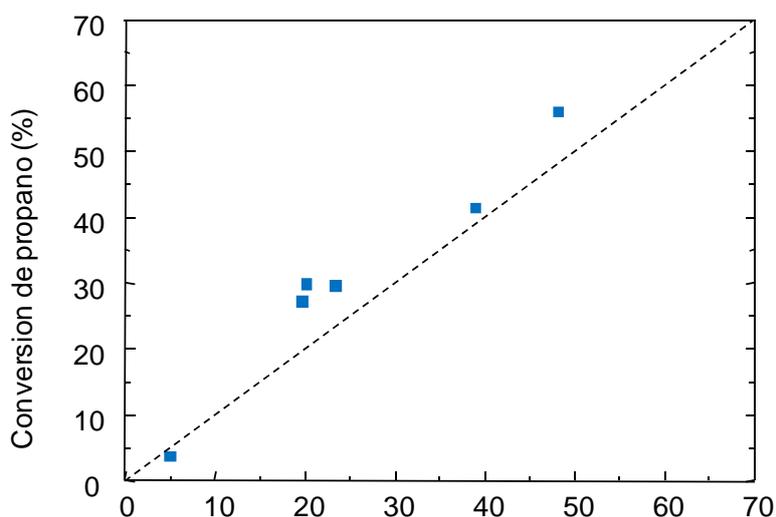
Con el fin de conocer la posible relación de la naturaleza de las fases cristalinas en el comportamiento catalítico de estos catalizadores tanto en la reacción de oxidación de propano como en la reacción de oxidación de propileno se ha llevado a cabo un estudio comparativo de ambas reacciones.

Los catalizadores que se han tenido en cuenta para este estudio son: **A2, B1, B2, C1, C2, C3**. En la Figura 3.11 se muestra la variación del rendimiento a ácido acrílico (**Fig. 3.11-a y c**) y de la selectividad a ácido acrílico (**Fig. 3.11-b y d**) con la conversión de propileno (**Fig. 3.11-a y b**) y de propano (**Fig. 3.11-c y d**).



**Fig. 3.11.** Variación del rendimiento a ácido acrílico (**Fig. 3.11-a y c**) y de la selectividad a ácido acrílico (**Fig. 3.11-b y d**) con la conversión de propileno (**Fig. 3.11-a y b**) y de propano (**Fig. 3.11-c y d**). Catalizadores basados en óxidos mixtos Mo-V-Te-Nb-O.

Ahora bien, dado que existe una fuerte influencia de la temperatura de reacción en la conversión del hidrocarburo, en primer lugar se ha representado la variación de la conversión de propano (a 400°C) y de propileno (a 380°C) para los diferentes catalizadores estudiados (**Fig. 3.12**).



**Figura 3.12.** Variación de la conversión de propano (en %) a 400°C vs conversión de propileno (en %) a 380°C.

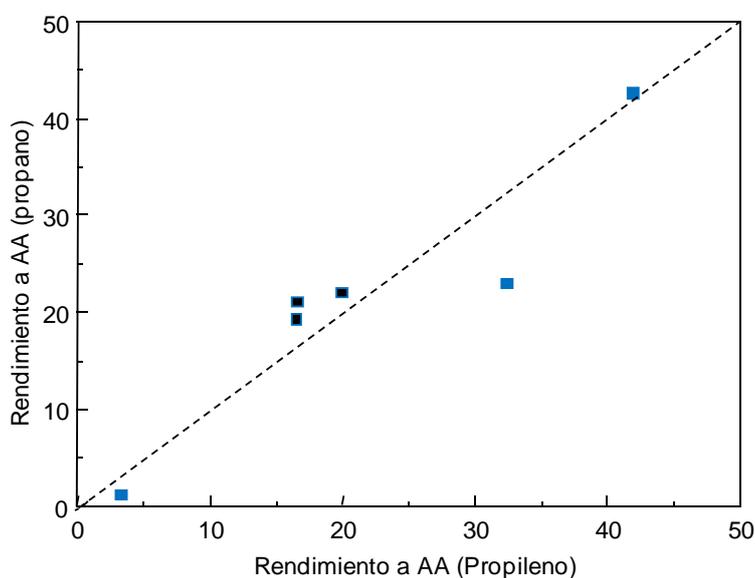
Se puede observar que existe una buena correlación entre la conversión de propano y la conversión de propileno para cada catalizador. Esto significaría que las fases cristalinas presentes en cada catalizador tienen un comportamiento similar en ambas reacciones. O que existe una fase cristalina cuya actividad catalítica predomina frente al resto de fases cristalinas presentes en el catalizador.

En el caso de la oxidación de propano, se ha sugerido que la reacción se lleva a cabo sólo en la fase M1. Por tanto, la mayor o menor conversión estará directamente relacionada con la mayor o menor contenido de fase M1 en el catalizador. Sin embargo, aparentemente, los catalizadores presentan otras fases cristalinas que pueden ser activas y selectivas en la oxidación de propileno. Sin embargo, el peso específico de la fase M1 en la oxidación parcial de propileno es mucho mayor que la actividad específica de las otras fases cristalinas, por lo que su peso en la actividad del catalizador cuando se considera la oxidación de propileno es pequeño.

En segundo lugar se ha representado la variación del rendimiento a Ácido Acrílico en la reacción de oxidación de propano a 380°C con los valores del rendimiento a Ácido Acrílico obtenidos a una temperatura de 400°C durante la oxidación de propileno (**Figura 3.13**). En este caso también se observa una buena correlación entre ambos parámetros, por lo que podemos concluir que la formación de ácido acrílico en ambas reacciones está relacionada con la mayor o menor presencia de fase M1 en el catalizador.

En ambos casos, rendimiento a Ácido acrílico y conversiones, se observa que existe una buena correlación entre los resultados obtenidos en propano o propileno a una temperatura de reacción determinada.

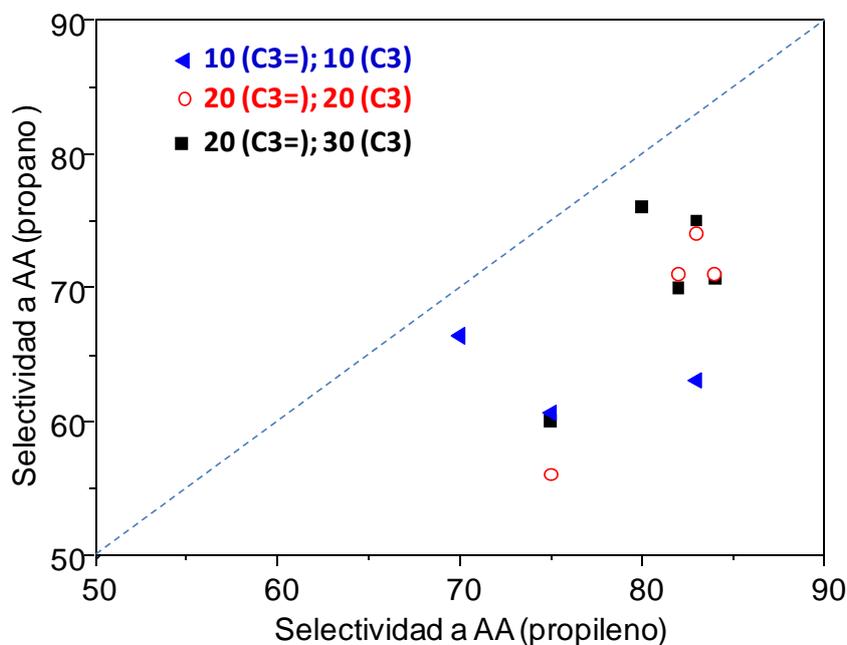
Como ya se ha explicado anteriormente, los catalizadores activos y selectivos en la reacción catalítica de la oxidación de propano necesitan contener en su estructura fase cristalina M1. Para la oxidación catalítica de propileno, los catalizadores activos son los que presentan fase cristalina M1 y otras fases cristalinas como M2. Al existir una correlación en los valores de conversión y rendimiento a ácido acrílico, se puede concluir a que la reacción de oxidación de propano y de propileno está gobernada por la fase cristalina M1.



**Figura 3.13** Variación del rendimiento a ácido acrílico (en %) a partir de propano a 400°C vs rendimiento a ácido acrílico (en %) a partir de propileno a 380°C.

En el caso de la selectividad a ácido acrílico el estudio comparativo no debería hacerse con valores a una temperatura de reacción sino a una conversión de hidrocarburo determinada. En efecto, y como se ha observado anteriormente, la selectividad depende del grado de conversión del hidrocarburo. Por eso, en tercer lugar, se han representado los valores de selectividad a ácido acrílico obtenido en la reacción de propano y los obtenidos en la reacción de propileno para cada catalizador, considerando diferentes conversiones de propano o propileno: i) 10% de conversión de propileno vs. 10% de conversión de propano; ii) 20% de conversión de propileno vs 20% de conversión de propano y, iii) 20% de conversión de propileno vs 30% de conversión de propano (**Figura 3.14**).

Independientemente de la conversión de propano y/o propileno, los valores de selectividad a ácido acrílico obtenidos en la oxidación de propileno son más altos que los alcanzados en la oxidación de propano. Sin embargo, no se observa una correlación clara entre los resultados de selectividad a ácido acrílico alcanzados en la oxidación de propano y los resultados de selectividad a ácido acrílico alcanzados en la oxidación de propileno. Esto sugiere que además de la mayor/menor presencia de la fase M1 en el catalizador, debe haber otros factores que gobiernen la selectividad a ácido acrílico.



**Figura 3.14** Variación de la selectividad a ácido acrílico (en %) a partir de propileno vs. variación de la selectividad a ácido acrílico (en %) a partir de propano.

Uno de los factores que debe tener un papel importante en la mayor selectividad a ácido acrílico a partir del propileno debe ser la mayor adsorción de la olefina lo que facilitaría un menor estado de oxidación medio de la superficie del catalizador, lo que podría influir en una menor reacción consecutiva del ácido acrílico hacia la formación de óxidos de carbono. Por tanto, un papel importante podría ser el aumentar el número de centros activos en la superficie para facilitar una mayor conversión de propano y una mayor concentración de propileno.

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado, en primer lugar, la influencia de la temperatura (80, 100, 110°C) y/o el tiempo de síntesis (2, 4 y 6 días) en la formación de fases cristalinas de materiales basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb. En todos los casos, los materiales se han activado térmicamente a 600°C (durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno).

El estudio realizado muestra que la formación de fases estables depende en gran medida de las condiciones de síntesis. Los materiales sintetizados a menor temperatura (80°C) presentan mayoritariamente las fases  $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$  y  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ . En cambio, los catalizadores sintetizados a mayor temperatura (100 y 110°C), presentan mayoritariamente fase M1 y la presencia minoritaria de la fase M2.

En una segunda parte se ha estudiado la influencia de los parámetros de síntesis (y por tanto de la naturaleza de las fases cristalinas) en las propiedades catalíticas de materiales de Mo-V-TeNbO para la oxidación parcial de propileno. Se ha observado que los catalizadores sintetizados a una mayor temperatura (110°C) y un mayor tiempo (4 y 6 días) presentan una mejor actividad catalítica en la reacción de oxidación selectiva de propileno a ácido acrílico.

En tercer lugar se han estudiado estos materiales en la reacción de propano a ácido acrílico, con el fin de conocer los cambios en la selectividad de ácido acrílico dependiendo de las características del catalizador y el hidrocarburo alimentado. Además, se ha intentado establecer una posible correlación entre propiedades catalíticas para la oxidación de propano y propileno.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Corma, F.V. Melo, L. Sauvanaud, F. Ortega, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 699-706.
- [2] J.M. López Nieto, *Topics in Catalysis* 41 (2006) 3-15.
- [3] M.M. Lin, *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 1-16.
- [4] N. Nojiri, Y. Sakai, Y. Watanabe, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 37 (1995) 145-178.
- [5] M. Ogawa, JP 62-43742B (1987).
- [6] J.-L. Dubois, *Catalysis Today* 99 (2005) 5-14.
- [7] A. Costine, B.K. Hodnett, *Applied Catalysis A: General* 290 (2005) 9-16.
- [8] G. Centi, F. Trifiro, J.R. Ebner, V.M. Franchetti, *Chemical Reviews* 88 (1988) 55-80.
- [9] F. Cavani, F. Trifirò, *Catalysis Today* 36 (1997) 431-439.
- [10] D. Vitry, J.-L. Dubois, W. Ueda, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 220 (2004) 67-76.
- [11] C.B. Wang, W. Wei, G. Liu, G. Mao, D. Kuang, *Acta petroleum Sinica* 14 (1998) 21.
- [12] H. Cheng, Y.-F Han, H.-M. Wang, *Shiyu Huagong* 28 (1999) 803-807.
- [13] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *Applied Catalysis A: General* 128 (1995) L165-L170.
- [14] A.F. Volpe, J.E. Lyons, P.E. Ellis, S. Karmakar, US Patent 5990248 (1999).
- [15] K. Oshihara, T. Hisano, W. Ueda, *Topics in Catalysis* 15 (2001) 153-160.
- [16] T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki, US Patent 5380933 (1995) assigned to Mitsubishi.
- [17] M. Lin, M.W. Linsen, EP Patent 962253 A2 (1999) (Rohm and Haas Company, USA).
- [18] M. Takahashi, S. To, S. Hirose, JP Patent 98118491 (1998-A).
- [19] M. Takahashi, S. To, S. Hirose, JP Patent 98120617 (1998-B).
- [20] E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P.H. Kasai, *Journal of Catalysis* 52 (1978) 116-132.
- [21] A.T. Gutterman, R.K. Graselli, J.F. Brazdil, US Patents 4788317 and 4746641 (1998).
- [22] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, T. Sawaki, EP Patent 0529853 A2 (1992) assigned to Mitsubishi.
- [23] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, M. Hatano, X. Can Li and Qin, *Amoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997, Elsevier. p. 473-480..
- [24] J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 77-92.

- [25] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, T. Weingand, *Topics in Catalysis* 23 (2003) 5-22.
- [26] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, *Catalysis Letters* 78 (2002) 383-387.
- [27] E. Garcia-Gonzalez, J.M. Lopez Nieto, P. Botella, J.M. Gonzalez-Calbet, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 4416-4421.
- [28] M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *Topics in Catalysis* 23 (2003) 39-46.
- [29] J. Holmberg, R.K. Grasselli, A. Andersson, *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 121-134.
- [30] M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *Catalysis Communications* 6 (2005) 215-220.
- [31] D. Vitry, Y. Morikawa, J.L. Dubois, W. Ueda, *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) 411-424.
- [32] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, A. Mifsud, *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 67-76.
- [33] P. Botella, P. Concepción, J.M.L. Nieto, Y. Moreno, *Catalysis Today* 99 (2005) 51-57.
- [34] H. Tsuji, K. Oshima, Y. Koyasu, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2112-2114.
- [35] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 445-455.
- [36] P. Concepción, P. Botella, J.M.L. Nieto, *Applied Catalysis A: General* 278 (2004) 45-56.
- [37] R. Grasselli, D. Buttrey, J. Burrington, A. Andersson, J. Holmberg, W. Ueda, J. Kubo, C. Lugmair, A. Volpe, *Topics in Catalysis* 38 (2006) 7-16.
- [38] J.M. Oliver, J.M.L. Nieto, P. Botella, *Catalysis Today* 96 (2004) 241-249.
- [39] T. Blasco, P. Botella, P. Concepción, J.M. López Nieto, A. Martinez-Arias, C. Prieto, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 362-373.
- [40] F. Ivars, B. Solsona, M. Soriano, J. López Nieto, *Topics in Catalysis* 50 (2008) 74-81.
- [41] P.DeSanto, D.J Buttrey , R. K. Grasselli, C.G. Lugmair , A. F. Volpe, B.H. Toby, T.Vogt, *Zeitschrift Fur Kristallographie* 219 (2004) 152-165.
- [42] E.Garcia-Gonzalez, J.M. Lopez Nieto. P. Botella, J.M Gonzalez-Calbet, *Chenistry of materials* 14 (2002) 4416-4421.
- [43] a) P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto, *Appl. Catal. A* 278 (2004) 45–56; b) M. Sadakane, K. Endo, K. Kodato, S. Ishikawa, T.Murayama, W. Ueda, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 1731–1736
- [44] T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrey, W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 380-387.
- [45] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 184 (2002) 335–347.

- [46] P. Botella, E. García-González, J.M. López Nieto, J.M. González-Calbet, *Solid State Sci.* 7 (2005) 507–519.
- [47] E. García-González, J. M. López Nieto, P. Botella, J. M. González-Calbet, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4416-4421.
- [48] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, *Catal. Lett.* 78 (2002) 38].

