

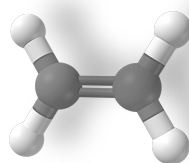


INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



PROYECTO FINAL DE MASTER
“MASTER DE QUÍMICA SOSTENIBLE”

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES Mo-V-O PARA
LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE
ETANO**



Presentado por:

Cristina García Antolín

Dirigido por:

Dr. José Manuel López Nieto

Amada Massó Ramirez

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1. STEAM CRACKING.....	5
1.2. DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE ETANO.....	6
1.3. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO.....	6
1.4. CATALIZADORES PARA DHO.....	6
1.5. SISTEMAS BASADOS EN Mo-V.....	9
1.6. OBJETIVOS.....	12
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	13
2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	13
2.1.1. Síntesis Hidrotermal.....	13
2.1.2. Post-tratamientos.....	13
2.1.3. Tratamiento térmico.....	14
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	14
2.2.1. Análisis químico por AES-ICP.....	14
2.2.2. Difracción de rayos X en polvo (DRX).....	15
2.2.3. Análisis termogravimétrico (TG).....	15
2.2.4. Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR).....	16
2.2.5. Espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (RD UV-VIS).....	16
2.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	17
2.2.7. Técnicas a temperatura programada.....	17
2.2.8. Adsorción de N ₂ para la determinación de la superficie específica (BET).....	19
2.2.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDX).....	19
2.3. ENSAYOS CATALÍTICOS EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO.....	20
2.3.1. Sistema de reacción.....	20
2.3.2. Descripción del análisis de reactivos y productos.....	21
2.3.3. Cálculo de conversiones, selectividades y rendimientos.....	22

3. RESULTADOS	24
3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES	24
3.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS	34
3.2.1 Estudio de la estabilidad de los catalizadores en presencia de aire y/o nitrógeno.	38
4. CONCLUSIONES.....	43
5. BIBLIOGRAFÍA.....	44

1. INTRODUCCIÓN

La industria petroquímica produce un gran número de compuestos químicos a partir del petróleo. En primer lugar, se obtienen las materias de base, principalmente olefinas e hidrocarburos aromáticos, producidos en el refino 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 alimentaria, farmacéutica, química, textil y plásticos entre otras.

En general los procesos catalíticos más empleados para la síntesis de monómeros (para procesos de polimerización) a partir de olefinas e hidrocarburos aromáticos son las reacciones de oxidación parcial. 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.

Durante las últimas tres décadas se ha intensificado la investigación para la mejora de los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos. En especial, parte de esta investigación se ha dirigido a procesos de oxidación parcial de parafinas ligeras (C₂-C₄) tanto en procesos de deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros a las correspondientes olefinas, como a la sustitución de olefinas por parafinas en procesos industriales actuales para la obtención de los correspondientes aldehídos α , β -insaturados, ácidos, nitrilos y anhídridos.

Hasta el momento, el único proceso industrial de oxidación selectiva en fase gas de alcanos es la oxidación de *n*-butano a anhídrido maléico, usando (VO)₂P₂O₇ como catalizador. Sin embargo, este catalizador no es lo suficientemente efectivo para la activación en oxidativa de de alcanos más ligeros C₂-C₃^{1,2}.

Tabla 1.1. Producción mundial (en 10⁶ ton/año) de algunas de las olefinas y productos de oxidación parcial más importantes implicadas en las reacciones de oxidación parcial en fase gas^a

Olefinas		Productos de oxidación parcial	
Producto	Producción (año)	Producto	Producción (año)
Etileno	140 (2013)	Acrilonitrilo	5 (2013)
Propileno	70 (2013)	Ácido acrílico	3 (2013)
Butilenos	20.5 (2013)	Anhídrido maléico	1.5 (2013)
Isobuteno		Acroleína	0,5 (2013)

*a) Ref. ³

En la **tabla 1.1** se presenta de forma comparativa la producción mundial de algunas de las olefinas y productos de oxidación parcial más importantes³, siendo el etileno y el acrilonitrilo los compuestos de mayor producción como materia prima y producto químico final, respectivamente.

1.1. STEAM CRACKING

El etileno se obtiene principalmente mediante un proceso no catalítico, steam cracking (o pirólisis) de hidrocarburos saturados (etano, propano, nafta o gasoil), en la **figura 1.1** se muestran las diferentes corrientes de alimentación para procesos steam cracking. Una corriente diluida de alcanos con vapor se convierte a altas temperaturas (sobre los 800°C) en reactores tubulares, lo que conduce a una pirólisis homogénea. La alimentación está compuesto por una gran variedad de compuestos, con diferentes puntos de ebullición por encima de 600°C, que se convierten mediante un mecanismo radicalario en cadena.

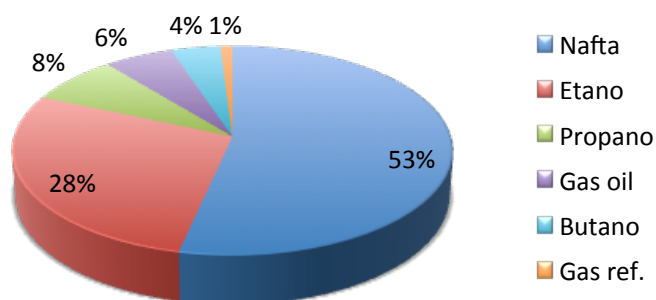


Figura 1.1. Distribución mundial de las distintas corrientes de alimentación de steam cracking de etileno.
Fuente: "International Survey of Ethylene from Steam Crackers", Oil & Gas Journal, July 4, 2011

La producción de etileno y otras olefinas por steam cracking dependen de la composición de la alimentación, la relación hidrocarburo/vapor, la temperatura de reacción y el tiempo de residencia en el reactor. Así, se pueden obtener rendimientos a etileno en torno al 50% mediante steam cracking de etano, mientras que por steam cracking de nafta se consiguen rendimientos de 30% a etileno y 20% a propileno⁴. Sin embargo, este proceso produce una gran variedad de productos, como metano, diolefinas o acetileno, que son muy costosos de separar del etileno. Además, el steam cracking es una reacción muy endotérmica, ya que opera a una temperatura de 850°C, lo que hace que, desde un punto de vista energético, este proceso sea el proceso más costoso de toda la petroquímica.

1.2. DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE ETANO

Las reacciones de deshidrogenación catalítica, aplicadas industrialmente desde 1930, también se utilizan para la obtención de olefinas con más de tres átomos de carbono, pero representa un pequeño porcentaje del total de la producción. Sin embargo, como ocurre en el steam cracking, esta es una reacción limitada termodinámicamente, ya que es altamente endotérmica y hay que trabajar a altas temperaturas y bajas presiones⁵. Los catalizadores más usuales son materiales con cromo o platino. Los principales desafíos son la eliminación de reacciones secundarias y la optimización de la forma de los pellets que aseguren la distribución eficiente de la alimentación y así minimizar la caída de presión. También se dan reacciones secundarias que conducen a la formación de dienos, polímeros y coque, que se acumulan y desactivan el catalizador. Por esto, la deshidrogenación catalítica probablemente no sea un proceso adecuado en el caso de la producción de etileno.

Sin embargo, la creciente demanda de olefinas ha aumentado el número de estudios sobre otros posibles procesos para la producción de olefinas. De esta manera, la deshidrogenación oxidativa (DHO) y la oxidación parcial de alcanos ligeros parecen ser alternativas interesantes a los procesos industriales actuales. Las reacciones de deshidrogenación oxidativa tienen muchas ventajas frente a la deshidrogenación catalítica y el steam cracking: i) La formación de agua favorece que la reacción global no esté limitada termodinámicamente en términos de conversión; ii) se opera a temperaturas de reacción relativamente bajas (400-500°C); iii) no se forma coque; y, iv) el catalizador se regenera in situ con el oxígeno de la alimentación.

1.3. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO

Este proceso presenta muchas diferencias muy importantes respecto al steam cracking. En primer lugar, el oxígeno (o aire) se añade a la alimentación, por lo que hay que tomar medidas de seguridad para prevenir fugas. En segundo lugar, el desarrollo de catalizadores adecuados supone un desafío importante ya que las olefinas tienden a ser más reactivas que los alcanos. Esto puede ser debido a que las olefinas se unen más fuertemente a la superficie del catalizador, mientras que los alcanos interactúan, casi exclusivamente, a través de fuerzas de dispersión. Por lo tanto se requiere de catalizadores que optimicen la interacción con las parafinas, minimizando la interacción con las olefinas.

1.4. CATALIZADORES PARA DHO

Hasta el momento, los catalizadores que presentan mejores resultados son los basados en óxidos mixtos de metales de transición, con propiedades redox, que actúan de acuerdo con un mecanismo de oxidación-reducción propuesto por Mars y Van Krevelen en 1954⁶. Según este mecanismo, una molécula de hidrocarburo se absorbe sobre un centro activo del catalizador. Un oxígeno de red unido a un catión metálico M_1^{n+} , es el responsable de la abstracción del primer

hidrógeno. La siguiente abstracción del hidrógeno y la incorporación de un átomo de oxígeno del catalizador a los hidrógenos abstraídos dan lugar a la formación del producto de deshidrogenación y H_2O ⁷. El oxígeno de red de un centro próximo $\text{M}_2^{\text{n}+}$ difunde hacia el centro activo que se ha reducido por el hidrocarburo, para reemplazar el oxígeno perdido durante la reacción. Finalmente, el oxígeno molecular alimentado se incorpora al centro $\text{M}_2^{\text{m}+}$ (adsorción y disociación del O_2) y lo reoxida a $\text{M}_2^{\text{n}+}$, convirtiéndose en oxígeno de red y entrando a formar parte de la estructura del catalizador. De acuerdo con este modelo, la deshidrogenación oxidativa catalítica de un hidrocarburo conlleva la reducción de un centro del catalizador por el hidrocarburo, y la reoxidación del catalizador a través de otro centro por el oxígeno molecular alimentado.

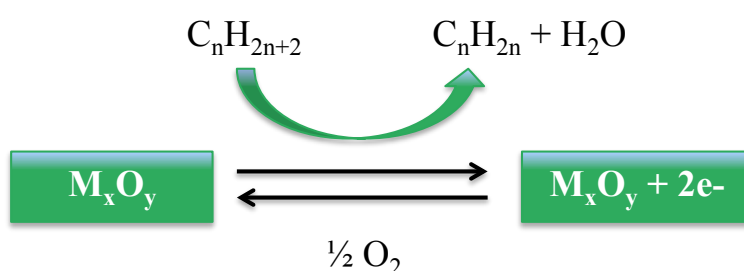


Figura 1.2. Mecanismo Mars-Van Krevelen simplificado, para una reacción de deshidrogenación oxidativa

Por lo tanto, la capacidad de la superficie de los catalizadores para llevar a cabo este ciclo redox, en las condiciones de reacción y en los tiempos en los que se produce la reacción, dependerá de las propiedades redox de los átomos metálicos que formen el catalizador. En este sentido, los óxidos de metales de transición que resultan de interés como catalizadores de oxidación parcial y deshidrogenación oxidativa, son aquellos que presentan⁸: i) la posibilidad de tener dobles enlaces Metal=O; ii) un carácter ácido débil; iii) diferentes estados de oxidación; iv) la posibilidad de formar óxidos no estequiométricos en los que se puede cambiar el estado de oxidación con modificaciones mínimas en la estructura cristalina. Este es el caso de los óxidos de molibdeno, y muy especialmente de vanadio.

Si bien los catalizadores basados en óxidos de molibdeno resultaron ser los más efectivos en procesos de oxidación parcial de olefinas⁹, los catalizadores basados en óxido de vanadio parecen presentar las propiedades más adecuadas para los procesos de oxidación parcial de alcanos ligeros^{10, 11}. De hecho, el vanadio está presente en un buen número de catalizadores de oxidación parcial o deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros.

Los resultados obtenidos con los catalizadores en los que el vanadio aparece como elemento fundamental se han relacionado con la capacidad de los grupos V=O y/o V-O-V para activar enlaces C-H de los alcanos⁷ y, en algunos casos, a su capacidad de insertar átomos de

oxígeno en moléculas activadas de hidrocarburo, transformando el intermedio de reacción en un compuesto parcialmente oxigenado¹².

Uno de los factores clave en la distribución final de los productos de reacción y, por tanto, en las propiedades catalíticas de estos materiales, es el índice de coordinación de las especies de vanadio en el catalizador¹³. En este sentido, se ha observado que cuanto mayor es el índice de coordinación, mayor es la capacidad del catalizador para insertar oxígenos en el intermedio de reacción del hidrocarburo; hecho que también está favorecido por la presencia de dobles enlaces V=O¹⁴. Sin embargo, las especies de vanadio con bajo índice de coordinación favorecen las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos para formar olefinas¹².

La fortaleza de los enlaces metal-oxígeno del catalizador es otro de los factores que se ha relacionado con la selectividad a compuestos oxigenados durante la oxidación a hidrocarburos. Así, en enlaces M-O débiles (M = metal de transición), el oxígeno puede ser fácilmente cedido al intermedio del hidrocarburo, favoreciendo la formación de productos oxigenados o productos de combustión, dependiendo del entorno del centro activo del catalizador. Sin embargo, cuando el enlace M-O de la superficie del catalizador sea fuerte, la inserción de oxígeno en el hidrocarburo será más difícil y, por tanto, el catalizador es menos activo. La fortaleza del enlace M-O está relacionada con la reducibilidad del metal. Si un metal es fácilmente reducible, sus enlaces M-O serán definitivamente débiles y el oxígeno de red tendrá un carácter nucleofílico.

Los primeros estudios sobre procesos de deshidrogenación oxidativa de alcanos de bajo peso molecular aparecieron a principios de los años 80¹⁰, pero sólo a partir de mediados de los 90 se empezaron a obtener sistemas catalíticos relativamente selectivos.

En general, los catalizadores de metales de transición soportados son relativamente selectivos en reacciones de DHO de alcanos ligeros (C₂-C₄), siendo aquellos con óxido de vanadio los que presentan mejores selectividades a temperaturas más bajas¹⁵. Los catalizadores con molibdeno presentan selectividades a olefinas similares a las observadas para catalizadores con vanadio, aunque por lo general son menos activos y, por tanto, precisan de temperaturas superiores¹⁶. Sin embargo, estos sistemas catalíticos presentan selectividades a olefina bajas a conversiones de alcanos superiores al 30%, debido a que el catalizador es más activo para la combustión de las olefinas, por lo que la productividad total a olefinas en todos los casos es relativamente muy baja. En este sentido se ha observado que para materiales soportados de óxidos de vanadio, molibdeno o wolframio, las diferencias en las energías de activación entre DHO de propano y combustión de propeno aumenta con el incremento de la acidez Lewis del catión (V⁵⁺<Mo⁶⁺<W⁶⁺)¹⁷.

Por otra parte, los catalizadores con óxido de níquel, especialmente el sistema Ni-Nb-O, presentan una alta actividad y una alta selectividad a etileno durante la oxidación de etano a conversiones de etano inferiores al 30%¹⁸. Así, se pueden alcanzar rendimientos del 30-40%

dependiendo de las condiciones de reacción. Probablemente, la presencia de NbO_x facilita la modificación de los centros no selectivos del NiO favoreciendo selectividades altas a etileno. Sin embargo, estos sistemas catalíticos tienen que trabajar a bajas presiones parciales de oxígeno, lo que no favorece la posibilidad de obtener rendimientos a etileno superiores al 40%.

1.5. SISTEMAS BASADOS EN Mo-V

Aunque el desarrollo de catalizadores de vanadio soportado ha sido importante para el conocimiento de los factores implicados en las reacciones de deshidrogenación oxidativa de etano, los mejores resultados catalíticos tanto para la oxidación selectiva como para la deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros se han obtenido empleando sistemas catalíticos basados en óxidos metálicos mixtos de Mo y V¹⁹. En efecto los sistemas basados en óxidos mixtos ulticomponentes de Mo-V-X-O han recibido una atención especial debido a su habilidad para catalizar diferentes reacciones. Este es el caso de los catalizadores para la oxidación parcial de acroleína a ácido acrílico²⁰, la oxidación selectiva de alcanos (como es el caso de la amoxidación de propano a acrilonitrilo o ácido acrílico)²¹ la oxidación de n-butano a ácido maleico o anhídrido²² la ODH de etano a etileno²³, la oxidación de etano a ácido acético^{24,25}, la oxidación parcial de alcoholes e hidrocarburos aromáticos.

Thorstenson y col.^{26,27} obtuvieron un catalizador $\text{Mo}_{0.73}\text{V}_{0.18}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_x$ optimizado que presentaba elevada actividad y selectividad para la ODH de etano a etileno, trabajando a unas temperaturas de reacción entre 300-400°C. Ellos propusieron que las especies de molibdeno eran los centros activos mientras que el papel del vanadio era ayudar a la reoxidación del molibdeno.

A lo largo de los años numerosos autores han estudiado sistemas catalíticos similares obteniendo diferentes resultados. En la mayoría de estos trabajos, las diferencias observadas en las fases cristalinas y su comportamiento catalítico pueden estar relacionadas con las diferentes condiciones de activación y/o las composiciones del catalizador, ya que pueden favorecer la presencia o ausencia de fases cristalinas minoritarias afectando a la selectividad y actividad.

La modificación del catalizador $\text{Mo}_{0.73}\text{V}_{0.18}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_x$ mediante la incorporación de óxidos metálicos como promotores ha dado lugar a una mejora del comportamiento catalítico^{28,29,30,31}.

Se han alcanzado rendimientos a etileno del 52% cuando se modifican estos sistemas catalíticos con antimonio²⁴. Sin embargo, estas modificaciones no han permitido desarrollar un sistema catalítico a nivel industrial.

En los últimos años también se han propuestos otros sistemas catalíticos basados en óxidos metálicos mixtos para la ODH de etano^{32,33}, algunos de ellos basados en estudios combinatorios³⁴. Estos no han demostrado elevados rendimientos, especialmente para la ODH de propano.

A finales de los años 80, la compañía British Petroleum (BP) desarrolló un sistema catalítico multicomponente, V-Sb-W-Mo-Al-O con estructura rutilo que resultó ser activo y selectivo para la amoxidación de propano a acrilonitrilo (ACN) con rendimientos al producto de interés del 39%³⁵. Estos sistemas catalíticos se caracterizan por la presencia de la fase no estequiometrica tipo rutilo VSbO₄ y α -Sb₂O₄ y han sido patentados ampliamente en los últimos años.

Posteriormente, en los años 90, investigadores de Mitsubishi propusieron un nuevo sistema catalítico basado en un óxido mixto, MoVTeNbO, que mostraba rendimientos a acrilonitrilo del 60% para temperaturas suaves de reacción (400-450°C)^{36,37}. Los mismos investigadores mostraron además que esos mismos catalizadores eran también activos y selectivos para la oxidación parcial de propano para obtener ácido acrílico. En este caso, los rendimientos mostrados a AA eran del 42%, y suponen una alternativa al proceso en dos pasos a partir del propileno mediante el cual se obtiene AA.

Con el fin de explicar el comportamiento catalítico de estos catalizadores, Ushikubo y col.³⁸ propusieron la presencia de dos fases cristalinas (llamadas M1 y M2) que eran las que participaban en la activación oxidativa del propano para formar propileno y en la amoxidación selectiva de propano para dar acrilonitrilo. Después de una mejor resolución de la estructura³⁹, descubrieron que estas fases cristalinas eran: i) una fase hexagonal (TeO)M₃O₉ (M=Mo, V, Nb) ii) otra fase ortorrómbica (Te₂O)M₂₀O₅₆ (M = Mo, V, Nb) derivados de bronce de molibdeno.

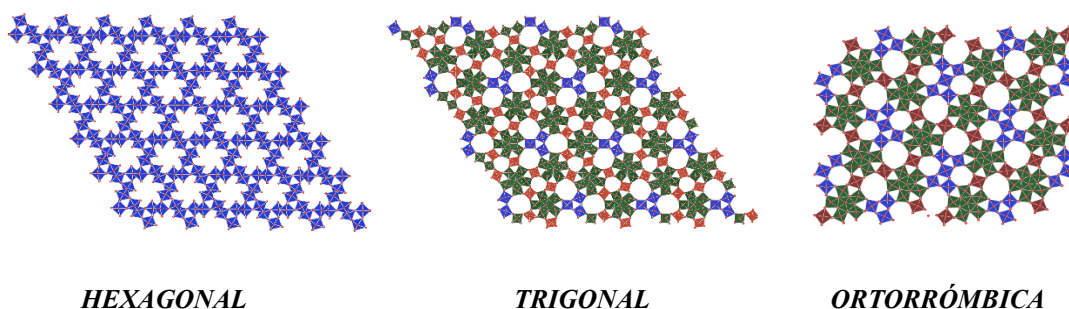


Figura 1.3. Diferentes estructuras de los catalizadores Mo-V-O

En el año 2002, se mostró que catalizadores basados en óxidos mixtos de MoVTeNbO eran muy efectivos para la ODH de etano, alcanzándose rendimientos a etileno del 75%²³, trabajando a temperaturas de reacción de 400°C. La eficiencia de estos materiales se deben a la baja interacción de etileno con el catalizador, lo que favorece altos rendimientos a olefinas³¹. Este hecho era novedoso, dada la gran actividad que tienen estos materiales a reaccionar con olefinas C₃ y C₄¹¹.

En los últimos años Ueda y col.⁴⁰ han optimizado el método hidrotermal para preparar catalizadores binarios del tipo Mo-V-O. Se ha demostrado que con sólo estos dos elementos químicos se pueden formar estructuras ortorrómbicas laminares como la fase M1, que presentan tanto canales hexagonales como heptagonales compartiendo octaedros y unidades pentagonales. Sin embargo, pequeñas modificaciones a lo largo de la síntesis dan lugar a estructuras diferentes, obteniéndose catalizadores Mo-V-O amorfos, con estructura hexagonal, ortorrómbica o trigonal (**Figura 1.3**).

1.6. OBJETIVOS

El objetivo de la presente memoria es el estudio de materiales basados en óxidos mixtos de molibdeno y vanadio como catalizadores en la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano. Para ello se han preparado materiales con diferentes condiciones de síntesis y diferentes condiciones de tratamiento post-síntesis. Además, se ha hecho un estudio de caracterización de los materiales antes y después del tratamiento post-síntesis con el fin de conocer las características físico-químicas de los catalizadores. Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de propiedades catalíticas y propiedades físico-químicas con el objeto de conocer la naturaleza de los centros activos en la reacción de DHO

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

2.1.1. Síntesis Hidrotermal

Los catalizadores, óxidos mixtos de molibdeno y vanadio, se han preparado mediante el método hidrotermal, tal y como se describe a continuación.

En primer lugar, se prepara una disolución acuosa de las sales de ambos metales que se van a emplear en la síntesis, con una relación atómica Mo/V de 1/0,25. Como sales de Mo y V se han empleado heptamolibdato amónico y sulfato de vanadilo, respectivamente.

De la mezcla de las dos disoluciones acuosas se obtiene un gel de síntesis que se introduce en un teflón, que a su vez se introduce en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se purga con N₂ para obtener una presión de 1,4 bares, y se mete en la estufa a una temperatura de 175°C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, el autoclave se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Una vez a temperatura ambiente, el autoclave se abre y el gel se filtra para separar el sólido que ha cristalizado de la disolución que contiene los metales que no han reaccionado. El sólido, al que se llamará precursor, se lava con agua destilada y se seca en la estufa a 100°C durante 12 horas.

2.1.2. Post-tratamientos

Debido a que el precursor obtenido es una mezcla de fases, se llevan a cabo distintos post-tratamientos para purificar y aislar la fase más pura.

2.1.2.1. tratamiento con una disolución acuosa de ácido oxálico

Para llevar a cabo el post-tratamiento con ácido oxálico se añaden 25mL de la disolución acuosa de ácido oxálico a 1g de precursor y se agita a 60°C durante 30 minutos. El sólido obtenido se filtra y se lava con agua destilada y se seca en estufa a 100°C durante 12h.

2.1.2.2. Tratamiento con una disolución acuosa de H₂O₂

En este caso el precursor se lava con una disolución acuosa de H₂O₂ al 5% (vol.). Para ello se añaden 15mL de la disolución a 1g de precursor y se agita a temperatura ambiente durante

5 horas. El sólido obtenido se filtra y se lava con agua destilada y se seca en estufa a 100°C durante 12 horas.

2.1.3. Tratamiento térmico

Para activar y estabilizar este precursor se somete a un tratamiento térmico, que puede ser en nitrógeno o en aire.

2.1.3.1. Tratamiento en atmósfera de N₂

El tratamiento se realiza en un reactor tubular de cuarzo con una placa porosa en su interior, donde se sitúa el precursor. El reactor se introduce en un horno y se calienta a una velocidad de calentamiento de 3°C por minuto hasta alcanzar la temperatura deseada (normalmente 400 o 450°C) durante 2 horas, para posteriormente dejar enfriar a temperatura ambiente. Durante todo el proceso de calcinación se mantiene un flujo constante de N₂ con un caudal de 15 mL/g_{cat} min a través del interior del reactor.

2.1.3.2. Tratamiento en Aire

El tratamiento con aire se lleva a cabo en una mufla, con una velocidad de calentamiento de 3°C por minuto hasta alcanzar la temperatura deseada (350 o 400°C) durante 2 horas, y después se deja enfriar a temperatura ambiente.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

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. A continuación se describen las técnicas empleadas.

2.2.1. Análisis químico por AES-ICP

Para determinar el contenido de los distintos elementos que conforman el catalizador, se ha recurrido a su análisis mediante espectrometría de emisión atómica (AES). La espectrometría de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (AES-ICP) se usa principalmente para el análisis cuantitativo de muestras disueltas o en suspensión. En este caso una cantidad de muestra a analizar, se disgrega en medio ácido, generalmente ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico concentrados. Las medidas de análisis químico por AES-ICP se han llevado a cabo en un aparato *Varian 715-ES*.

2.2.2. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

Para determinar las fases cristalinas presentes en el catalizador se recurre a la técnica de difracción de rayos X.

En la difracción de rayos X, se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra sólida a analizar. Cuando este haz monocromático choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo Θ , una porción del haz es dispersada por la primera capa de átomos, y la porción no dispersada penetra hasta la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa, y así sucesivamente con el resto de capas de átomos o planos cristalográficos característicos del cristal. La difracción se produce como consecuencia del efecto acumulativo de estas dispersiones (interferencias constructivas) debido al ordenamiento regular de los átomos del cristal y a que las distancias entre estos átomos son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación de rayos X. Cuando el ángulo de incidencia sobre los planos reticulares de la muestra satisface la *ecuación de Bragg*, se produce la difracción de rayos X:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \Theta$$

donde, n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d_{hkl} es la separación entre los planos del cristal y Θ es el ángulo de incidencia de los rayos X.

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. Así pues, el uso de esta técnica permite, entre otras cosas, determinar la naturaleza amorfa o cristalina de una muestra en polvo, identificar las fases cristalinas presentes, estimar su abundancia relativa, y determinar sus parámetros de celda unidad.

Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un difractómetro *PANalytical CUBIX*, equipado con un detector X'Celerator, usando radiación de un ánodo de Cu. Las medidas se llevaron a cabo operando a 45kV de potencia y 40mA de intensidad.

2.2.3. Análisis termogravimétrico (TG)

Mediante este análisis se determinan los cambios de masa, pérdida o ganancia, que sufre un material por calentamiento a temperatura programada (600°C), en una atmósfera determinada (en este caso aire). Se obtiene una curva que representa la variación de la masa en función de la

temperatura, proporcionando información sobre la estabilidad térmica y composición de una muestra.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un aparato *Mettler Toledo* modelo TGA/SDTA 851.

2.2.4. Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR)

La región del infrarrojo se encuentra limitada entre las regiones del visible y de microondas, abarcando longitudes de onda desde 0,78 a 1000 μ m.

El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, la cual genera una transición entre niveles vibracionales o rotacionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie ⁴¹. Los átomos de una molécula presentan un movimiento de vibración que se produce como consecuencia del alargamiento o balanceo de los enlaces interatómicos sobre la posición de equilibrio, originando modificaciones en el momento dipolar de la molécula. Cuando la frecuencia de uno de estos movimientos vibracionales con cambio en la polarizabilidad molecular, coincide con la frecuencia de la radiación incidente, se produce un fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte de la molécula. Este fenómeno constituye la base de la espectroscopia de absorción IR.

En este caso se ha empleado fundamentalmente para obtener información acerca de la naturaleza del catalizador, en cuanto a vibraciones de red y tipos de enlaces metal-oxígeno presentes.

El estudio por espectroscopia infrarroja se ha llevado a cabo en un espectrofotómetro marca *Nicolet*, model *205xB*. Las pastillas para la medida se prepararon a partir de una mezcla de 20 mg de muestra en polvo y 100 mg de KBr seco.

2.2.5. Espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (RD UV-VIS)

La radiación ultravioleta-visible comprende la zona del espectro electromagnético de longitudes de onda desde 160 hasta 780 nm, aproximadamente. Los fenómenos en los que se produce absorción de radiación UV-VIS generalmente están relacionados con la excitación de electrones de enlace ¹.

La mayoría de los iones de metales de transición absorben energía en la región UV-VIS del espectro. Así, el espectro de UV-Vis que presenta un compuesto de metales de transición depende de las energías de los orbitales *d* de sus átomos metálicos, de su degeneración, y del número de electrones distribuidos en ellos; estos factores vienen determinados por parámetros tales como el estado de oxidación del metal, la clase de ligandos y la geometría del compuesto. Las muestras que se analizan son sólidos en polvo, opacos o poco transparentes, por lo que la técnica de absorbancia o transmisión sería inapropiada.

El estudio por espectroscopía de reflectancia difusa se ha llevado a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR marca *Varian*, modelo *Cary 5000*, en el rango de 200-800 nm.

2.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta es una técnica espectroscópica también conocida como espectroscopía de electrones para el análisis químico. Entre las técnicas de caracterización de superficie la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es la más utilizada. Es una técnica de caracterización superficial no destructiva que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, acerca de la composición atómica de la superficie de la muestra, pero también sobre su estructura y el grado de oxidación.

El estudio por XPS se ha llevado a cabo en un instrumento de la marca *SPECS*, usando un ánodo de aluminio como fuente de rayos X.

2.2.7. Técnicas a temperatura programada

2.2.7.1. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

La reducción a temperatura programada es una herramienta muy usada para la caracterización de óxidos metálicos con diferentes estados de oxidación, tanto puros como mixtos, y de óxidos metálicos dispersados sobre un soporte. Esta técnica da información cuantitativa sobre la reducibilidad de la superficie del óxido metálico (en la superficie o en la partícula del óxido metálico), así como de la heterogeneidad de la superficie reducible.

Se usa una mezcla reductora de gases (normalmente hidrógeno, diluido en argón o nitrógeno, que son inertes) que pasan sobre la muestra. Los cambios de conductividad de la corriente gaseosa se miden con un detector de conductividad térmica (TCD). La señal del TCD se convierte en concentración de gas mediante rectas de calibrado. De esta manera se obtiene la cantidad total de gas consumida para reducir la superficie.

Se trata de una técnica aplicada a catálisis heterogénea que analiza la cinética de reducción de los catalizadores con diferentes estados de oxidación. La técnica consiste en calentar el catalizador usando una rampa lineal en un flujo de hidrógeno mientras se controla el consumo de hidrógeno.

El estudio por TPR se ha llevado a cabo en un equipo *ThermoFinnigan TPDRO1110* empleando un detector de conductividad térmica (TCD).

2.2.7.2. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

Un experimento TPD está basado en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. En un primer paso, se adsorbe el gas sobre la superficie de un material a una temperatura dada, la fracción adsorbida reversiblemente se evacúa de modo que únicamente permanece el gas quimisorbido. Después, se calienta la muestra, aumentando la temperatura con el tiempo. Durante la etapa de calentamiento, la cantidad de especies desorbidas que pasan a fase gas son monitorizadas con diferentes tipos de detectores, el de conductividad térmica y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados.

Los experimentos de TPD se pueden usar con fines cualitativos y/o cuantitativos. En el análisis cualitativo se puede obtener información sobre las características de las especies de adsorción y sus estabilidades relativas. Cada pico de desorción observado en un diagrama TPD se atribuye a una especie de adsorción diferente, siendo generalmente aceptado que cuanto mayor es la temperatura que corresponde al máximo de un pico de adsorción, mayor es la estabilidad de las especies que dan lugar a ese pico.

Dado que la molécula de NH₃ se puede comportar como una base de Lewis compartiendo los dos electrones solitarios del nitrógeno, y como una base de Brønsted aceptando un protón, los experimentos TPD-NH₃ tienen la finalidad de estudiar comparativamente las características ácidas de la superficie de los catalizadores. Así, se puede determinar el número de centros ácidos por el área de los picos, mientras que los diferentes tipos de centros ácidos se determinan de acuerdo con la temperatura del máximo de adsorción: a mayor temperatura mayor fortaleza.

Los experimentos se han llevado a cabo en un aparato de la marca *Micrometrics* modelo *TPD/2900*.

2.2.8. Adsorción de N₂ para la determinación de la superficie específica (BET)

La determinación de las áreas de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante isotermas de adsorción BET de N₂. Esta técnica se basa en la fisisorción de nitrógeno molecular, a una temperatura determinada (77K), sobre la superficie de un sólido y así determinar su superficie.

Brunauer, Emmer y Teller desarrollaron el método de la isoterma de BET. Mediante esta técnica se calcula, a partir de la isoterma, el volumen de gas que se requiere para cubrir una monocapa. Conocido el volumen de la monocapa (V_m) se puede determinar el área superficial de la muestra con la siguiente expresión:

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

Donde N_a es el número de Avogadro y σ es la superficie que ocupa una molécula de nitrógeno, normalmente 0,162nm². El aparato que se utiliza para realizar estas medidas es un ASAP 2000 Micromeritics.

2.2.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDX)

Mediante esta técnica se pueden observar y caracterizar los materiales a una escala nano y micrométrica. En un microscopio electrónico de barrido se irradia 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 secundarios⁴².

La técnica EDS detecta los rayos X emitidos por la muestra durante el bombardeo de un haz de electrones sobre dicha muestra, determinando la composición elemental del volumen analizado. Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones de alta energía, procedente de la fuente, arranca electrones de capas internas de los átomos de la superficial de la muestra. Esto genera átomos excitados donde un electrón de un orbital mayor energía ocupa el lugar del electrón expulsado y que, al volver a su estado fundamental emiten radiación de rayos X para equilibrar la diferencia de energía. La energía de estos rayos X es característica de cada átomo, lo que permite, mediante el empleo de un detector adecuado, la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos que componen una muestra.

Las imágenes se han obtenido empleando un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM 6300 LINK ISIS*, equipado con un emisor termoiónico convencional, trabajando a 20kV y colocando la muestra a una distancia de 7 ó 15 mm de la lente del microscopio. El microscopio tiene incorporado un sistema de microanálisis Oxford KINK ISIS System.

2.3. ENSAYOS CATALÍTICOS EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO

2.3.1. Sistema de reacción

El sistema de reacción empleado ha sido en todo momento el presentado en el esquema de la **Figura 1**.

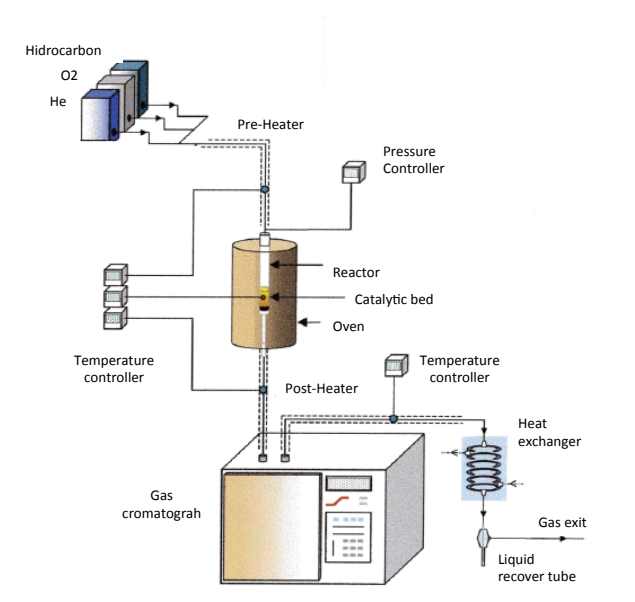


Figura 2.1. Sistema de reacción utilizado en el estudio catalítico.

Para realizar los ensayos catalíticos se emplea un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo con una longitud de 380 cm y un diámetro interno de 10 mm, que está equipado con un termopar coaxial con el fin de controlar el perfil de temperaturas a lo largo del reactor. 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. El reactor está recubierto por el horno que se encarga de suministrar el calor necesario para que se lleve a cabo la reacción. Los ensayos catalíticos se llevan a cabo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 200 y 400°C.

Los gases de reacción He y Etano provienen de una bala a presión mientras que el aire se suministra a través de la línea general. Se hace pasar una alimentación, con un caudal determinado (29 mL/min). La relación molar de alimento empleada ha sido: C₂H₆/O₂/Helio de 9/7/84. La mezcla se hace pasar por el reactor donde se sitúa el catalizador. Los experimentos se han llevado a cabo empleando 500 mg de catalizador (con un tamaño de partícula comprendido entre 0,25 y 0,6 mm). La conversión de los reactivos y formación de los productos durante la reacción, se ha seguido, en línea, mediante cromatografía de gases.

2.3.2. Descripción del análisis de reactivos y productos.

El análisis de los productos de reacción y de los reactivos sin reaccionar se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases, Para ello se ha empleado un cromatógrafo de gases de la marca *Varian*, modelo *CP-3800*, equipado con dos columnas cromatográficas (para la separación de los compuestos de reacción) y un detector de conductividad térmica (TCD). A continuación se describen detalladamente las dos columnas utilizadas:

1. Porapak Q: columna de 3 m de largo y 1/8" de diámetro externo, que soporta una temperatura máxima de 275°C. Esta columna está indicada para la separación de CO₂, alcanos olefinas y compuestos oxigenados que se van a obtener en nuestras reacciones.
2. Tamiz molecular: columna de 3 m de largo y 1/8" de diámetro externo, rellena de un tamiz molecular con un microporosidad de 5 Å. Con esta columna se consigue separar y analizar O₂, N₂ y CO.

La separación por cromatografía se fundamenta en la diferente velocidad de difusión de los distintos compuestos gaseosos de una mezcla a través de la columna cromatográfica. Por lo tanto, si se consigue una separación correcta, cada compuesto saldrá de la columna a un tiempo determinado, denominado *tiempo de retención*. El tiempo de retención es específico para cada compuesto químico. Así mediante el empleo de patrones se puede identificar cada uno de los compuestos de la muestra a analizar en función de su tiempo de retención. Una vez el compuesto ha salido de las columnas entra en el TCD donde es detectado por diferencia de conductividad térmica, emitiendo una señal que es proporcional a la cantidad de dicho componente en la muestra.

Para relacionar la concentración de un componente en la muestra analizada con el área del pico correspondiente, se necesita un factor de respuesta:

$$C_i = A_i/F_i$$

Donde C_i , es la concentración del compuesto i ; A_i , es el área del pico cromatográfico correspondiente al compuesto i ; y F_i , es el factor de respuesta absoluto 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 respuestas son diferentes para cada especie o compuesto, y dependen 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

- La conversión de un compuesto j (X_j), se define como el número de moles del compuesto i que ha reaccionado, por cada mol de dicho compuesto presente inicialmente. Y se ha calculado utilizando la expresión:

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

Donde j , se refiere al reactivo; i denota producto de reacción; A_i es el área encerrada bajo el pico correspondiente al compuesto i ; F_{ij} , es el factor de respuesta relativo del producto i respecto al reactivo j ; ω_i , es el número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular del reactivo i ; ω_j , es el número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular del reactivo j .

- La selectividad a un producto i respecto del reactivo j (S_{ij}), se define como la proporción de reactivo j reaccionado que se ha convertido en el producto i . Se ha calculado utilizando la expresión:

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

- El rendimiento a un producto i respecto del reactivo j (R_{ij}), se define como la proporción inicial del reactivo j que se ha convertido en el producto i . Puede calcularse multiplicando la conversión del reactivo j por la selectividad al producto i respecto al reactivo j .

$$R_{ij} = X_j \times S_{ij}$$

Otro concepto importante es el tiempo de contacto (W/F), que da una idea del tiempo que tarda el reactivo en atravesar el lecho catalítico. En este estudio el tiempo de contacto se ha definido como el cociente entre la masa del catalizador (en gramos) y el caudal molar del hidrocarburo en la mezcla reactante (en moles h⁻¹). En condiciones habituales de trabajo, la conversión de reactivo aumentará cuando lo haga el tiempo de contacto.

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES

En la **tabla 3.1** se muestran las características de los catalizadores Mo-V-O estudiados: muestras C1 a C5. Con fines comparativos, se han añadido otros materiales. La muestra R2, mezcla de óxidos de Mo-V-Te, se ha sintetizado mediante el método hidrotermal (similar al descrito detalladamente en el apartado 2.1.1.). En el caso de la muestra R1, se ha sintetizado por reflujo⁴³.

Tabla 3.1. Características de los catalizadores Mo-V-O

	Condiciones de síntesis		Características del sólido	Fase Cristalina ^{*b}	
	Composición Mo/V/(Te)	pH de síntesis	Composición ^{*a} Mo/V/(Te)	Mayoritaria	Otras
C1	1/0.25	3.2	1/0.38	VOMoO ₄	-
C2	1/0.25	2.7	1/0.19	M1	-
C3	1/0.25	2.2	1/0.27	M1	Trigonal
C4	1/0.25	2.0	1/0.26	Trigonal	Hexagonal
C5	1/0.25	1.8	1/0.18	Hexagonal	Trigonal
R1	1/0.25	2.12	1/0.19	Hexagonal	-
R2^{*c}	1/0.25(/0.17)	2.5	1/0.32(/0.14)	M1	-

*a) Determinación de la composición mediante AES-ICP

*b) Fases cristalinas mayoritarias determinadas por DRX

*c) A modo comparativo se ha incluido las características del catalizador MoVTe que presenta fase M1

En la **figura 3.1** se muestran los difractogramas de rayos X de los materiales frescos. A modo de referencia se ha incorporado el difractograma de rayos X del material R1 (fresco) que presenta un DRX típico de un óxido de molibdeno hexagonal, mientras que en el caso de la muestra R2 presenta un DRX típico de la fase M1 ortorrómbica. En este último caso, se observa un pico de difracción a $2\theta = 22^\circ$ característico de los bronceos de Mo con estructura laminar, que representa una distancia interplanar de 4Å . Además esta fase presenta reflexiones características a $2\theta = 6.7, 7.9, 8.9, 27.1$ y 29.3° ⁴⁴. Por otro lado, tal y como se puede observar en la muestra R1, la fase MoO₃ hexagonal, presenta picos de difracción a $2\theta = 9.6, 16.7, 19.5, 25.8,$ y 29.3° (JCPDS 00-021-0569)

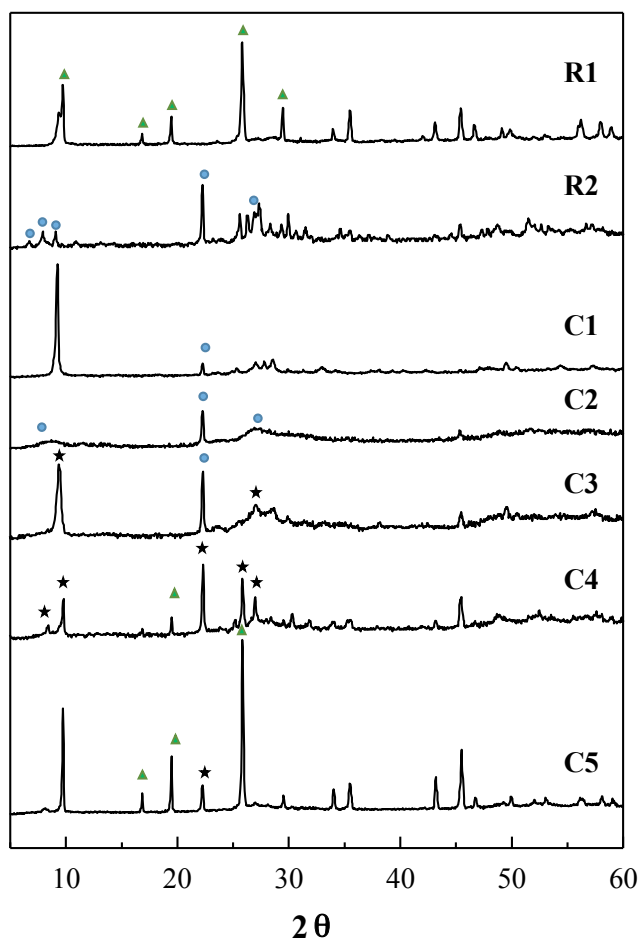


Figura 3.1 DRX de los sólidos de MoV preparados a diferentes pH del gel de síntesis: C5) 1,8; C4) 2,0; C3) 2,2; C2) 2,7; C1) 3,2. Con fines comparativos se muestra un sólido con estructura hexagonal obtenido por reflujo (R1) y un sólido MoVTe con estructura M1 obtenido por síntesis hidrotermal (R2). Símbolos: ● fase M1 ortorrómbica, ★ fase trigonal y ▲ fase hexagonal.

Del análisis de los difractogramas de rayos X de las muestras C1 a C5, es posible concluir que las estructuras cristalinas formadas varían claramente dependiendo del pH del gel de síntesis. Así, el precursor C1, con un pH de síntesis de 3.2, presenta reflexiones características de la fase VOMoO_4 (JCPDS: 18-1454), $2\theta = 26.9$ y 28.3° . En el caso del precursor C2, con un pH del gel de síntesis de 2.7, se pueden observar las reflexiones características de la fase M1 ortorrómbica (no completamente definida) junto al pico a 22.2° , característico de la estructura laminar a lo largo del eje c. La presencia de picos anchos en la región por debajo de $2\theta = 10^\circ$ indica que el material no es completamente cristalino⁴⁵

Una disminución del pH del gel de síntesis hasta 2.2 (precursor C3) favorece claramente la obtención de un material con fase M1 mayoritaria, junto a la presencia de una segunda fase cristalina minoritaria con simetría trigonal (fase trigonal)⁴⁰.

En el caso del precursor C4 (obtenido a un pH del gel de síntesis de 2,0) se observa por DRX la presencia de la fase trigonal de forma mayoritaria, con la presencia de los picos de

difracción característicos de esta fase a $2\Theta = 4.79, 8.3, 9.7, 22.17, 25.7, 26.9, 30.1$ y 31.7° . Sin embargo, junto a estos picos de difracción, se observa la presencia de otros picos a $2\Theta = 16.8$ y 19.6° los cuales pueden asignarse a la presencia de la fase de óxido de molibdeno hexagonal.

Por último, la muestra C5, obtenida a un pH del gel de síntesis de 1.8, presenta reflexiones en $2\Theta = 9.6, 16.7, 19.4, 25.8$ y 29.3° , características de una fase con simetría hexagonal (JCPDS 00-021-0569). Por otro lado, en las muestras C1 y C3, aparece también un pico de difracción a un ángulo $2\Theta = 8.3^\circ$ que puede corresponder con un heteropoliácido de Mo y/o V ⁴⁶.

En la **figura 3.2** se muestran los difractogramas de rayos X de los sólidos después de la etapa de post-tratamiento. A la izquierda, **figura 3.2 A**, se observan los difractogramas de rayos X de los materiales sometidos a un tratamiento térmico a 400°C en N_2 , y a la derecha, los precursores tratados con ácido oxálico y un posterior tratamiento térmico a 400°C en N_2 (**figura 3.2 B**). Debemos señalar que en el caso del material R1, el tratamiento en N_2 fue a 600°C , dado que la estructura M1 en materiales Mo-V-Te es estable a temperaturas más altas que la necesaria para activar materiales Mo-V-O.

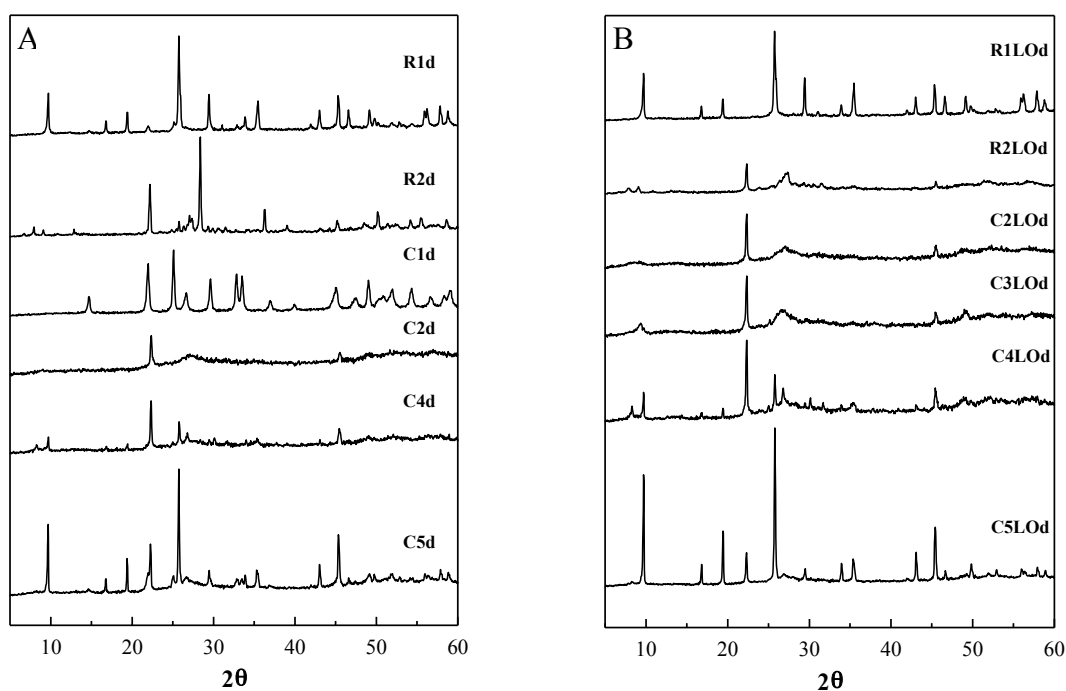


Figura 3.2. DRX de los diferentes sólidos de MoV sometidos a diferentes post-tratamientos, **(d)**: tratamiento en N_2 a 400°C , y **(LOd)**: lavado con ácido oxálico 0,01M y tratado en N_2 a 400°C .

Una de las consecuencias del post-tratamiento del precursor es que el pico asociado al heteropoliácido, $2\Theta = 8.3^\circ$, desaparece para los materiales C1 y C3. Esto puede ser debido a que en el caso del tratamiento con ácido oxálico, se disuelve. Y, en el caso del tratamiento térmico a 400°C en N_2 , dicha fase se descompone en diferentes óxidos puros o mixtos.

Para los catalizadores C4 (con la presencia de la fase trigonal y hexagonal) y C5 (con la presencia de fase hexagonal) se observan pequeños cambios en las intensidades relativas de los picos de ambas fases: $2\theta = 22.17^\circ$ para la fase trigonal, y $2\theta = 16.7$ y 19.5° para la fase hexagonal. Esto puede deberse a pequeños cambios en la proporción (o en la cristalinidad) de las fases cristalinas en el catalizador activado.

Por otra parte, en el caso de los materiales C2LOd, C4LOd y C5LOd (es decir los materiales C2, C4 y C5 tratados con una disolución acuosa de ácido oxálico y posterior tratamiento térmico a 400°C , respectivamente) (**figura 3.2 B**), los DRX no muestran variaciones significativas respecto a los DRX materiales sólo tratados a 400°C (C2d, C4d y C5d, respectivamente) (**figura 3.2 A**).

En el caso del precursor C1, la muestra se solubiliza completamente durante el tratamiento con una disolución acuosa de ácido oxálico. Sin embargo, cuando este mismo precursor se trata térmicamente a 400°C en N_2 , se observa la descomposición del molibdato de vanadilo y la formación de óxidos de Mo y V⁴⁷

Por otro lado el tratamiento con una disolución acuosa de ácido oxálico del precursor C3, y posterior tratamiento térmico a 400°C (C3LOd) (**figura 3.2 B**), conlleva la desaparición de los picos relacionados con la fase trigonal ($2\theta = 26.9^\circ$), quedando tanto sólo el difractograma característico de un material que presenta la fase M1.

En la **figura 3.3** se muestran los espectros infrarrojos de los precursores en la región de baja frecuencia ($1200\text{-}400\text{cm}^{-1}$). Para el precursor R2, con estructura M1 de referencia (espectro a de la **figura 3.3**), se pueden observar bandas a 924 , 865 , 808 , 719 y 603 cm^{-1} , de las cuales, la banda a 924 cm^{-1} se puede atribuir a la tensión de vibración del enlace $\text{Mo}=\text{O}$, esta señal se ha encontrado en la fase ortorrómbica MoO_3 relacionada con los oxígenos terminales de la estructura⁴⁸; las bandas 865 , 808 y 719 cm^{-1} a Mo-O-Mo ; y 603 cm^{-1} a V-O-Mo ⁴⁹. Por otro lado, el material de referencia con estructura hexagonal (R1), presenta bandas a 1002 , 976 , 924 , 576 y 535 cm^{-1} . Los precursores preparados, presentan diferentes bandas en función del pH de síntesis. Así, el precursor preparado a $\text{pH}=3.2$, presenta una banda a 576 cm^{-1} que aparece para óxidos de Mo-V con fase tetragonal⁴⁰. Mientras que los precursores C2, C3 y C4 presentan bandas que se pueden asignar tanto a las frecuencias de vibración de los enlaces de la fase M1 como de la hexagonal. En función de las distintas intensidades de estas bandas, se puede decir que, el precursor C2 tiene unas bandas que se corresponden, en su mayoría, con la fase M1; mientras que los precursores C3 y C4 tienen mas bandas que coinciden con las bandas que presenta R1, con fase hexagonal.

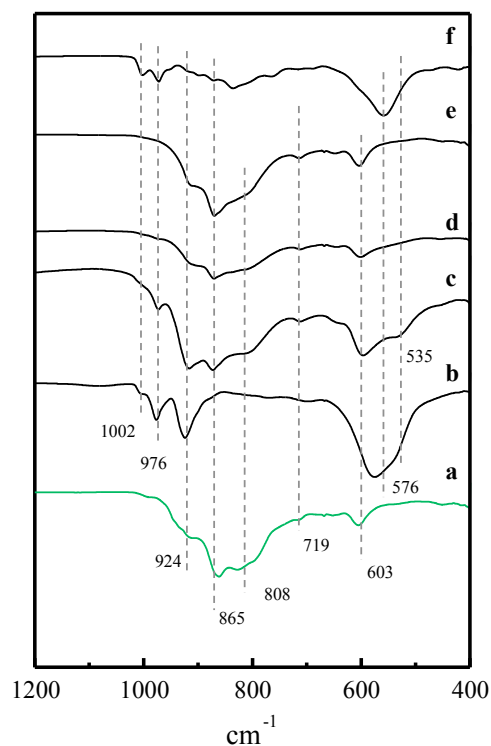


Figura 3.3. Espectro FTIR de los precursores: a) R2; b) R1; c) C5; d) C4; e) C2 y f) C1.

En la **figura 3.4** se pueden observar los espectros infrarrojos de los catalizadores sometidos a diferentes tratamientos: **A)** precursores tratados térmicamente a 400°C en presencia de N², y **B)** tratados con ácido oxálico seguido de tratamiento térmico a 400°C en N₂.

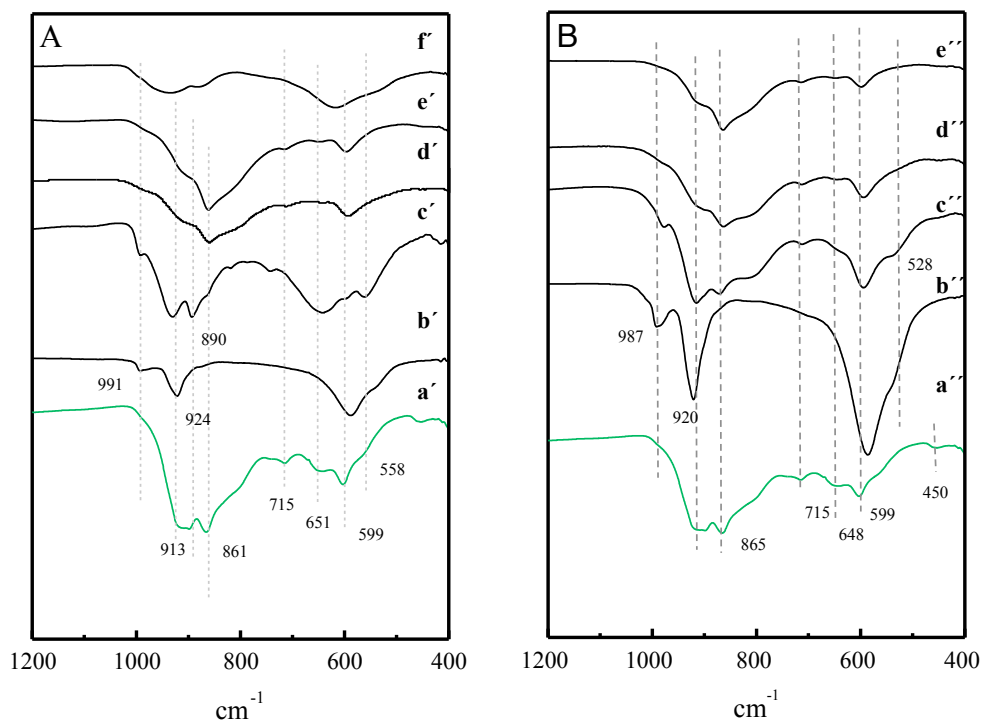


Figura 3.4. Espectros FTIR de los catalizadores sometidos a tratamiento térmico a 400°C/N₂ (**A**): a')R2d; b')R1d; c')C5d; d')C4d; e')C2d; f')C1d. (**B**) catalizadores tratados con ácido oxálico seguido de tratamiento a 400°C/N₂: a'')R2d; b'')R1LOd; c'')C5LOd; d'')C4LOd; e'')C2LOd.

Para el catalizador de referencia R2, con estructura M1, (espectros a' y a'' en **figuras 3.4 A y B**, respectivamente) se observa que ambos presentan las mismas bandas a con diferentes intensidades. Los catalizadores que presentan fase hexagonal, R1 y C5, tras el tratamiento con ácido oxálico seguido de tratamiento térmico, presentan las bandas a 920 y 599 cm^{-1} más intensas que cuando sólo son sometidos a tratamiento térmico. Mientras que en el catalizador con fase M1, C2 (espectros e' y e'' en **figuras 3.4 A y B**), no se aprecia diferencia de intensidad en las bandas más características, 860 y 680 cm^{-1} , tras ambos tratamientos.

En la **figura 3.5** se muestran los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras frescas, mientras que en la **tabla 3.2** se muestran las diferencias de peso observadas. En este último caso, los cambios de peso se han agrupado dependiendo del rango de temperatura al que se producen. Como se puede observar, se obtienen diferencias significativas en función del pH de gel de síntesis empleado en estos materiales, lo que sin duda se puede relacionar con la fase cristalina que presenta cada material.

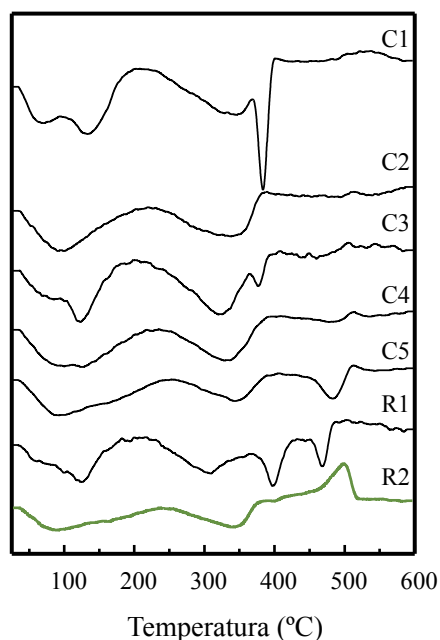


Figura 3.5. Estudio termogravimétrico de los precursores sintetizados a diferentes pH: C5) 1,8; C4) 2,0; C3) 2,2; C2) 2,7; C1) 3,2. Con fines comparativos se muestra un sólido con estructura hexagonal obtenido por reflujo (R1) y un sólido MoVTe con estructura M1 obtenido por síntesis hidrotermal (R2)

En todos los casos se observa una primera pérdida de masa, en torno a 100°C, debido a la eliminación de agua, y una segunda pérdida, correspondiente a cationes amonio, en torno a 300°C. Además, en el caso de los precursores C1, C3, C5 y R1 se observa otra pérdida de peso en el rango de 350-475°C, que se debería a la pérdida de amoniaco y quizás agua fuertemente retenida. Así, se puede observar que dicha pérdida es más acusada para el precursor C1, la cual

coincidiendo con DRX es la que presenta un pico intenso a $2\theta = 8.3^\circ$. Por tanto, la pérdida de peso podría estar relacionada con la descomposición del heteropoliácido.

Sin embargo, la pérdida de peso en la muestra C3 es menor. En este caso, la pérdida de peso estaría asociada a la pérdida de amonio en los canales de la estructura M1. Por otra parte, en el caso del catalizador C5 la pérdida de peso se debería a la eliminación de iones de amonio y agua en los canales de la estructura de la fase hexagonal, pérdida que se produce a mayores temperaturas (475°C).

Tabla 3.2. Pérdida y ganancia de peso en función de la temperatura para cada uno de los precursores sintetizados

	Pérdida de peso (%)			Ganancia de peso (%)
	30-250°C	250-350°C	350-475°C	475-600°C
C1	-4.59	-2.76	-1.24	+0.606
C2	-3.32	-2.34	-	+0.494
C3	-3.6	-3.23	-0.45	+0.34
C4	-3.68	-2.16%	-	+0.2425
C5	-3.32	-	-1,92	-
R1	-2.8	-2.54%	-1,65	-
R2	-2.33	-1.34%	-	+0.9

De estos resultados es posible asociar que, si la pérdida tiene lugar a menores temperaturas (400°C) se debe a la presencia de heteropoliácidos, mientras que cuando se da a temperaturas superiores (475°C) probablemente se debe a la eliminación de amonio/agua en los canales de las estructuras de los óxidos metálicos formados.

Por último, debemos indicar que en el caso de los precursores C1, C2, C3, C4 y R2 ,se observa un aumento de peso a temperaturas superiores a 475°C, lo que sugiere que estas muestras se oxidan a esta temperatura, y por lo tanto, el vanadio (o el molibdeno) deben de estar en un estado de oxidación menor: +4 (para vanadio) o +5 (para molibdeno). Este hecho demuestra que los catalizadores deben estar parcialmente reducidos para la formación de la fase M1 ortorrómbica, un bronce de molibdeno y vanadio.

Por otro lado, se ha estudiado por TPR-H₂, la reducibilidad de los catalizadores tratados térmicamente a 400°C, en especial los materiales tratados con una disolución acua de ácido (serie *CnLOd*). Sin embargo, y visto que los materiales obtenidos a pH intermedios presentan mezclas de fases, se presentará solamente los resultados obtenidos con los materiales que presentaban fases puras, hexagonal y M1.

En primer lugar, los catalizadores con estructura M1, como es el catalizador de referencia Mo-V-Te (**Figura 3.6 a**) y el catalizador C2LOd (**Figura 3.6 d**) la reducción tiene lugar a temperaturas alrededor de los 500°C. La presencia de dos bandas implica la existencia de dos especies con diferente reducibilidad. Esto puede ser debido a los diferentes entornos de coordinación del V⁺⁵.

Por otro lado, la reducibilidad para los dos catalizadores que presentaban simetría hexagonal es muy diferente. En el caso del catalizador que presenta fase hexagonal pura, y que ha sido preparado por el método de reflujo, (**Figura 3.6 b**) se observa una banda muy intensa a 674°C, esta temperatura de reducción tan elevada está relacionada con el tamaño de cristal ya que el acceso de la molécula de hidrógeno es más difícil. El otro catalizador que presenta fase hexagonal, C5LOd (**Figura 3.6 c**), muestra un perfil TPR similar al de los catalizadores con fase M1. Estos resultados indican que aunque los catalizadores presenten la misma fase cristalina mediante DRX, tanto el método de preparación como el tratamiento con ácido oxálico son cruciales para la obtención de catalizadores MoV con fase M1 ortorrómbica. Asimismo, los catalizadores que presentan fase M1 o similar a ésta tienen una mayor reducibilidad que los catalizadores con estructura hexagonal.

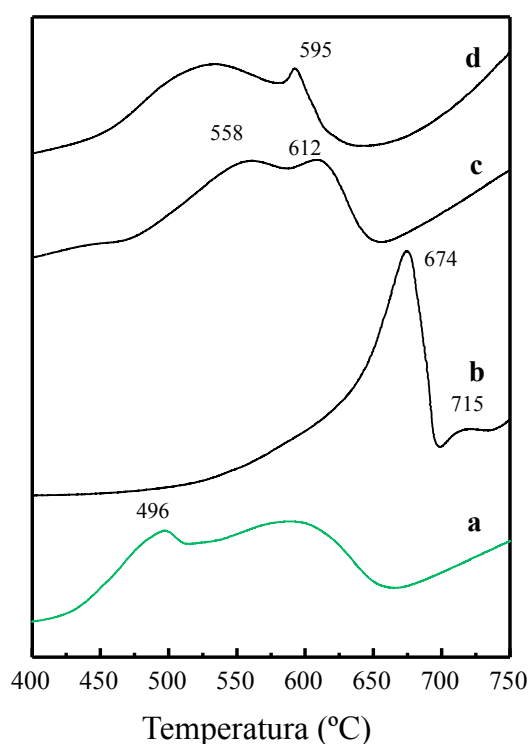


Figura 3.6. Curvas TPR-H₂ de las muestras tratadas con ácido oxálico. a)R2d, b)R1LOd, c)C5LOd y d)C2LOd

Con el fin de analizar la densidad de centros ácidos de estos catalizadores, se ha realizado un estudio mediante desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃). En la **figura 3.7** se muestran las curvas TPD-NH₃ obtenidas para los catalizadores C2LOd, C5LOd y R1LOd. Se pueden observar grandes diferencias en la intensidad del máximo para el caso de la

muestra C2LOd, si bien, en los tres casos, se puede observar que la temperatura del máximo de desorción es similar (210°C). Sin embargo, en el caso de la muestra C2LOd (con estructura M1) se observa un segundo máximo relativo a 300°C, por lo que se puede concluir que este catalizador tiene una mayor densidad de centros ácidos, con una parte importante de ellos con fortaleza ácida alta.

Por otro lado, los resultados que se muestran en la **tabla 3.3** (en el que se muestra el consumo de amoniaco en estos experimentos) corroboran que la muestra que presenta mayor carácter ácido es el catalizador C2LOd.

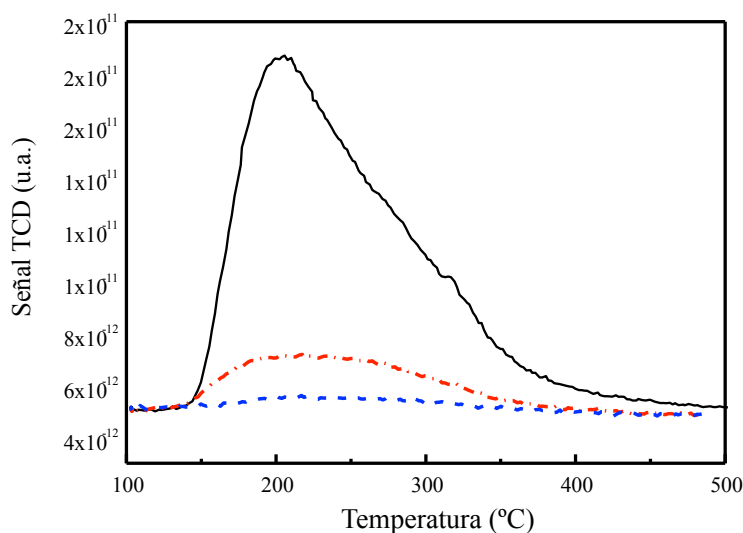


Figura 3.7. Curvas de TPD-NH₃ de los catalizadores: — — — R1LOd, - . - . C5LOd y ————— C2LOd

Tabla 3.3. Resultados de los experimentos TPR-H₂ y TPR-NH₃ para los catalizadores estudiados

	A _{BET} (m ² /g)	TPR-H ₂ ^a		TPD-NH ₃ ^b	
		T (°C)	mmol H ₂ /g	T (°C)	μmol NH ₃ /g
R1	10.15	674.3	4.80	202	68.87
C5	3.25	559.6	5.23	193.2	102.97
C4	5.32	520.4	5.30		
C2	32.55	531.6	5.25	177.9	166.67
R2	6.79	496.8	5.59	153	84.38

*a) Consumo de H₂ durante el experimento de TPR-H₂

*b) Cantidad de amoniaco adsorbido durante el experimento por gramo de catalizador

En la **tabla 3.4** se muestran los resultados XPS de los catalizadores Mo-V-O. Para los catalizadores C5LOd y C2LOd no hay diferencias significativas entre la composición superficial (determinada por XPS) y la composición másica (determinada por ICP) (**tabla 3.1**). Sin

embargo, en el caso del catalizador preparado por el método de reflujo y que presenta fase hexagonal (R1LOd) hay una gran diferencia, siendo la composición superficial mucho más rica en vanadio que la composición global del catalizador.

Si consideramos los resultados de TPR, y el hecho de que este material presenta un tamaño de cristal superior al del resto de los catalizadores, los resultados obtenidos por XPS sugieren un enriquecimiento de vanadio en la superficie del catalizador.

Tabla 3.4. Resultados XPS de los catalizadores estudiados

	Composición Superficial	V ³⁺ (%)	V ⁴⁺ (%)	V ⁵⁺ (%)
R1LOd	Mo ₁ V _{0.44}	9.89	31.52	58.60
C5LOd	Mo ₁ V _{0.2}	17.87	38.25	43.87
C2LOd	Mo ₁ V _{0.19}		58.59	41.41

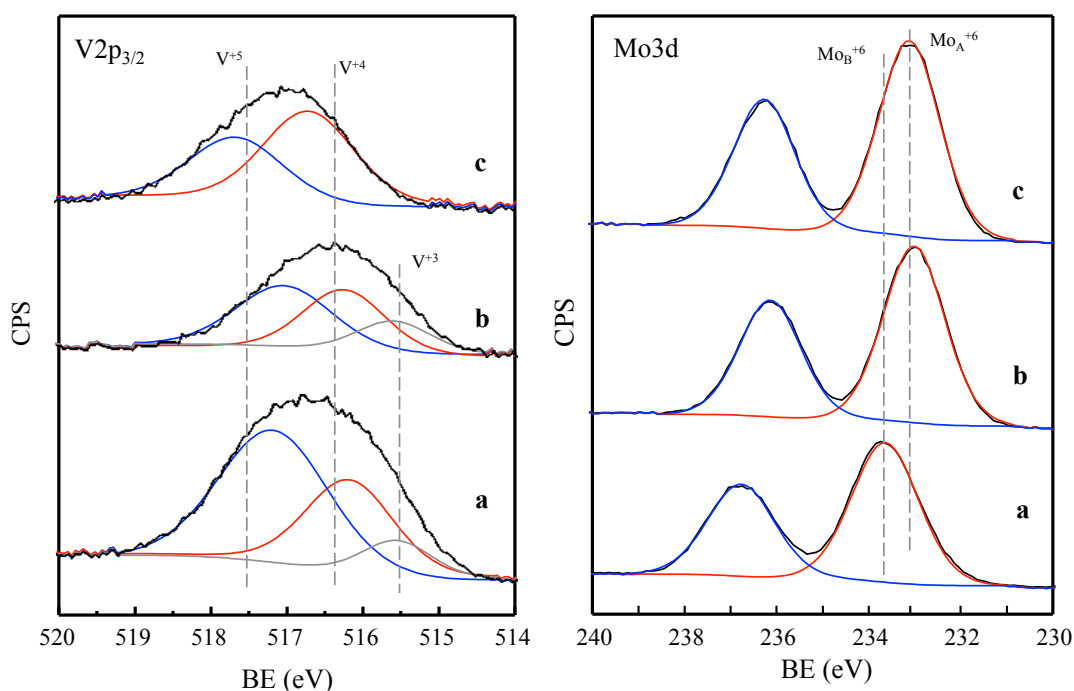


Figura 3.8. Espectros XPS de la señal V2p y Mo3d para los catalizadores: a) R1LOd, b) C5LOd y c) C2LOd

Los espectros V2p_{3/2} y Mo3d de los catalizadores se muestran en la **figura 3.8**. Los espectros V2p_{3/2} de los tres catalizadores están formados por la contribución de dos componentes a 517.6 eV y 516.5 eV relacionadas con la presencia de los estados de oxidación V⁺⁵ y V⁺⁴, respectivamente⁵⁰. Además para las muestras C5LOd y R1LOd, que son las que presentaban fase de óxido de molibdeno hexagonal, aparece la contribución de una tercera componente a 515.85 eV asociada al estado de oxidación V⁺³⁵¹. Empleando la deconvolución de

los espectros ha sido posible determinar la concentración de cada uno de los estados de oxidación en las diferentes muestras, de manera que la tendencia observada ha sido un aumento de la concentración de V^{+3} en las muestras que presentan fase hexagonal (R1LOd y C5LOd), llegando a no observarse la presencia de estas especies para el catalizador con fase M1 ortorrómbica. En el caso de las especies V^{+4} la tendencia es un aumento de la concentración cuando se forma la fase M1. Las especies de V^{+5} por su parte, aumentan cuanto mayor es la formación de la fase hexagonal. Esta tendencia hace pensar que las especies de vanadio cuando el catalizador tiene fase hexagonal están muy oxidadas o muy reducidas mientras que en el caso de la fase M1 ortorrómbica hay un equilibrio en la concentración de ambas especies. Este hecho hace pensar que en el caso de los catalizadores con fase M1 puede estar teniendo lugar la formación de los pares V^{+4} -O-Mo $^{6+}$ que favorecen el mecanismo Mars Van Krevelen.

Por otro lado los espectros XPS de Mo3d muestran diferencias en cuanto al entorno del Mo $^{+6}$ ya que hay un desplazamiento energético de la banda asociada al molibdeno entre los diferentes catalizadores. Es posible observar la presencia mayoritaria de una banda, denominada como Mo $_A^{+6}$ (232.8 eV) para los catalizadores con fase óxido de molibdeno hexagonal (**figura 3.8 B**; espectros b y c). Mientras que para el catalizador C2LOd (**Figura 3.8 B**; espectro a) la componente mayoritaria es Mo $_B^{+6}$ (233.8 eV). En ninguna de las muestras se ha observado la presencia de especies Mo $^{+5}$ las cuales aparecen generalmente a 231.7 eV ⁵².

Los espectros de UV-vis de las muestras tratadas con ácido oxálico se muestran en la **figura 3.9** Las bandas entre 200-500 nm aparecen debido a la presencia de las especies V^{+5} , concretamente las bandas en el rango entre 400-500 nm se deben a las especies de V^{+5} en coordinación octaédrica⁵³. Por otro lado, la absorción en la región 600-750 nm suele estar relacionada con la presencia de cationes V^{+4} . De esta manera se puede relacionar el estado de oxidación de las especies con la fase cristalina que presentan los catalizadores. En el caso del catalizador con fase hexagonal pura, **figura 3.9** espectro b, no hay apenas presencia de V^{+4} mientras que para el resto de las muestras se observa una banda muy bien definida. Estos resultados están en sintonía con los obtenidos mediante XPS, donde se veía que conforme disminuía la presencia de fase hexagonal lo hacía también el contenido de V^{+5} . De manera que se puede decir que la fase hexagonal es una fase más oxidada que la fase ortorrómbica.

3.2. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS

En la **figura 3.10 A** se representa la variación de la conversión de etano con la temperatura de reacción para los catalizadores C1d, C2d, C4d y C5d. Además, con fines comparativos, se muestran los resultados catalíticos para los catalizadores R1d y R2d, con estructuras hexagonal y ortorrómbica (M1), respectivamente. Los catalizadores con fase hexagonal, R1 y C5, son inactivos; mientras que los catalizadores R2d, C2d y C4d, son los catalizadores más activos en la deshidrogenación oxidativa de etano. Tanto el catalizador R2d como el catalizador C2d presentan como fase mayoritaria ortorrómbica M1, mientras que C4d presenta la fase trigonal.

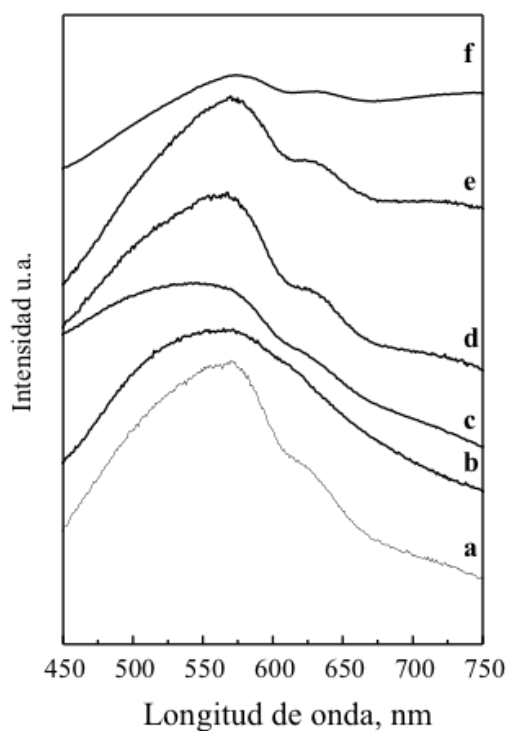


Figura 3.9. Espectros UV-Vis de los catalizadores tratados con ácido oxálico y posterior tratamiento térmico a 400°C en N₂; a) R2LOd; b) R1LOd; c) C5LOd; d) C4LOd; e) C5LOd y f) C2LOd.

En términos de selectividad a etileno, la **figura 3.10 B** muestra la variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano. El catalizador R2d (Mo-V-Te-O) presenta la mayor selectividad a etileno, con valores de selectividad a etileno del 90% para conversiones de etano del 50%. Los catalizadores que presentan fase hexagonal, C5d y R1d, han resultado ser los catalizadores menos selectivos a etileno. Por otro lado, los catalizadores C2d y C4d (que presentan las fases cristalinas M1 y trigonal, respectivamente) presentan una selectividad a etileno alta y han resultado ser los catalizadores Mo-V-O más selectivos a etileno. Sin embargo, la selectividad a etileno fue inferior a la observada con el catalizador Mo-V-Te.

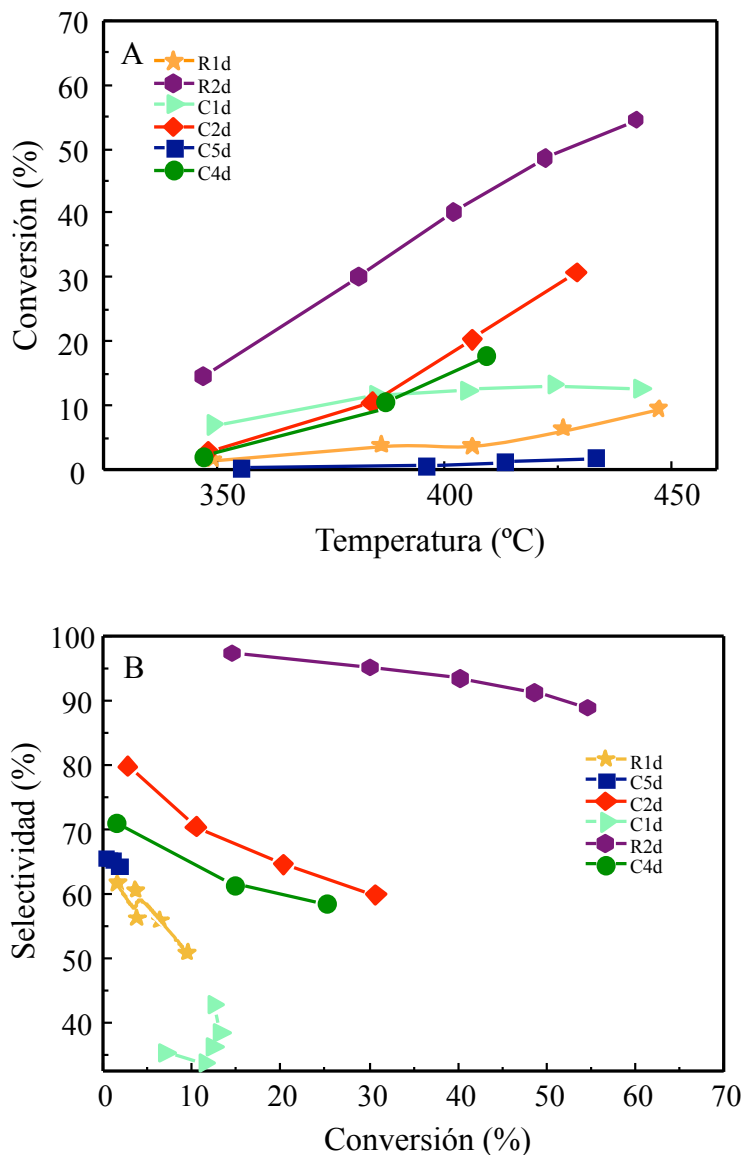


Figura 3.10. Actividad catalítica para los catalizadores tratados a 400°C en N₂. **A)** Variación de la Conversión de C₂ frente a la temperatura del lecho, y **B)** Variación de la Selectividad a C₂ frente a la Conversión. Condiciones de reacción C₂/O₂/He: 9/7/84. 500 mg catalizador, W/F=80 g_{cat}·molC₂·h⁻¹.

Por otro lado, cuando los precursores se tratan con una disolución acuosa de ácido oxálico antes de someterlos a la activación térmica, los resultados catalíticos varían respecto a los materiales no tratados (serie Cnd). En la **figura 3.11 A** se muestra la variación de la conversión de etano con la temperatura de reacción para los catalizadores tratados con ácido oxálico seguido de tratamiento térmico. Así, el catalizador C3LOd (que de acuerdo con la **figura 3.1** muestra la presencia mayoritaria de la fase ortorrómbica) presenta las mayores conversiones de etano. Cabe destacar, sin embargo, que el catalizador C2LOd muestra la menor conversión de etano, aunque la conversión de etano fue mayor que la observada para el catalizador sin tratamiento con ácido oxálico (C2d). Para el resto de catalizadores, que no presentan como fase

mayoritaria la fase M1, las fases impuras se disuelven en el ácido oxálico proporcionando una mayor presencia de la fase activa y por lo tanto se favorece un aumento de la selectividad.

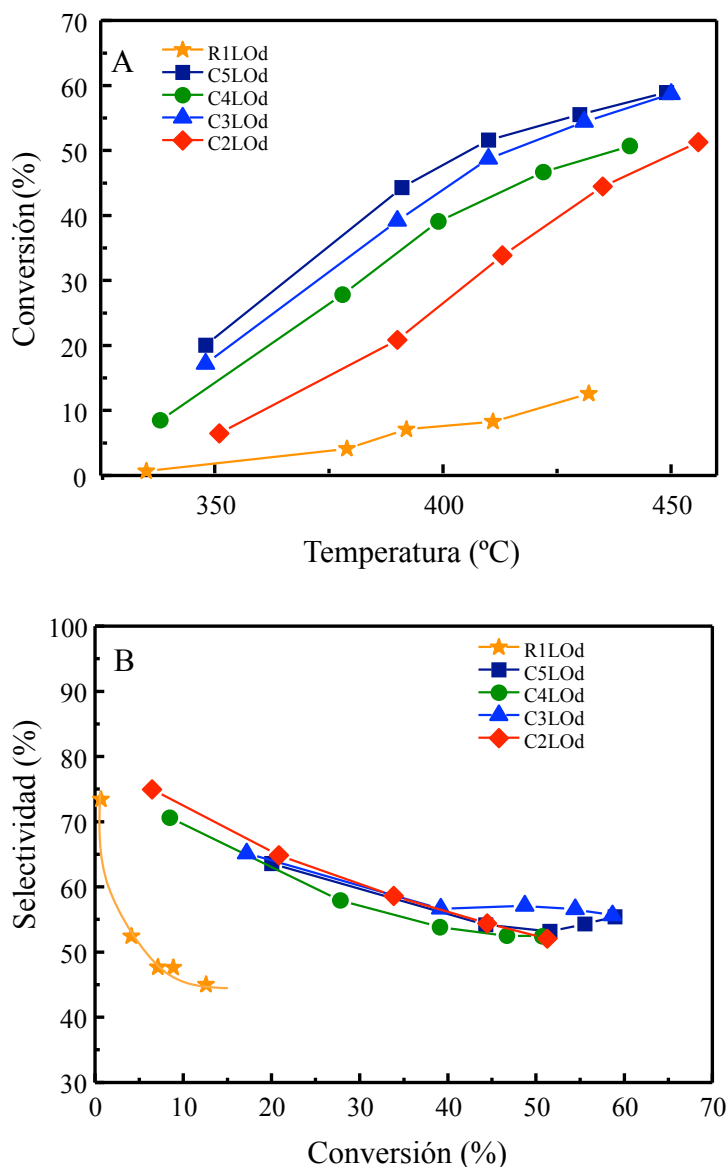


Figura 3.11. Actividad catalítica para los catalizadores tratados con ácido oxálico y posterior tratamiento térmico a 400°C en N₂. **A)** Variación de la Conversión de C₂ frente a la temperatura del lecho, y **B)** Variación de la Selectividad a C₂ frente a la Conversión. Condiciones de reacción C₂/O₂/He:9/7/84. 500 mg catalizador; W/F=80 g_{cat}·molC₂·h⁻¹. Los catalizadores C5LOd y R1LOd se han probado a W/F=160 g_{cat}·molC₂·h⁻¹

En la **figura 3.11 B** se muestra la variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano para los catalizadores de la serie C_nLOd. En el caso del catalizador C2LOd, la selectividad a etileno para una conversión de etano determinada fue inferior respecto al mismo catalizador sin tratamiento con ácido oxálico (C2d), por lo que, en este caso, el tratamiento en ácido oxálico no ha tenido un efecto positivo. También se puede observar que, con el tratamiento

previo en ácido oxálico, los catalizadores que no tienen fase M1 alcanzan selectividades comparables con el catalizador C2LOd. Sólo en el caso del catalizador de referencia R1LOd, con fase hexagonal, se observa una selectividad a etileno (con una actividad muy baja en la deshidrogenación oxidativa de etano).

En la **figura 3.12** se presenta, comparativamente, las conversiones de etano y selectividad a etileno de los distintos catalizadores para una misma temperatura de reacción, 400°C; i) catalizadores tratados a 400°C en presencia de N₂ (**figura 3.12 A**), y ii) catalizadores tratados con ácido oxálico seguido de tratamiento a 400°C en N₂ (**figura 3.12 B**). Como se puede observar, para el catalizador con fase hexagonal mayoritaria, C5, el tratamiento con ácido oxálico (C5LOd) hace que aumente la conversión, pero la selectividad apenas se modifica. Por lo que el tratamiento con ácido oxálico es positivo cuando la fase cristalina mayoritaria no es M1.

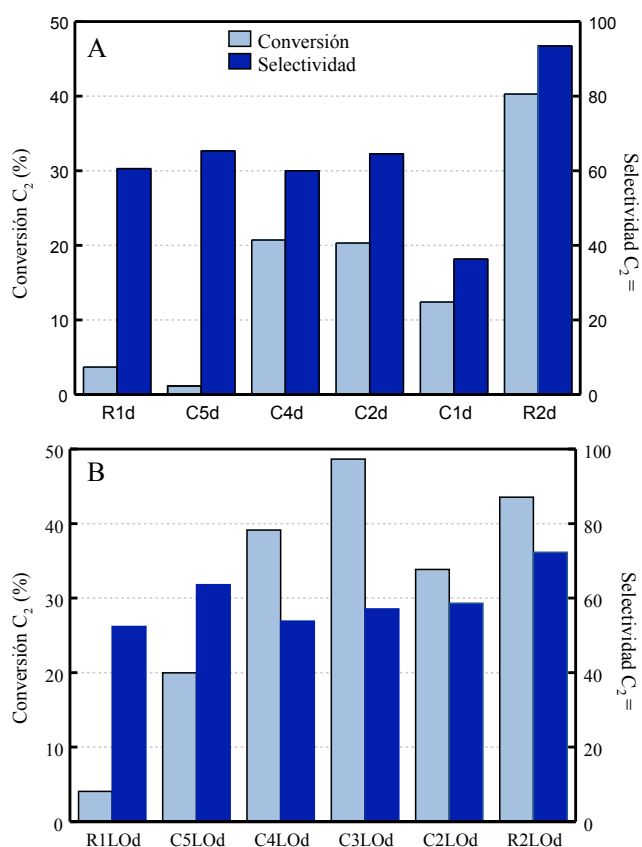


Figura 3.12 Conversión y selectividad para los catalizadores estudiados a una misma temperatura (400°C). **A)** Tratados térmicamente a 400°C y **B)** tratados con ácido oxálico y posterior tratamiento térmico.

3.2.1 Estudio de la estabilidad de los catalizadores en presencia de aire y/o nitrógeno.

Finalmente, se realizó un estudio sobre el catalizador C2, para conocer la influencia del tratamiento térmico dependiendo de si éste se llevaba cabo en aire (C2a) o en nitrógeno (C2d).

Tan solo recordar que el material C2 ha sido aquel que presentaba una mayor cantidad de fase M1 en el precursor, tal y como se puede observar a partir de los resultados de DRX, **figura 3.1**.

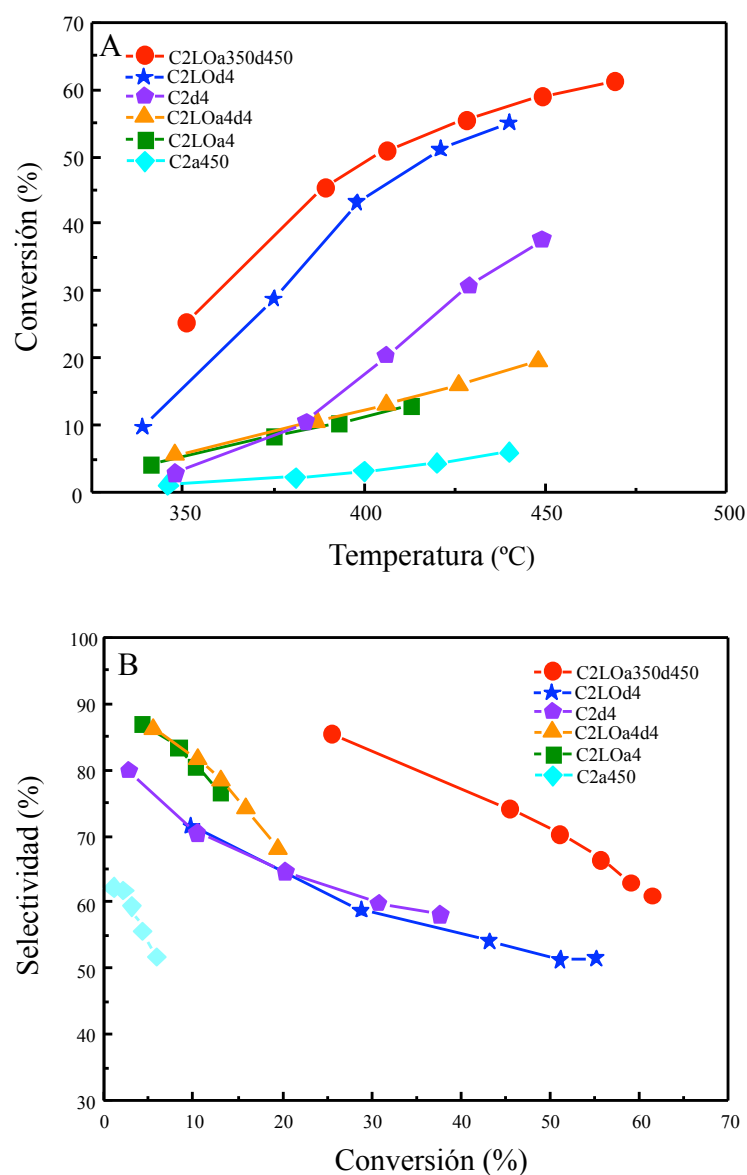


Figura 3.14 Actividad catalítica para los catalizadores con diferentes pos-tratamientos, ● C2 tratado con ácido oxálico, tratado en aire a 350°C y tratado en N₂ a 450°C; ★ C2 tratado con ácido oxálico y tratado en N₂ a 400°C; ◆ C2 tratado a 400°C en N₂; ▲ C2 tratado con ácido oxálico, seguido de tratamiento en aire a 400°C y tratamiento en N₂ a 400°C; ■ C2 tratado con ácido oxálico, seguido de tratamiento térmico en aire a 400°C; ◇ C2 tratado en aire a 450°C. **A)** Variación de la Conversión de etano frente a la temperatura del lecho, y **B)** Variación de la Selectividad a C₂⁼ frente a la Conversión de etano. Condiciones de reacción C₂/O₂/He: 9/7/84. 500 mg catalizador, W/F=80 g_{cat}·molC₂·h⁻¹.

En la **figura 3.14** se muestra la variación de la conversión de etano con la temperatura de reacción para materiales tratados térmicamente en diferentes atmósferas y temperaturas. Estos resultados sugieren que el tratamiento térmico tiene una influencia importante en las propiedades catalíticas de estos materiales.

En primer lugar cabe destacar que los catalizadores con menor selectividad a etileno, fueron aquellos no tratados previamente con una disolución acuosa de ácido oxálico, es decir los catalizadores C2a450 y C2d4.

Sin embargo, el tratamiento de este precursor con una disolución acuosa de ácido oxálico y posterior tratamiento térmico a 400°C en N₂ (catalizador C2LOd4) no produce una mejora en la selectividad a etileno aunque si se ve in efecto positivo en la conversión de etano.

A la vista de estos resultados, se ha estudiado también la influencia de hacer un tratamiento térmico previo en aire (después del tratamiento con ácido oxálico) y antes del tratamiento final en atmósfera de nitrógeno. Este es el caso de los catalizadores C2LOa350d4 y C2LOa400d4 en el que la temperatura de calcinación en aire fue de 350 o 400°C, respectivamente.

Los resultados mostrados en la **figura 3.14** indican que un tratamiento térmico inicial a 350°C en aire del precursor tratado con ácido oxálico tiene un efecto positivo en las propiedades catalíticas, Sin embargo, si este tratamiento térmico en aire se lleva a cabo a temperaturas superiores pueden tener una influencia negativa ya que la fase M1 se podría oxidar para dar otras fases cristalinas no activas.

En efecto, se ha observado la transformación parcial de la fase M1 en óxido de molibdeno (MoO₃), y un descenso drástico de de la conversión de etano. Un hecho a destacar del tratamiento en aire de estos catalizadores es que, además de que presentan buenas conversiones, son los más selectivos a etileno. Este hecho indica que con el tratamiento en aire sí que podemos estar modificando las propiedades catalíticas de los catalizadores modificando de alguna manera los estados de oxidación de las especies Mo, V en la superficie del catalizador.

Para poder explicar las diferencias observadas, se investigó la estructura de los catalizadores por difracción de rayos X (**figura 3.15**). Los catalizadores que se calcinaron en aire a temperaturas superiores a 350°C (difractogramas a, b y c) presentan reflexiones características de la fase MoO₃, lo que indica que por encima de 350°C el tratamiento térmico en aire descompone el catalizador, y pierde la actividad. Mientras que los catalizadores que no se calcinaron en aire (difractogramas e y d) mantienen la estructura M1, y el catalizador tratado en aire a 350°C también mantiene las reflexiones características de la fase M1, con un grado de cristalinidad mayor.

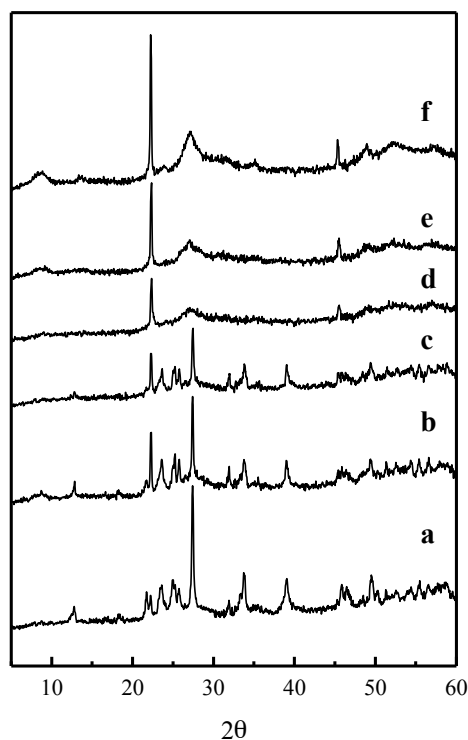


Figura 3.15 DRX de los catalizadores sometidos a diferentes post-tratamientos. **a)** C2a450, **b)** C2LOa4, **c)** C2LOa4d4, **d)** C2d4, **e)** C2LOd4 **f)** C2LOa350d4

Para los catalizadores con estructura M1, se realizó un estudio por microscopía de barrido, y las imágenes obtenidas se muestran en la **figura 3.16**. En las imágenes A y B se puede observar que el catalizador C2LOa350d4 presenta pequeños cristales con forma alargada sin una orientación particular. En el caso del catalizador C2d4 (imágenes C y D de la **figura 3.16**) la morfología que presenta es similar, sin embargo la distribución de tamaños observada es menos homogénea, lo que hace que las agujas más pequeñas formen agregados, haciendo menos accesible la superficie activa de los cristales. Estos cristales son similares a los observados para materiales Mo-V-Te y Mo-V-Te-Nb con alta selectividad a etileno⁴⁰

Por tanto, la morfología de los cristales también parece estar relacionada con los parámetros de síntesis de estos materiales y con la estructura de las fases cristalinas. Así es conocido que la fase M1 se forma en agujas (de ahí la intensidad alta de la reflexión a 2 theta de 22.2, que corresponde con espaciado entre laminas en el eje c.

Sin embargo, los cristales de la fase M2, bronce pseudo-hexagonal, suelen ser en forma de placas, lo que condiciona que la intensidad del pico de reflexión a 2 theta de 22.2 sea relativamente poco intensa.

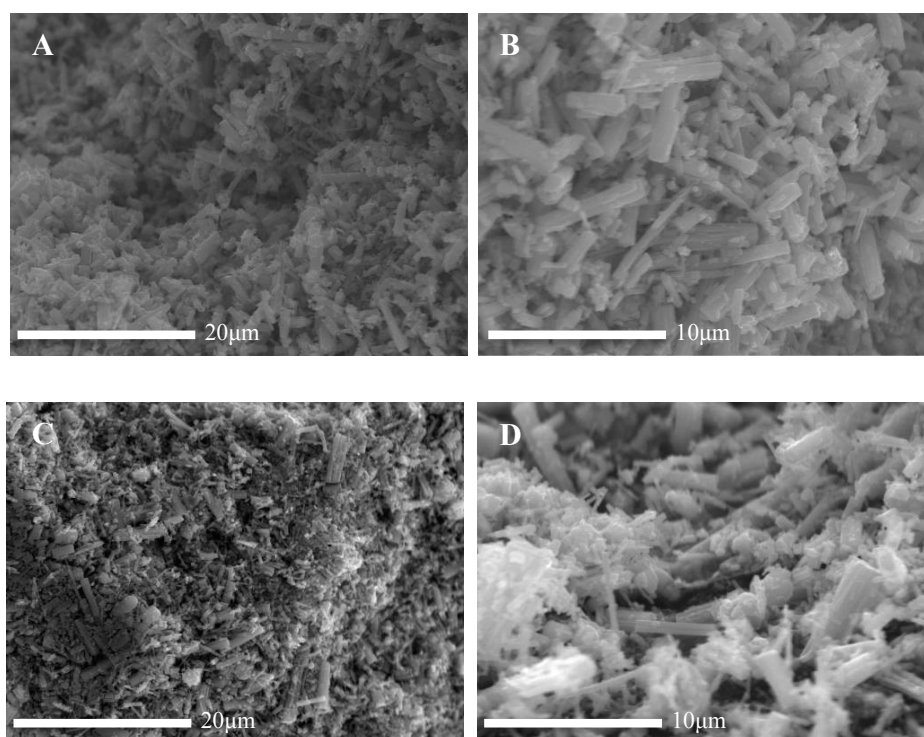


Figura 3.16 Imágenes SEM de los catalizadores C2LOa350d4 **A)** x2500, **B)** x5000; y C2d4 **C)**x2500, **D)** x5000.

Por tanto, si parece probable que haya que estudiar con mas intensidad los cambios de morfología de estos materiales y ver cómo afectan los tratamientos post-síntesis

4. CONCLUSIONES

A partir del estudio presentado en esta memoria podemos sugerir algunas conclusiones de interés:

- * Es posible preparar materiales basados en óxidos mixtos de Mo-V, mediante un método hidrotermal, los cuales son activos y relativamente selectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.
- * Las propiedades estructurales y catalíticas de estos materiales dependen en gran medida del pH de síntesis. Favorecen la formación de diferentes estructuras cristalinas. Así, los materiales preparados a un pH de 2.7, que presentan la fase M1, resultaron ser los más efectivos.
- * El tratamiento post-síntesis del sólido resultante en la síntesis hidrotermal resulta ser también clave para la obtención de catalizadores con mejores propiedades catalíticas.
- * El tratamiento post-síntesis con una disolución acuosa de ácido oxálico favorece un aumento de la concentración de fase cristalina activa lo que conduce a una mejora de la conversión de etano.
- * El tratamiento post-síntesis en aire da lugar a una mejora de la selectividad a etileno. Esto puede deberse a modificaciones en los estados de oxidación del Mo y V.
- * El estudio físico-químico de los materiales sugiere que la presencia de fase M1 es responsable de la actividad y selectividad de estos catalizadores. Además, los resultados de XPS y UV-Vis indican que la cantidad de V en estado reducido (V^{4+}) aumenta cuando aumenta el contenido de estructura ortorrómbica.
- * Los catalizadores activos y selectivos para la DHO de etano a etileno deben presentar tres características:
 - Estructura M1 ortorrómbica
 - Pares Mo^{6+} - O - V^{4+}
 - Una reducibilidad mayor que en el caso de la fase hexagonal

5. BIBLIOGRAFÍA

- 1 G. Landi, L. Lisi and J. C. Volta, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 222 (2004) 175.
- 2 Solsona, V. A. Zazhigalov, J. M. López Nieto, I. V. Bacherikova and E. A. Diyuk, *Appl. Catal. A: Gen.* 249 (2003) 81.
- 3 R. E. Kirk, F. Orthmer, J. I. Kroschwitz and M. Howe-Grant, *Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology*, (John Wiley & Sons, New York, (1998).
- 4 M. M. Bhasin, *Topics Catal.* 23 (2003) 145.
- 5 M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 397-419
- 6 P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chemical Engineering Science* 3, (1954) 41.
- 7 L. Krenzke, G. W. Keulks, *Journal of Catalysis* 64, (1980) 295.
- 8 M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavalley, *Applied Catalysis A: General* 145, (1996) 1.
- 9 J. Haber, *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation* 638, (1996) 20.
- 10 R. K. Grasselli, *Topics in Catalysis* 21, (2002) 79.
- 11 J. M. López Nieto, *Topics in Catalysis* 41, (2006) 3.
- 12 E. K. Novakova, V. C. Vedrine, *Metal Oxides, Chemistry and Applications*; J. L. G. Fierro, Ed.; CRC Press: New York, (2006).
- 13 T. Blasco, J. M. López Nieto, *Applied Catalysis A: General* 157, (1997) 117.
- 14 S. T. Oyama, *Journal of Catalysis* 128, (1991) 210.
- 15 F. Cavani, F. Trifiro, *Catalysis Today* 24, (1995) 307.
- 16 K. D. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136, (2001) 507.
- 17 K. D. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry B* 104, (2000) 1292.
- 18 E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *Journal of Catalysis* 237, (2006) 162
- 19 F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem* 2 (2009) 508-534
- 20 C. Chen, N. Kosuke, T.; Murayama, W. Ueda, *ChemCatChem* 5 (2013) 2869-2873
- 21 T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Vaarkamp, M. Hatano, *Journal of Catalysis* 169 (1997) 394-396
- 22 B. Solsona, F. Ivars, P. Concepción, J. M. López Nieto, *Journal of Catalysis* 250 (2007) 128-138
- 23 J. M. López Nieto, P. Botella, M. I. Vázquez, A. Dejoz, WO Patent 0346035 (2003); J. M. López Nieto, P. Botella, M. I. Vázquez, A. Dejoz, *chem commun.* (2002) 1906-1907
- 24 J. H. McCain, US Patent 4,524,236 (1985)
- 25 X. Li, E. Iglesia, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 339-347
- 26 E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P. H. Kasai, *Journal of Catalysis* 52 (1978) 116-132.
- 27 F. G. Young, E. M. Thorsteinson, US Patent 4,250,346 (1981)
- 28 K. Ruth, R. Kieffer, R. Burch, *Journal of Catalysis* 175 (1998) 16-26

- 29 K. Ruth, R. Burch, R. Kieffer, *Journal of Catalysis* 175 (1998) 27-39
- 30 M. Merzouki, B. Taouk, L. Tessier, E. Bordes, P. Courtine, *Studies in Surface Science and Catalysis Volume 75* (1993) 753-764
- 31 P. Botella, J. M. López Nieto, A. Dejoz, M. I. Vázquez, A. Martínez-Arias, *Catalysis Today* 78 (2003) 507-512
- 32 N. F. Chen, W. Ueda, K. Oshihara, *Chem. Commun. (Cambridge)* (1999) 517-518
- 33 G. Grubert, E. Kondratenko, S. Kolf, M. Baerns, P. van Geem, Parton, R., *Catalysis Today* 81 (2003) 337-345
- 34 Y. Liu, P. Cong, R. D. Doolen, S. Guan, V. Markov, L. Woo, S. Zey, U. Dingerdissen, *Applied Catalysis A: General* 254 (2003) 59-66
- 35 A. T. Guttman, R. K. Grasselli, J. F. Brazdil, US Patent 4,788,317 (1988)
- 36 T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, T. Sawaki, EP Patent 0529853 A2 (1992)
- 37 T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki, US Patent 5380933 (1995)
- 38 T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 112 (1997) 473-480
- 39 J. M. M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. C. Jumas, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 77-92
- 40 T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrey, W. Ueda *Catal. Sci. Technol.* 3(2013) 380-387
- 41 M. Faraldos, C. Goberna, (Editores), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Ed. CSIC, (2002).
- 42 J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Vol. 1*, (2003).
- 43 I. Ramli, P. Botella, F. Ivars, W.P. Meng, S. M. M. Zawawi, H.A. Ahangar, S. Hernandez, J.M. López Nieto, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 342–343 (2011) 50–57
- 44 P. Concepción, S. Hernández, J. M. López Nieto, *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 92-101.
- 45 W. Ueda, K. Oshihara, *Applied Catalysis A* 200 (2000) 135-143.
- 46 A. Celaya Sanfiz, T. Hansen, F. Grigsieds, O. Timpe, E. Rödel, T. Ressler, A. Trunschke, R. Schlög, *Topics in Catalysis* 15 (2001) 152-160.
- 47 P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto, *Applied Catalysis A: General* 278 (2004) 45–56
- 48 G. S. Zarkharova, C. Täschen, V. L. Volkov, I. Hellmann, R. Klingeler, A. Leonhardt, et al, *Solid State Sci.* 9, (2007) 1028.
- 49 S. Ishikawa, D. Kobayashi, T. Konya, S. Ohmura, T. Muruyama, N. Yasuda, M. Sadakane, W. Ueda, *Journal of Physical Chemistry C* 119, (2015) 7159-7206
- 50 F. Ivars, B. Solsona, E. Rodriguez-Castellón, J. M. López Nieto, *Journal of Catalysis* 262, (2009) 35-43
- 51 M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, *Surface Science* 454-456 (2000) 41-44.
- 52 S. Damyanova, L. Petrov, M. A. Centeno, P. Grange, *Applied Catalysis A: General* 224 (2002) 271-284.
- 53 E. Garcia-Gonzalez, J. M. Lopez Nieto, P.; Botella, J. M. Gonzalez-Calbet, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 4416-4421