

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (CSIC-UPV)
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



OXIDACIÓN SELECTIVA DE PROPANO Y ETANO EMPLEANDO CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MULTICOMPONENTES

Tesis doctoral

Presentada por:

Amada Massó Ramírez

Dirigida por:

Prof. José Manuel López Nieto

Dr. Francisco Ivars Barceló

Valencia, Septiembre 2017

A mis abuelos.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a mi director de Tesis José Manuel López Nieto, quien me ha sabido transmitir su pasión por la investigación y me ha guiado durante todo este camino.

Del mismo modo agradecer a Francisco Ivars Barceló, también director de esta tesis y amigo, su apoyo y su conocimiento, sin el cual este trabajo no sería lo que es. Hasta las peleas a distancia han sido productivas!!

Quiero agradecer también a toda la gente del Instituto que en algún momento o en muchos... me han ayudado a sacar esto adelante (taller, informática y caracterización).

A Saray y Laura que hicieron más fáciles los inicios.

A Dolo porque nunca me has dicho que no, siempre has estado dispuesta a ayudarme haciendo que el término grupo tuviera sentido muchas veces. A Selene por convertirme en amiga, en compañera de viajes y por tener siempre una palabra de apoyo cuando la he necesitado. Gracias chicas!!. También agradecer los buenos momentos, que han sido muchos, al resto de compañeros de grupo: Alessandro, Lidia, Dani, Souhila y Lamia.

A mis compañeros de laboratorio por el buen ambiente que hemos tenido siempre: Vicent, Amparito, Raquel Simancas, Diego Cómbita, Eva Briz, Cristina Ibañez, Isabel Millet, Eli, Carmen, Laurent, Javi Da Costa, Laura Navarrete, Eva López, Cyril, Xisco, Borja, Marvin, Alberto, Ángel, Teresa...

Mención especial a “los panochas”, Victoria, Estefanía, Juan, Fátima, Molayner, Cecilia, Lina, Victor, Miguel Salamanca, Albertico, Laia y Bruno, con quien hemos vivido bodas, nacimientos, ferias del vino... gracias chicos por todos esos momentos de desconexión.

El ITQ no hubiera sido lo mismo sin esas personas que han estado contigo desde el principio... y este trabajo no hubiera tenido sentido sin ellos. Tere P, Belén, Elena, Raquel... Gracias, no solo por compartir los buenos momentos, sino también por haber sabido estar a la altura en los malos. Hay cosas que ni el tiempo ni la distancia borrará.

A los influencers, Chelo, Txotxe y Cris. Y al resto de la tropa, Fresi, Migue, Jorge, Evita, Eja, Fanfi, Rosi, Matthy, Luis y como no a Mireia y Carmen. Por las risas, los

lloros, las cenas, las comidas, las bodas, los bailes, los unicornios, los tutus, Albacete, Almería, Albarracín, Barchín, portaventura, mi casa, tu casa... en fin, por todo.

A Yannick mi “tercer director de tesis”, por tus explicaciones, tu falta de paciencia, nuestras peleas y reconciliaciones. Hasta el infinito... A Carlos L. por la confianza depositada y la gran oportunidad que me has ofrecido.

Me gustaría agradecer a tres personas que se han cruzado en esta etapa final de la tesis y se han implicado como si de ellos dependiera: Ángel D., Tania y Neus.

A las de siempre María V y Natalia y a las de ahora Miriam y Mariam. Un quinteto peculiar, divertido y diferente. A María H, porque mi sufrimiento ha sido el tuyo y el tuyo el mío desde la carrera. A todas gracias por tantos años compartidos y por los que quedan.

A Lolo y las chicas del pueblo: Mayte, Ina, Elena, Bea, Noe, Ali, Cris y en especial a Yas por ese “sobri” que nos alegra la vida. Sin entender nada de lo hago habéis estado preocupadas hasta el último momento. Lo celebraremos con un llano en mi casa.

A toda mi familia, sobretodo a Marcos, Elsa y Blanca, los peques de la casa, que nos han dado los mejores momentos en los últimos años. A Vane y Juanan por estar siempre ahí. A Marta por adaptarse a todas las locuras familiares y porque nunca olvidaré tu cariño por la yaya.

A mis padres y a mi hermano porque nunca hubiera llegado tan lejos sin ellos. Me han enseñado que uno consigue lo que quiere si se esfuerza y lucha por ello y aunque a veces ha sido complicado siempre me han apoyado y no han permitido que cayera.

A Javi por ayudarme, por ser mi amigo y mi compañero de viaje y por aguantarme en los peores momentos cuando ni yo misma creía que sería capaz de sacar esto adelante. Gracias a ti y a tu familia.

RESUMEN

La presente tesis doctoral se centra en el estudio de la síntesis de óxidos mixtos de Mo-V-Te, la caracterización de sus propiedades físico-químicas y su aplicación como catalizadores en reacciones de oxidación selectiva de alcanos, como la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno y la oxidación parcial de propano a ácido acrílico. En primer lugar se ha estudiado el efecto de promotores (cationes de Ga, Al ó Nb) en catalizadores de Mo-V-Te preparados por el método hidrotermal, incorporados por impregnación húmeda o en el gel de síntesis.

En general, se observa una mejora en el comportamiento catalítico para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico sobre todos los catalizadores óxidos de Mo-V-Te modificados con los promotores aquí estudiados, independientemente de las diferencias respecto al método de incorporación empleado.

En el caso del Ga, los mejores resultados se han observado por impregnación, así se favorece principalmente la incorporación de Ga en la superficie del catalizador, disminuyendo la densidad y la fortaleza de los centros ácidos, responsables de la descomposición del producto oxigenado de oxidación parcial deseado. Por otro lado, la adición de cationes Ga directamente en gel de síntesis dirige a su incorporación parcial dentro de la estructura cristalina responsable de la activación y transformación selectiva del alcano, conocida con el nombre de fase M1. Esta incorporación ha mostrado una dependencia importante con la relación Ga/V de partida en el gel de síntesis, debido a una competición entre ambos elementos (Ga y V) por ocupar centros de red equivalentes en la estructura de la fase M1. La preferencia de ocupación parece ser para el V y, por tanto, la incorporación de Ga menor cuanto menor es la relación Ga/V en el gel de síntesis.

La adición por impregnación de cationes Al o Nb como promotores en catalizadores Mo-V-Te, dirige a una mejora del comportamiento catalítico de estos materiales para

la oxidación parcial de propano a ácido acrílico, superior a la de cualquier catalizador Mo-V-Te con Ga como promotor. Los mejores resultados se han obtenido sobre el catalizador con Nb, para el cual, tanto la actividad catalítica como la selectividad a ácido acrílico aumentan con respecto al catalizador de partida Mo-V-Te-O sin promotor, para el caso del Al únicamente aumenta la selectividad.

También se ha evaluado la aplicación de estos materiales como catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno. En este caso, las diferencias en el comportamiento catalítico, entre los catalizadores, no son tan acusadas como en el caso de la oxidación parcial de propano. Este hecho está relacionado con el efecto de los promotores sobre las propiedades ácido-base superficiales y a la diferente naturaleza del producto de reacción en cada caso: olefina (para etano) y ácido carboxílico insaturado (para propano).

Finalmente, se ha optimizado un nuevo método para desarrollar catalizadores Mo-V-Te-Nb eficientes en reacciones de oxidación parcial de alcanos, basado en la precipitación a reflujo de los precursores catalíticos. Por eso, se ha investigado la influencia de diferentes parámetros de la síntesis a reflujo, como temperatura, tiempo, pH y el tipo de reactivo de vanadio, optimizando la síntesis para favorecer la formación de la fase M1, responsable de la activación y transformación selectiva del alcano. Los catalizadores optimizados mediante este nuevo método alcanzaron propiedades catalíticas, tanto para la DHO de etano como para la oxidación parcial de propano, comparables a las obtenidas con catalizadores optimizados durante años empleando los métodos tradicionales de síntesis: hidrotermal y co-precipitación. Gracias a las características de este método basado en la síntesis a reflujo, se han podido realizar avances en la comprensión de algunos aspectos del mecanismo de síntesis de estos materiales.

RESUM

La present tesi doctoral se centra en l'estudi de la síntesi d'òxids mixtes de Mo-V-Te, la caracterització de les seues propietats fisicoquímiques i l'aplicació com a catalitzadors en reaccions d'oxidació selectiva d'alcàns, com ara la deshidrogenació oxidativa d'età a etilè i l'oxidació parcial de propà a àcid acrílic.

En primer lloc, s'ha estudiat l'efecte dels promotors (cations de Ga, Al o Nb) en catalitzadors òxids de Mo-V-Te preparats pel mètode hidrotermal, be incorporats per impregnació humida o directament en el gel de síntesi. En general, s'observa una millora en el comportament catalític per a l'oxidació parcial de propà a àcid acrílic respecte als catalitzadors òxids de Mo-V-Te modificats amb els promotors estudiats, independentment de les diferències pel que fa al mètode d'incorporació empleat.

En el cas del Ga, els millors resultats s'han observat pel mètode d'impregnació, el qual pareix afavorir principalment la incorporació de Ga en la superfície del catalitzador, així se disminueix tant la densitat com la fortaleza dels centres àcids, responsables de la descomposició del producte oxigenat d'oxidació parcial desitjat. D'altra banda, l'addició de cations Ga directament al gel de síntesi dirigeix a la seua incorporació parcial dins de l'estructura cristal·lina responsable de l'activació i transformació selectiva de l'alcà, coneguda amb el nom de fase M1. Esta incorporació ha mostrat una dependència important amb la relació Ga/V de partida en el gel de síntesi, a causa d'una competició entre ambdós elements (Ga i V) per ocupar centres de xarxa equivalents en l'estructura de la fase M1. La preferència d'ocupació pareix ser per al V, i per tant, la incorporació de Ga en el catalitzador és menor quant menor és la relació Ga/V en el gel de síntesi.

Per una altra part, l'addició per impregnació de cations Al o Nb com a promotors en catalitzadors òxids de Mo-V-Te, dona lloc a una millora del comportament catalític d'estos materials per a l'oxidació parcial de propà a àcid acrílic, superior a la de

qualsevol catalitzador Mo-V-Te amb Ga com a promotor. Els millors resultats s'han obtingut amb el catalitzador amb Nb, per al qual, tant l'activitat catalítica com la selectivitat a àcid acrílic augmenten respecte al catalitzador de partida Mo-V-Te-O sense promotor, mentre que per al cas del Al únicament augmenta la selectivitat.

També s'ha avaluat l'aplicació d'estos materials com a catalitzadors per a la deshidrogenació oxidativa d'età a etilé. En este cas, les diferències en el comportament catalític no són tan acusades com en el cas de l'oxidació parcial de propà. Este fet està relacionat amb l'efecte dels promotors sobre les propietats àcid-base superficials, especialment, i a la diferent naturalesa del producte de reacció en cada cas: olefina (per a età) i àcid carboxílic insaturat (per a propà).

Finalment, s'ha realitzat l'optimització d'un nou mètode per al desenvolupament de catalitzadors òxids de Mo-V-Te-Nb eficients en reaccions d'oxidació parcial d'alcàns, basat en la precipitació a refluxe dels precursors catalítics. Per això, s'ha investigat la influència de diferents paràmetres de la síntesi a reflux, com ara temperatura, temps, pH i el tipus de reactiu de vanadi; optimitzant la síntesi a fi d'afavorir la formació de l'estructura coneguda com a fase M1, responsable de l'activació i transformació selectiva de l'alcà. Els catalitzadors optimitzats amb este nou mètode presenten propietats catalítiques, tant per a la DHO d'età com per a l'oxidació parcial de propà, comparables a les obtingudes amb els catalitzadors optimitzats durant anys emprant els mètodes tradicionals de síntesi: hidrotermal i co-precipitació. Gràcies a les característiques pròpies d'este nou mètode basat en la síntesi a refluxe, s'han pogut realitzar avanços en la comprensió d'alguns aspectes del mecanisme de síntesi d'estos materials.

SUMMARY

The current doctoral thesis focuses on the synthesis of Mo-V-Te-containing mixed metal oxides and the characterization of their physico-chemical and catalytic properties for alkanes selective oxidation reactions, such as the oxidative dehydrogenation of ethane and the partial oxidation of propane into acrylic acid.

First, the study of the effect of promoters (cations of Ga, Al or Nb) in Mo-V-Te mixed oxide catalysts prepared by hydrothermal synthesis, incorporated by wet impregnation or directly through the synthesis gel. In general, an improvement in the catalytic behavior of promoted Mo-V-Te catalysts for propane partial oxidation to acrylic acid has been observed for all the promoters studied using both incorporation methods. In the case of Ga, the best results are achieved employing the impregnation method, which seems to favor the Ga incorporation mainly on the catalyst surface, decreasing the density and strength of acid sites responsible for overoxidation reactions. On the other hand, the addition of Ga directly through the synthesis gel leads to its partial incorporation into the crystalline phase responsible for the activation and selective transformation of the alkane, the so-called M1 phase. This incorporation appears to be dependent on the Ga/V ratio in the synthesis gel, due to the competition found between both elements (Ga and V) to occupy similar sites in the M1 structure. Since the occupation preference is for vanadium, the lower the Ga/V ratio in the synthesis gel, the lower the Ga amount incorporated into the catalysts frame.

On the other hand, the addition of cations Al or Nb as promoters in Mo-V-Te mixed oxide catalysts, by impregnation method, leads to an improvement of the catalytic behavior for propane partial oxidation to acrylic acid, compared to any of the Mo-V-Te catalysts with Ga incorporated as promoter. The best results have been reached with the Nb-containing catalyst for which either the catalytic activity or the

selectivity to acrylic acid are enhanced, while only the selectivity is improved in the case of Al.

These materials have been also tested as catalysts for oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene. For ODH the differences in the catalytic behavior, among promoted Mo-V-Te catalysts or those and the pristine Mo-V-Te catalyst are not as marked as for propane partial oxidation. This fact is related to the effect of the promoter, especially on the acid-base surface properties, and to the different nature of the reaction product in each case, *i.e.* olefin (for ethane) and unsaturated carboxylic acid (for propane). The formation and stability of the latter is more sensitive to changes on the catalyst surface acidity.

Finally, a new method has been optimized to develop efficient Mo-V-Te-Nb mixed oxide catalysts for partial alkane oxidation reactions, based on the precipitation by reflux synthesis of the catalyst precursor. The influence of different parameters for the reflux synthesis, such as temperature, time, pH and type of vanadium reactant, have been investigated and optimized in order to favor the formation of the so-called M1 phase, responsible for the activation and selective transformation of the alkane. The optimized catalysts by the new methodology show catalytic properties for either ethane or propane partial oxidation, comparable to those obtained with catalysts after many years of optimization using traditional methods, *i.e.* hydrothermal and dry-up or co-precipitation methods. Due to the nature of the new method based on reflux synthesis, a clear vision of the synthesis mechanism of these materials has been achieved.

ÍNDICE

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE HIDROCARBUROS.....	3
1.1.1 Las olefinas ligeras en la industria petroquímica.....	3
1.1.2 Procesos industriales de producción de olefinas ligeras.....	4
1.1.3 Procesos alternativos de obtención de olefinas a partir de alcanos.....	7
1.1.4 Empleo de alcanos como materia prima alternativa al uso de olefinas.....	11
1.2 CATALIZADORES PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ALCANOS.....	13
1.2.1 Sistemas catalíticos para la ODH de etano y oxidación catalítica de propano.....	15
1.2.2 Catalizadores de óxido de Níquel modificado.....	18
1.2.3 Catalizadores basados en óxidos mixtos.....	19
1.3 OXIDACIÓN PARCIAL DE PROPANO.....	21
1.3.1 Propiedades de las fases M1 y M2.....	25
1.4 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR BASADO EN ÓXIDOS MIXTOS MULTICOMPONENTE (OMM).....	28
1.4.1 Influencia de la presencia de Nb y de la naturaleza de los precursores en la síntesis	32
1.4.2 El papel de los promotores.....	33
1.5 OBJETIVOS.....	37
1.6 BIBLIOGRAFÍA.....	39

<u>CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL</u>	45
2.1 REACTIVOS EMPLEADOS	47
2.1.1 Sólidos.....	47
2.1.2 Líquidos.....	47
2.1.3 Gases.....	47
2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Mo-V-Te-Nb-O	48
2.2.1 Síntesis por el método de reflujo.....	48
2.2.2 Síntesis por el método de co-precipitación.....	48
2.2.3 Síntesis por el método hidrotermal.....	49
2.2.4 Activación Térmica.....	49
2.3 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	50
2.3.1 Difracción de rayos X en polvo.....	50
2.3.2 Análisis químico por AES-ICP.....	51
2.3.3 Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA).....	53
2.3.4 Espectroscopia de absorción infrarroja.....	53
2.3.5 Espectroscopia Raman.....	54
2.3.6 Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR).....	56
2.3.7 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	57
2.3.8 Determinación de la superficie específica (BET).....	59
2.3.9 Espectroscopia de reflectancia difusa en la región del ultravioleta visible (RD UV-vis).....	60
2.3.10 Espectroscopia Foteoelectrónica de rayos X (XPS).....	62

2.3.11	Microscopia electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDX).....	63
2.4	ENSAYOS CATALÍTICOS.....	65
2.4.1	Sistema de reacción.....	65
2.4.2	Descripción de un experimento.....	67
2.4.3	Análisis de los productos de reacción.....	68
2.4.4	Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.....	70
2.5	BIBLIOGRAFÍA.....	72

CAPITULO 3: EL USO DE PROMOTORES PARA EL DESARROLLO AVANZADO DE CATALIZADORES ÓXIDOS Mo-V-Te.....73

3.1	ANTECEDENTES.....	75
3.2	EL USO DEL Ga COMO PROMOTOR EN CATALIZADORES ÓXIDOS DE Mo-V-Te.....	76
3.2.1	Caracterización físico química de los catalizadores GaMoVTeO.....	76
3.2.2	Resultados catalíticos.....	94
	3.2.2.1Oxidación parcial de propano a ácido acrílico.....	94
3.2.3	Conclusiones.....	98
3.3	CATALIZADORES Mo-V-Te PROMOVIDOS CON METALES POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN.....	101
3.3.1	Caracterización físico-química de los catalizadores promovidos con Ga, Nb o Al por impregnación.....	102
3.3.2	Resultados catalíticos.....	108

3.3.2.1 Oxidación parcial de propano a ácido acrílico	108
3.3.3 Conclusiones	112
3.4 BIBLIOGRAFÍA.....	115

CAPITULO 4: SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS MoVTenbO EMPLEANDO EL MÉTODO DE REFLUJO **117**

4.1 CONSIDERACIONES PREVIAS.....	119
4.2 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS MEDIANTE EL MÉTODO DE REFLUJO PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Mo-V-Te-Nb-O.....	121
4.2.1 Caracterización físico química de los materiales	123
4.2.2 Propiedades catalíticas	147
4.2.2.1 Oxidación parcial de propano a ácido acrílico	147
4.2.2.2 Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.....	152
4.2.3 Conclusiones	155
4.3 DESARROLLO DE CATALIZADORES Mo-V-Te-Nb-O MEDIANTE EL MÉTODO DE REFLUJO EMPLEANDO PRECURSOR DE V(IV).....	157
4.3.1 Caracterización físico-química de los catalizadores	158
4.3.2 Propiedades catalíticas de los óxidos MoVTenb preparados a reflujo empleando un reactivo de V ⁴⁺	182
4.3.2.1 Oxidación parcial de propano a ácido acrílico	182
4.3.2.2 Deshidrogenación oxidativa de etano.....	187

4.3.3 Conclusiones.....	192
4.4 BIBLIOGRAFÍA.....	196
CONCLUSIONES GENERALES.....	199
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	
ARTÍCULOS Y CONGRESOS	

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. PROCESOS DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE HIDROCARBUROS

Los procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos es una de las tecnologías más importantes en la industria química actual. Así, cerca del 25% de los compuestos orgánicos más utilizados para la producción de bienes de consumo se obtienen mediante procesos de oxidación parcial [1-4].

Las olefinas y los hidrocarburos aromáticos se emplean mayoritariamente como materias primas para llevar a cabo dichas reacciones, en gran medida, por su elevada reactividad (se pueden emplear temperaturas moderadas entre 300-450°C). De hecho, una gran cantidad de compuestos químicos de alto interés se obtienen mediante procesos de oxidación selectiva de las olefinas, tales como óxido de etileno, acrilonitrilo, ácido acrílico, acroleína, metacroleína, ácido metacrílico y 1,2-dicloroetano. Otros compuestos orgánicos importantes (anhídrido ftálico, benzonitrilo o ácido benzoico) se obtienen también mediante procesos de oxidación selectiva partir de hidrocarburos aromáticos [5]. Para llevar a cabo dichos procesos, de forma selectiva y a temperaturas moderadas, se emplean mayoritariamente catalizadores heterogéneos, multicomponentes, basados en óxidos mixtos de metales de transición.

1.1.1. Las olefinas ligeras en la industria petroquímica

Las olefinas, y en especial las olefinas ligeras como el etileno y el propileno, son uno de los pilares básicos de la Petroquímica actual [6, 7]. Este hecho se debe fundamentalmente a su alta reactividad y a que son relativamente fáciles de obtener a partir de derivados del petróleo y del gas natural. Una de las principales aplicaciones de las olefinas es su empleo en procesos de oxidación selectiva en fase heterogénea para obtener productos de oxidación parcial de mayor valor añadido. Estos compuestos junto con las olefinas se emplean fundamentalmente en la industria de polímeros para la fabricación de bienes de consumo. Concretamente, el

1. Introducción y objetivos

etileno se emplea fundamentalmente para la producción de: polietileno, óxido de etileno, dicloroetileno (cloruro de vinilo), etilbenceno (estireno), ácido acético, y etanol. Por su parte el propileno se emplea en los procesos de alquilación, para la mejora del octanaje de la gasolina, pero también en la obtención de productos químicos tales como el polipropileno, ácido acrílico, acrilonitrilo y acroleína. Por ejemplo, el polipropileno, un polímero versátil y barato, con buenas propiedades mecánicas y químicas, se obtiene por polimerización y es empleado para la fabricación de diferentes plásticos. El ácido acrílico, el acrilonitrilo y la acroleína por su parte se emplean para la fabricación de acrilatos, los cuales tienen diferentes aplicaciones comerciales, usándose en detergentes, tejidos, aditivos para el papel, adhesivos, plásticos y materiales protectores. En la **Figura 1.1** se muestra la distribución de productos de interés obtenidos a partir de etileno y de ácido acrílico.

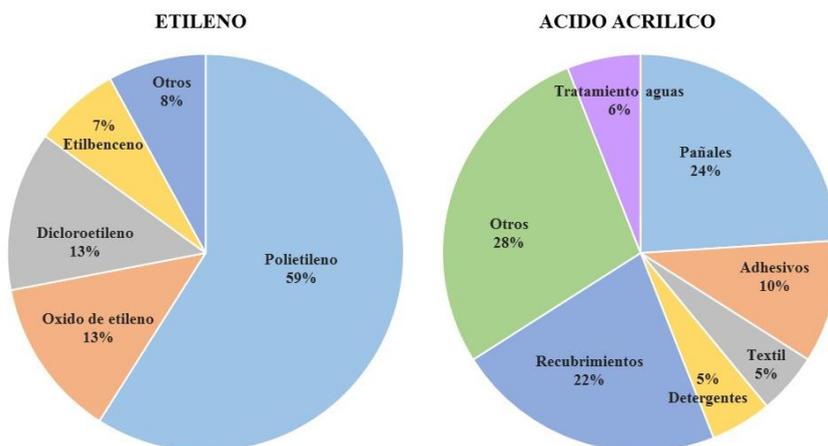


Figura 1.1: Distribución de los principales productos derivados del etileno y del ácido acrílico.

1.1.2. Procesos industriales de producción de olefinas ligeras

Actualmente, las olefinas se producen a partir de derivados del petróleo y del gas natural mediante los procesos de *craqueo en fase vapor* (o pirólisis con vapor) y

craqueo catalítico, los cuales generan alrededor del 70 y 28 %, respectivamente, de la producción mundial de olefinas [8-10]. El 2 % de olefinas restante se obtiene mediante deshidrogenación catalítica de alcanos y/o reformado catalítico (*platforming*) de aromáticos. La composición de la materia prima empleada (Nafta, LPG, Gas-Oil, LNG) en los procesos de pirólisis con vapor determina la distribución final de olefinas, y depende de la naturaleza o características específicas de los recursos naturales disponibles en cada país.

El craqueo con vapor o pirólisis es un proceso optimizado para la obtención de etileno, siendo la cantidad de propileno obtenido variable dependiendo de la composición de la alimentación. Se trata de procesos endotérmicos que requieren operar a temperaturas elevadas (en el rango de 700-850°C, dependiendo de la olefina a obtener) [8-10]. En general, temperaturas de craqueo altas favorecen la formación de etileno, mientras que los procesos menos severos (temperaturas menores) favorecen la producción de propileno, hidrocarburos C₄ y productos líquidos.

El craqueo con vapor o pirólisis consiste en el calentamiento del hidrocarburo en un horno en presencia de vapor de agua. El calor se transfiere a las conducciones por radiación, y las bobinas están hechas de materiales de aleación capaces de soportar las altas temperaturas (sobre 800°C en el interior del reactor). Para evitar reacciones indeseadas, que pueden disminuir la selectividad a olefinas en el proceso, la mezcla de salida que contiene los productos debe enfriarse rápidamente. Esta etapa se realiza en intercambiadores en línea inmediatamente después de la zona de craqueo. Los productos son enfriados y separados para dar las olefinas y otros sub-productos (siendo mayor la cantidad de subproductos cuanto más pesada es la carga). En este sentido, el etano produce mayoritariamente etileno y menos subproductos, mientras la producción de etileno a partir del gasóleo genera mayor cantidad de sub-productos (que deben ser separados del producto de interés empleando principalmente columnas de destilación, mediante procesos complicados y costosos).

1. Introducción y objetivos

Una de las desventajas más importantes de los procesos de craqueo catalítico es la formación de coque [11]. La cantidad de coque generado y depositado en las paredes de las conducciones de los sistemas de producción depende del tipo de combustible empleado, las condiciones de operación y la naturaleza metalúrgica de las conducciones. Adicionalmente, el coque también se forma en los intercambiadores (donde las temperaturas pueden ser de 400-700°C). Los depósitos de coque dificultan la transferencia de calor, haciendo necesario elevar la temperatura lo que conduce a una mayor formación de coque. Con el tiempo, se debe de cerrar la unidad para eliminar el coque (decoquización o decoking). La decoquización se lleva a cabo con una mezcla de agua y aire para facilitar la combustión del coque y su eliminación. Este proceso es muy indeseable para las plantas ya que supone una pérdida de producción de olefinas, el mantenimiento es caro y acorta la vida de las conducciones. La propia naturaleza del proceso, sumada a todos estos inconvenientes, son los responsables de que la obtención de olefinas mediante craqueo con vapor sea el proceso químico que demanda mayor consumo de energía.

En el caso de la deshidrogenación catalítica y del craqueo catalítico, procesos alternativos para la obtención de olefinas (en especial de tres o más átomos de carbono), la formación de depósitos de carbono (coque) en el catalizador hace que sea necesario además la regeneración del catalizador para eliminar el coque. Por lo que dependiendo del proceso, se debe valorar la necesidad de tener una unidad de regeneración.

Por otro lado hay que tener muy en cuenta los factores medioambientales relacionados con las elevadas tasas de CO₂ asociadas a estos procesos de producción de olefinas, tanto las inherentes a las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso en sí, como las que derivan de la necesidad de consumir una elevada cantidad de energía (proceso altamente endotérmico). En este sentido, las emisiones

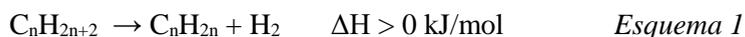
de CO₂ asociadas con la producción de etileno en un proceso de craqueo con vapor son de 1200 g CO₂/kg_{etileno} [8-12]

1.1.3. Procesos alternativos de obtención de olefinas a partir de alcanos

La creciente demanda de olefinas (principalmente de etileno y propileno) para la producción de bienes de consumo no va acompañada de un aumento proporcional en la producción, debido tanto a los elevados costes como a los problemas medioambientales derivados de los procesos de producción (craqueo con vapor). De manera que resulta conveniente encontrar nuevos procesos para la obtención de dichas olefinas y/o materias primas alternativas al empleo de olefinas en la producción de compuestos de oxidación parcial. En este sentido la producción de olefinas mediante el empleo de alcanos supone una interesante alternativa.

Entre los posibles procesos para la obtención de olefinas a partir de alcanos, tanto la deshidrogenación catalítica (DHC) [13-15], como la deshidrogenación oxidativa (DHO) [16-19], han tenido gran relevancia en las últimas tres décadas.

En la DHC se alimenta el alcano en presencia de un catalizador para obtener la correspondiente olefina e hidrógeno (Esquema 1). Este proceso es fuertemente endotérmico ($\Delta H > 0$ kJ/mol) y por eso precisa de elevadas temperaturas (por encima de 600°C) para que tenga lugar una conversión igual o superior al 50 %. En las condiciones a las que se lleva a cabo esta reacción (altas temperaturas) también se puede generar coque responsable de la desactivación del catalizador con el tiempo, lo que obliga a efectuar continuos procesos de regeneración del catalizador. [6, 13-15, 20].



Desde un punto de vista comercial, este proceso es interesante por la producción adicional de hidrógeno, de gran interés en las refinerías por su valor como fuente

1. Introducción y objetivos

energética. Para los procesos de deshidrogenación catalítica los sistemas catalíticos más efectivos empleados son catalizadores de Pt o Pt/Sn soportados. También presentan muy buenos resultados catalizadores de Pt con óxidos metálicos con estructura de perovskita (en especial aquella derivada de la LaMnO_x , ABO_3) en reactores de tiempos de contacto cortos. Sin embargo, se ha visto que, en realidad, las olefinas obtenidas empleando este tipo de catalizadores provienen de procesos de craqueo (pirólisis o cracking). De hecho, estos últimos catalizadores favorecen la combustión de parte del hidrocarburo alimentado generando energía adicional (calor), con lo que se obtienen condiciones ideales para que se produzca el craqueo (o pirólisis).

Por otro lado en los procesos de DHO se alimenta el correspondiente alcano junto con oxígeno molecular, en presencia de un catalizador, pero en este caso el hidrógeno abstraído es oxidado generando calor de reacción, lo que convierte a éste en un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$ kJ/mol), permitiendo alcanzar termodinámicamente conversiones más altas que en el caso de la DHC, a menores temperaturas de reacción, esquema 2.



Este último proceso presenta menores tasas de emisión de CO_2 asociadas al proceso, haciéndolo más atractivo desde el punto de vista medioambiental, tanto las inherentes a la propia reacción como las que derivan de suministrar menos energía, si lo comparamos con el proceso de DHC. En este caso, los catalizadores de vanadio soportado y óxidos mixtos de Mo-V son los más empleados para la deshidrogenación oxidativa. En general, los catalizadores de metales de transición (con propiedades redox o de oxidación-reducción) son relativamente selectivos en reacciones de DHO de alcanos ligeros ($\text{C}_2\text{-C}_4$), siendo aquellos con óxido de vanadio los que presentan, en general, mejores selectividades a olefinas a temperaturas relativamente bajas ($400\text{-}600^\circ\text{C}$) [5, 16-19, 21, 22]. 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 de reacción superiores [16, 18, 19]. Cuando estos metales se soportan sobre los óxidos metálicos adecuados mejoran sustancialmente el rendimiento a la olefina, debido a que aumenta la estabilidad térmica y mecánica así como el área superficial de los catalizadores. Pese a que para la deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros los catalizadores de vanadio soportado son hasta el momento los que mejores resultados presentan, para el caso concreto de la DHO de etano, los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V del tipo Mo-V-Te-Nb-O han permitido alcanzar mayores rendimientos [23-26].

Por otra parte es importante señalar que los alcanos, exceptuando el etano, se han empleado mayoritariamente como combustible doméstico para generar calor debido a que se encuentran como excedentes en las fracciones ligeras del petróleo LPG y del gas natural NGL, por lo que su empleo como materia prima para la obtención de olefinas resulta interesante tanto por su disponibilidad como por su precio (se estima alrededor de 1/3 del valor de la correspondiente olefina). En este sentido, si se compara el coste de producción de olefina en función de la materia prima y el proceso de obtención, el uso de alcanos resulta uno de los más económicos. En la **Figura 1.2** se pueden observar los costes de producción de etileno según el proceso de obtención, siendo el uso de etano (independientemente de donde proceda la materia prima) uno de los más rentables. Cabe destacar que en función de las toneladas anuales producidas, el proceso MTO (“*methanol to olefins*”) también resulta económicamente interesante.

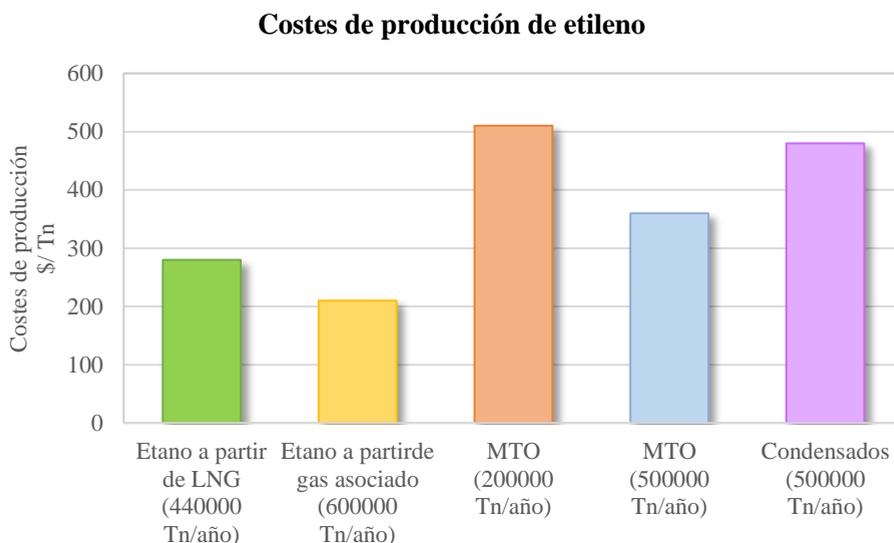


Figura 1.2: Costes de producción de etileno dependiendo de la materia prima utilizada. [27]

Por otra parte, el empleo de alcanos como materia prima en procesos petroquímicos para la obtención de olefinas supone un menor impacto medioambiental, ya que las emisiones de CO₂ asociadas son muy bajas con respecto a los procesos actuales mayoritariamente implantados (apartado 1.1.2) para producir olefinas [12].

Por todo lo comentado anteriormente, y debido a la creciente demanda mundial de olefinas ligeras, en los últimos años se han intensificado los estudios encaminados al desarrollo de nuevos procesos para la producción de olefinas a partir de alcanos. Por ejemplo, para la obtención de propileno o butenos cabe destacar la deshidrogenación catalítica de propano o hidrocarburos C₄. Sin embargo, este proceso no supone una alternativa viable en el caso del etileno, debido a que se requieren elevadas temperaturas [13-15, 20]. En el caso de la obtención de etileno, la deshidrogenación oxidativa de etano aparece como alternativa más viable [5, 16-19, 21, 22]. En todo caso, y dado que propano y etano son materias primas

abundantes y económicas, los procesos de deshidrogenación oxidativa (DHO) son una alternativa sostenible a los procesos industriales actuales, ya que se trata de procesos exotérmicos y con menores requerimientos energéticos [5, 16-19, 21, 22]. La clave en los procesos de DHO es la selectividad a la olefina requerida, en especial cuando se opera a altas conversiones de alcano.

Por último, es importante indicar que, la intensificación de los estudios en las últimas décadas para encontrar nuevas rutas de obtención de olefinas, ha permitido desarrollar procesos empleando otro tipo de sustratos a parte de los alcanos, como por ejemplo alcoholes lineales de bajo peso molecular, también abundantes. Uno de los procesos más destacados empleando sustratos alternativos es el proceso MTO [19] mediante el cual se convierte el metanol en olefinas ligeras como el etileno y el propileno.

1.1.4. Empleo de alcanos como materia prima alternativa al uso de olefinas

La materia prima tiene una influencia importante en los costes de operación, por este motivo en los últimos años se han intentado encontrar materias primas más económicas al uso de olefinas para los procesos de obtención de productos de oxidación parcial. En este sentido, los hidrocarburos saturados o alcanos aparecen como una alternativa muy interesante. La implantación de este tipo de materias primas resulta ventajosa no solo desde el punto de vista económico sino que además por tratarse de materias primas limpias y eficientes se puede paliar una de las mayores preocupaciones medioambientales, asociada a la producción de productos químicos. Este hecho está directamente relacionado con la búsqueda de soluciones a los problemas del calentamiento global, sostenibilidad, el agotamiento de las fuentes naturales, eficiencia energética y reducción de las emisiones de CO₂.

Por todo lo comentado anteriormente, resultaría interesante la obtención directa de productos químicos de interés industrial empleándolo alcanos como materia prima

1. Introducción y objetivos

en lugar de olefinas. Sin embargo, esta estrategia presenta una serie de inconvenientes, menor reactividad de los alcanos con respecto a las olefinas, de manera que en general, se podrían necesitar un mayor número de etapas de reacción. Además, los mayores calores de reacción, aunque resulte ventajoso a largo plazo, también supone una mayor inversión económica inicial en reactores e intercambiadores de calor.

En particular, la transformación oxidativa en fase gas de alcanos ligeros supone un reto importante pero también grandes ventajas ya que puede reducir el número de etapas del proceso, disminuir la energía necesaria y las emisiones de CO₂ y mejorar la economía atómica [12]. Además los alcanos presentan altos calores de reacción que, con la infraestructura adecuada, podría suponer un ahorro energético en el proceso de producción.

De este modo, además de las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos para la obtención de olefinas, interesa desarrollar procesos selectivos para la obtención de productos de oxidación parcial que empleen directamente alcanos como materia prima en lugar de olefinas.

La producción de anhídrido maleico (AM) a partir de n-butano es un buen ejemplo, del potencial y la viabilidad del uso de alcanos como alternativa más económica y sostenible para procesos de obtención de productos de oxidación parcial de alto valor añadido. Históricamente, el AM se obtenía a partir de benceno e incluso se empleaban algunas olefinas C₄, empleando catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-P-O [28, 29] en la actualidad aproximadamente un 70% del anhídrido maleico se obtiene partir del n-butano empleando catalizadores tipo V-P-O [28-33]. El empleo de n-butano supone un ahorro en el coste de la materia prima y una reducción importante de los subproductos. Además desde el punto de vista medioambiental, se consigue sustituir una materia prima tóxica, el benceno es cancerígeno, por otra inerte (n-butano). Por otro lado, el proceso de oxidación

selectiva de n-butano disminuye la formación de óxidos de carbono y de subproductos, favoreciendo así un mayor rendimiento atómico.

En la **Figura 1.3** se muestran algunos de los sistemas catalíticos empleados para la oxidación de alcanos a olefinas o productos oxigenados.

Alcano	Producto	Sistema catalítico
Etano	→ Etileno	→ Mo-V-Te(Sb)-Nb
Etano	→ Ácido acético	→ Mo-V-Nb
Propano	→ Propileno	→ V-MgO, V-MCM41, V-SBA15
Propano	→ Ácido acrílico.	→ Mo-V-Te(Sb)-Nb. Planta piloto
n-butano	→ Anhídrido maléico	→ $(VO)_2P_2O_7$ (VPO) Industrial
Isobutano	→ Ácido metacrílico	→ Mo-V-P-Cu-Cs-O

Figura 1.3: Sistemas catalíticos utilizados para la oxidación selectiva de alcanos a olefinas o productos oxigenados.

1.2. CATALIZADORES PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ALCANOS

Dado el interés en el empleo de alcanos como materia prima en procesos de DHO y oxidación parcial, es necesario desarrollar catalizadores activos, multifuncionales (capaces de llevar a cabo las distintas etapas de la reacción en un sólo paso) pero, sobre todo, lo suficientemente selectivos para minimizar la combustión de los productos deseados, normalmente más reactivos que el propio alcano [5, 7, 16-19, 21, 22].

Si un catalizador es capaz de activar un alcano de bajo peso molecular (muy estable), en principio podría ser capaz de descomponer con más facilidad el producto si éste es más reactivo. El carácter inerte de los alcanos ligeros hace que su activación

1. Introducción y objetivos

requiera de catalizadores más activos y/o temperaturas superiores a las necesarias para la activación de olefinas. Así, los centros activos de los catalizadores de oxidación selectiva de alcanos deben ser capaces de activar selectivamente el enlace C-H específico del reactivo, con el menor impacto posible sobre la activación de los enlaces C-H vinílicos (etileno) o alílicos (propileno).

Más concretamente, un catalizador ideal para llevar a cabo un proceso de oxidación selectiva de alcanos debería presentar: i) la posibilidad de formar dobles enlaces Metal=O (tanto para activar el alcano como para insertar especies oxígeno); ii) un carácter ácido débil (para favorecer procesos de adsorción suaves); iii) elementos con diferentes estados de oxidación (para favorecer procesos de oxidación-reducción); 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 (o sean estructuras cristalinas versátiles). Estas características son típicas de algunos óxidos de metales de transición, en los que se pueden favorecer procesos en el que el producto final no es la olefina sino un compuesto oxigenado. Y esto parece más favorable en aquellos elementos que presentan gran versatilidad en la formación de óxidos metálicos con diferentes estados de oxidación. Este es el caso de los óxidos de molibdeno (MoO_3 ; Mo_8O_{23} ; Mo_5O_{14} ; $\text{Mo}_{14}\text{O}_{47}$; Mo_4O_{11} ; MoO_2) o de vanadio (V_2O_5 ; V_3O_7 ; V_4O_9 ; V_6O_{13} ; VO_2). Por otro lado, la presencia de promotores puede modificar las características de estos óxidos metálicos, variando el carácter de doble enlace Metal=O y modificando las propiedades ácido-base, redox o incluso la estabilidad de la estructura cristalina [1, 2, 23-25, 34-36].

En general, los catalizadores para las reacciones de oxidación selectiva de alcanos ligeros, deberían disponer de centros activos capaces de realizar las siguientes funciones:

1. Activar el alcano adsorbido sobre la superficie del catalizador, mediante abstracción de un hidrógeno.

2. Permitir o promover la migración de O₂ desde la superficie del catalizador hasta el hidrocarburo activado, bloqueando la oxidación de intermedios a productos no deseados.
3. En el caso del ácido acrílico desorber el producto rápidamente a la fase gas, para evitar posteriores oxidaciones.
4. Reoxidarse fácilmente.

Es decir, se necesitan catalizadores multifuncionales y con estructuras cristalinas estables que permitan completar los ciclos de oxidación-reducción (redox) a las temperaturas de reacción (entre 300 y 420°C) sin sufrir alteraciones que favorezcan la desactivación y/o modificación de sus propiedades catalíticas y estructurales.

1.2.1. Sistemas catalíticos para la ODH de etano y oxidación catalítica de propano

Hasta el momento se han estudiado diferentes tipos de sistemas catalíticos para la DHO de etano y la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico como por ejemplo: i) Catalizadores de vanadio soportado [16-18, 22, 37-39], ii) Catalizadores de óxido de níquel [40-50]; iii) Catalizadores basados en óxidos mixtos [16-18, 22, 23, 25, 51], en especial los basados en óxidos de molibdeno y vanadio[52-54].

Los materiales basados en óxidos de metales de transición con propiedades redox (en especial vanadio y molibdeno, y en menor medida cromo) se han estudiado intensamente como catalizadores en reacciones de oxidación parcial de alcanos ligeros, pero tan solo han sido relativamente efectivos en reacciones de deshidrogenación oxidativa (DHO) de alcanos ligeros (C₂-C₄), siendo aquellos con óxido de vanadio los que han presentado las selectividades a olefinas más altas a temperaturas de reacción moderadas. Sin embargo, estos sistemas catalíticos presentan selectividades a olefina bajas a conversiones de alcanos superiores al 30%, debido a que en estas condiciones el catalizador es más activo para la combustión de la olefina que para la formación de la misma, por lo que la productividad a olefinas

1. Introducción y objetivos

en todos los casos es muy baja. En este sentido se ha observado que para materiales soportados de óxidos de vanadio, molibdeno o wolframio, la diferencia en las energías de activación entre DHO de propano y combustión de propeno aumenta con el incremento de la acidez Lewis del catión ($V^{5+} < Mo^{6+} < W^{6+}$).

Como se ha comentado anteriormente, los materiales basados en óxido de vanadio son los que mejores resultados han mostrado hasta el momento para la deshidrogenación oxidativa de propano. Sin embargo, apenas se obtiene rendimiento a propileno con un catalizador másico de V_2O_5 (no soportado), mientras que el V_2O_5 soportado sobre un soporte adecuado mejora significativamente su comportamiento catalítico para la DHO de propano. Este cambio de las propiedades catalíticas se ha relacionado con modificaciones en la coordinación y el entorno de las especies de vanadio lo que determina las propiedades redox del catalizador.

Las propiedades catalíticas en los catalizadores de vanadio se deben a la capacidad de los grupos $V=O$ y/o $V-O-V$ para activar enlaces C-H de los alcanos (altamente estables) 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 oxigenado.

Los factores clave que determinan las propiedades catalíticas de los catalizadores basados en óxidos de vanadio soportado son:

- La naturaleza de las especies de vanadio empleadas y el carácter ácido-base del óxido metálico empleado como soporte, ya que ambos aspectos influyen en la dispersión y en la estructura de las especies de vanadio sobre la superficie del mismo. En este sentido la dispersión de las especies VO_x aumenta cuanto menor es la acidez (o mayor es la basicidad) del óxido metálico que actúa como soporte. Es decir, que el carácter ácido del soporte favorece la aglomeración de especies de vanadio para formar cristales de V_2O_5 . El carácter ácido del V_2O_5 y de los óxidos metálicos más

frecuentemente empleados como soportes disminuye según la tendencia: $V_2O_5 > SiO_2 > TiO_2 \sim ZrO_2 > Al_2O_3 > MgO$ [17].

- El número o índice de coordinación de los átomos de vanadio en superficie del catalizador: cuanto mayor es el índice de coordinación, mayor es la capacidad del catalizador para insertar oxígenos en el intermedio de reacción del hidrocarburo; también favorecido por la presencia de dobles enlaces $V=O$. Sin embargo, las especies de vanadio con bajo índice de coordinación favorecen las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos para formar olefinas[16, 19, 23].
- La fortaleza de los enlaces $V-O$ (relacionada con la reducibilidad de compuestos de vanadio) es otro de los factores que se ha relacionado también con la selectividad a compuestos oxigenados durante la oxidación de hidrocarburos. Así, si el vanadio es fácilmente reducible sus enlaces $V-O$ serán relativamente débiles y el oxígeno de red tendrá un carácter nucleofílico, facilitando la cesión del oxígeno al intermedio del hidrocarburo, y favoreciendo la formación de productos oxigenados o productos de combustión, dependiendo del entorno del centro activo del catalizador [16-19]. 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 será menos activo, favoreciendo la selectividad a olefinas (es decir, las reacciones de deshidrogenación oxidativa del alcano).

Teniendo en cuenta las características que debe presentar un catalizador de vanadio soportado, el MgO sería un buen soporte debido a su carácter básico. La deposición de una carga de V cercana al 100% de la monocapa teórica conlleva a la formación de especies tetraédricas VO_4 aisladas formando estructuras del tipo $Mg_3V_2O_8$ empleando el procedimiento de preparación adecuado[23]. Estas especies tetraédricas de V^{5+} se consideran los centros activos y selectivos en la

deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros C₂-C₄. Concretamente, los catalizadores basados en óxidos mixtos de vanadio y magnesio (V-Mg-O), y catalizadores de vanadio soportado sobre tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM y SBA (sílices mesoestructuradas) son los que muestran los rendimientos más altos a propileno durante la DHO de propano [7, 38, 39].

En todo caso, la gran influencia de la conversión de alcano sobre la selectividad a etileno o propileno, hace que los rendimientos alcanzados con estos catalizadores sean, en el mejor de los casos, inferiores al 30%.

1.2.2. Catalizadores de óxido de Níquel modificado

En 2006, Heracleous y Lemonidou [40] mostraron que la incorporación de pequeñas cantidades de Nb al óxido de níquel modifica las propiedades catalíticas de éste, dando lugar a sistemas catalíticos muy selectivos para ODH de etano. Aunque el papel del Nb no está del todo claro, se ha observado recientemente que otros promotores, e incluso el empleo de soportes, facilitan la alta selectividad [40-50]. Un factor importante del incremento de la selectividad a etileno, viene relacionado con el tamaño de partícula del óxido de níquel, y la concentración de especies insaturadas [49, 50]. Sin embargo, también deben tenerse en cuenta otros factores como la posible incorporación del promotor en la estructura del NiO, o efectos de eliminación de los centros activos para la combustión [41-48].

Un aspecto importante es que estos catalizadores tienen una actividad muy baja para la combustión de etileno [44, 45, 47-50], lo que hace que en ciertos rangos de conversión de etano (generalmente hasta un 30-40%, dependiendo de las condiciones de reacción), la selectividad a etileno no varía con la conversión de etano. No obstante, estos sistemas catalíticos son muy poco selectivos a conversiones de etano superiores al 50%.

1.2.3. Catalizadores basados en óxidos mixtos

Thorsteinson y col [55] desarrollaron un sistema catalítico basado en óxidos mixtos Mo-V-Nb-O (con una relación molar específica, $\text{Mo}_{0.73}\text{V}_{0.18}\text{Nb}_{0.09}\text{O}_x$) que presentaba una selectividad relativamente alta para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano a etileno, a temperaturas moderadas (300-400°C). Con estos sistemas catalíticos se han alcanzado rendimientos a etileno de hasta el 45%. Estos autores proponían que el molibdeno era la especie activa mientras que el vanadio permitía la reoxidación del molibdeno, en sistemas catalíticos obtenidos por calcinación en aire de 450°C, en los que se observa la presencia de fases amorfas y/o con baja cristalinidad. La presencia de niobio estabilizaba estados de oxidación medios de Mo y V menores de +6 y +5, respectivamente. Posteriormente, y con catalizadores Mo-V-Nb-O modificados con antimonio alcanzaron rendimientos a etileno del 52% [56].

Sin embargo, más recientemente se observó que el empleo de catalizadores basados en óxidos de Mo-V-Te-Nb similares a los descritos por investigadores de la Mitsubishi para la amoxidación y la oxidación de propano, mostraban rendimientos a etileno durante la deshidrogenación oxidativa de etano de hasta el 75% [52-54]. (**Figura 1.4**). Como se verá posteriormente para el caso de la oxidación de propano, la alta actividad y selectividad está relacionada con la presencia de una fase cristalina, un bronce ortorrómbico de Mo-V-O, denominada fase M1 (**Figura 1.5a**) [52-54, 57-62]. Por ello, tanto la composición, como las condiciones de activación final del catalizador son claves para alcanzar selectividades a etileno altas [60-62].

Debemos señalar que, en el caso de la DHO de etano, la presencia de Te o Sb [52, 63] en estos materiales no debería tener ninguna influencia en la selectividad, dado que no deberían intervenir en la activación de la olefina (como si ocurre con la activación alílica, durante la oxidación parcial de propano, para obtener AA). Sin embargo, todos los resultados presentados hasta el momento sugieren que los catalizadores más efectivos son aquellos con Te, probablemente debido a su efecto

1. Introducción y objetivos

estabilizador sobre la fase M1 [64] y/o cambios en la superficie del catalizador. Este efecto también se observa cuando se incorpora Sb al catalizador [65], aunque en estos casos deben ser también modificados para eliminar la acidez del material, tanto cuando se emplean para la DHO de etano a etileno [2, 62], como para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico [66].

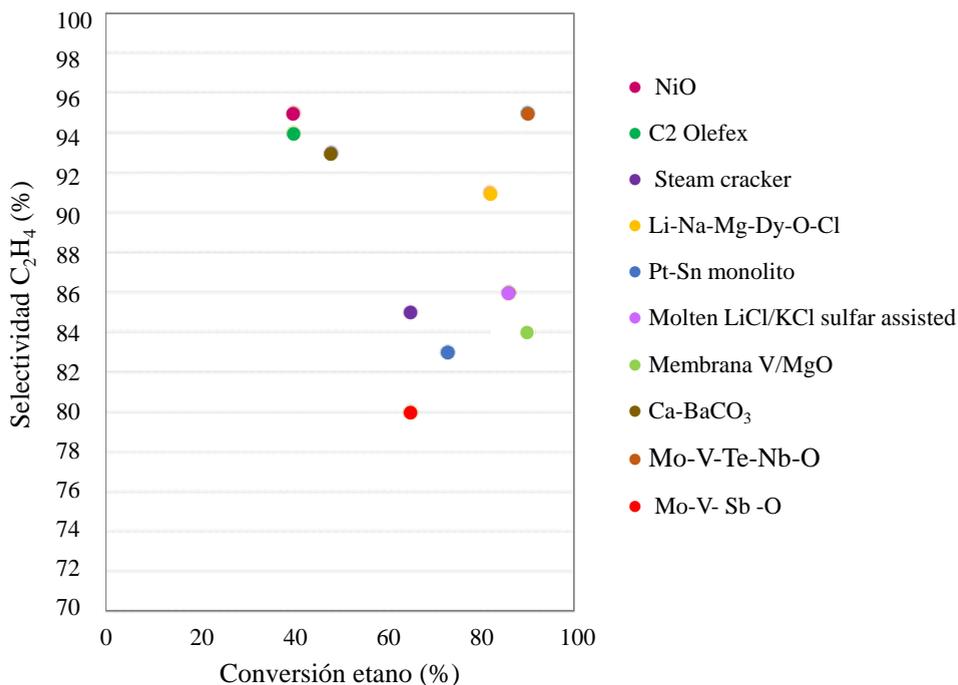


Figura 1.4: Selectividad a etileno frente a conversión de etano para la ODH de etano para algunos de los catalizadores con mayores rendimientos a etileno [67].

En el caso de la deshidrogenación oxidativa de etano[68], como para la oxidación de propano, la fase M1 es la única activa para llevar a cabo dicha reacción. Sin embargo, en DHO de etano, la fase M2 no parece tener ningún efecto sobre la reacción. Por lo tanto, para ambas reacciones, es necesario la síntesis de materiales en los que la fase M1 sea mayoritaria, pero la selectividad a productos deseados dependerá del tipo de reacción a estudiar. En la **Figura 1.4** se muestran los sistemas catalíticos que

presentan mayores conversiones y selectividades para la DHO de etano. De todos ellos, el sistema catalítico que mejores rendimientos a etileno presenta es el catalizador MoVTaNb, alcanzando rendimientos de aproximadamente el 75% [26, 53, 54].

1.3. OXIDACION PARCIAL DE PROPANO

Durante la década de los ochenta del siglo pasado, se iniciaron varios estudios encaminados a la síntesis de catalizadores efectivos para la oxidación directa de propano a acroleína y/o ácido acrílico.

En el caso de la oxidación de propano a acroleína, producto muy reactivo, los rendimientos a acroleína alcanzados en el mejor de los casos, fueron inferiores al 15% [69], por lo que en los últimos años no se ha continuado con este tipo de estudios.

Sin embargo, algunos de los resultados aparecidos para la oxidación de propano a ácido acrílico mostraban rendimientos algo mayores. En la **Figura 1.5** se muestran algunas de las estructuras que presentan los sistemas catalíticos empleados para la oxidación y amoxidación de propano. Además del sistema MoVTaNb (**Figura 1.5 a**), el cual se abordará más adelante, hay otros sistemas catalíticos a destacar: los sistemas catalíticos V-P-O basados en el pirofosfato de vanadilo (**Figura 1.4 b**) [70], molibdato de níquel [71], o los basados en heteropolioxometalatos (**Figura 1.4 c**) [72, 73]. Sin embargo, en ninguno de los tres últimos casos se alcanzaron rendimientos superiores al 20%.

A finales de los 80, del siglo pasado, British Petroleum (BP) desarrolló un sistema catalítico multicomponente, V-Sb-W-Mo-Al-O, basado en VSbO₄ con estructura rutilo (**Figura 1.4d**), el cual es relativamente efectivo para la amoxidación de propano a acrilonitrilo, y que presentaba rendimientos a acrilonitrilo del 39% [74].

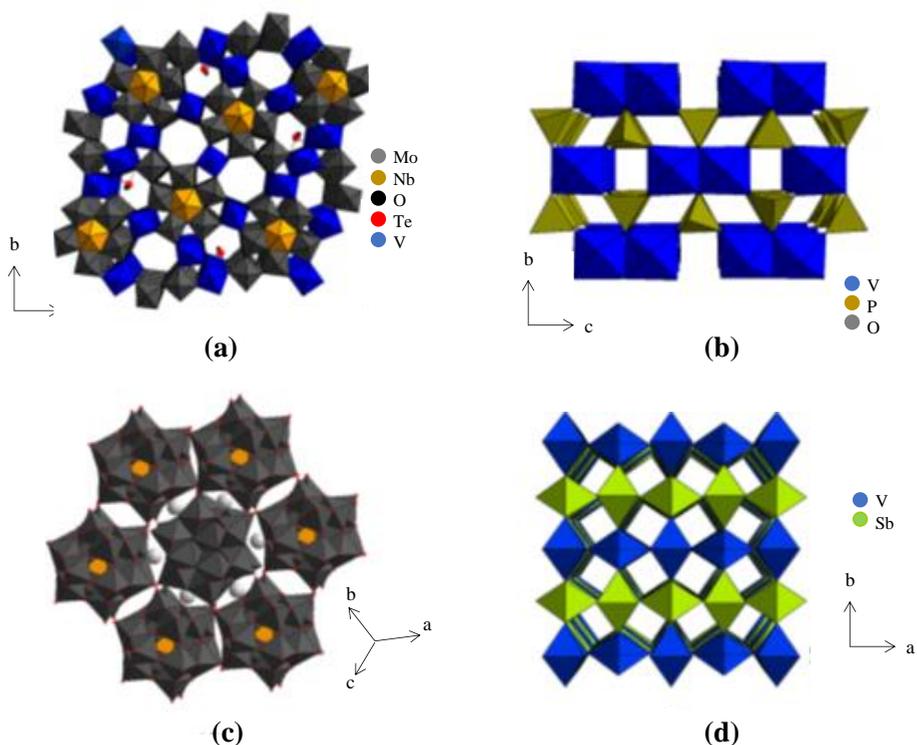


Figura 1.5: Estructuras de los catalizadores más estudiados para la oxidación parcial de alcanos: **a)** fase M1, Mo-V-Te(Sb)-Nb-O; **b)** VPO, pirofosfato de vanadilo; **c)** estructura Keggin del ácido molibdifosfórico; **d)** VSbO₄, fase rutilo.

Un aspecto importante es que, los catalizadores para la oxidación parcial de propano no mostraban rendimientos interesantes para la amoxidación de propano, ni estos sistemas catalíticos multicomponente del tipo V-Sb-W-Mo-Al-O son efectivos en la oxidación parcial de propano. Por lo que, aparentemente, había una cierta especificidad para ambos tipos de reacciones.

A principio de los años 90, del siglo pasado, investigadores de la empresa Mitsubishi Chemicals desarrollaron nuevos catalizadores basados en óxidos mixtos de MoVTenbO con los que se alcanzaban rendimientos a acrilonitrilo del 60% [75, 76] y posteriormente a ácido acrílico a partir de propano del 48% [53]. El hecho de que

el nuevo sistema catalítico servía para ambas reacciones, incluso, como se comentó anteriormente, para la deshidrogenación oxidativa de etano [53, 54, 77], sugería que había aspectos diferenciadores importantes en estos catalizadores. Dada la especial singularidad de estos catalizadores, en los últimos años se ha intensificado el estudio de estos materiales, con la publicación de numerosos artículos científicos y más de 200 patentes (Mitsubishi, Rohm and Hass, BASF, Atofina (actualmente Arkema Inc), Toagosei Chem. Industry, Nippon Kayaku, Nippon Sokubai, entre otros,...[7]. En particular, los óxidos metálicos basados en sistemas multicomponentes de óxidos mixtos, Mo-V-Te(Sb)-Nb-O, han resultado ser un sistema catalítico activo y selectivo para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico (con rendimientos a ácido acrílico de hasta el 50%) [26, 78-81], la amoxidación de propano a acrilonitrilo (con rendimientos a acrilonitrilo del 60%) [53, 54, 82, 83] y la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno (alcanzando rendimientos del 75% a 400°C [26, 53, 54, 78-81].

Todos los resultados publicados hasta el momento sugieren que, el comportamiento catalítico de estos materiales, se puede explicar mediante un mecanismo de oxidación reducción o de Mars-Van Krevelen, **Figura 1.6** [84]. Este mecanismo consiste en la deshidrogenación del alcano mediante la intervención del oxígeno de red cristalina del catalizador. Esto genera vacantes de oxígeno sobre la superficie del catalizador, que recupera su estado de oxidación inicial por la presencia de oxígeno molecular en la alimentación. El hidrógeno abstraído del alcano junto con el oxígeno de red forman una molécula de agua.

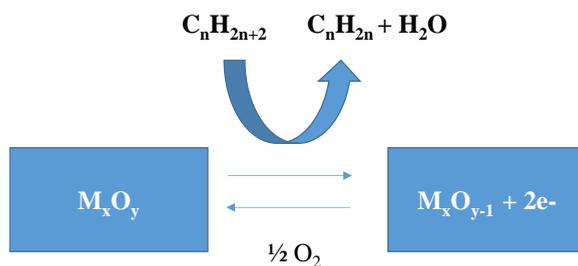


Figura 1.6: Mecanismo de oxidación-reducción Mars Van Krevelen.

Por lo que respecta a la naturaleza de las fases cristalinas, los sistemas Mo-V-Te-Nb-O, se caracterizan por la presencia de dos fases cristalinas [85, 86]; i) una fase ortorrómbica $Te_2M_{20}O_{57}$, denominada fase M1; y ii) otra fase hexagonal $Te_{0.33}MO_{3.33}$, denominada fase M2. Además muchos de los materiales sintetizados pueden presentar otras fases cristalinas (y/o amorfas) dependiendo de la composición química del material, el método de preparación y la activación térmica a la que fueron sometidos los precursores de los catalizadores [87].

En la actualidad, hay un acuerdo general de que la presencia de molibdeno y vanadio es clave para la formación de la estructura ortorrómbica de la fase M1 [88, 89], donde ambos elementos se combinan constituyendo centros activos capaces de activar el alcano (rompiendo el enlace C-H) y formar la olefina. Además la incorporación de un tercer elemento, como Te o Sb, modifica las propiedades catalíticas del material, ya que debido a su adecuada configuración electrónica, las especies Te^{+4} y Sb^{+3} son capaces de abstraer un α -H del propileno [90], como paso previo a la inserción del oxígeno para formar el AA, la cual se lleva a cabo en centros tipo $O=Mo=O$ [2, 34].

Respecto a la oxidación parcial de propano, y tal y como se comentó anteriormente, la fase M1 es la responsable de activar la molécula de propano y convertirla selectivamente en ácido acrílico. Por su parte, la fase M2, es inactiva para la oxidación parcial de propano, pero es capaz de oxidar selectivamente intermedios de

reacción como el propileno o acroleína a ácido acrílico [91]. En ese sentido, algunos autores han propuesto cierto efecto sinérgico entre ambas fase cristalinas (M1 y M2), en especial cuando se trabaja a conversiones de propano altas [86, 92]. Este efecto se ha atribuido principalmente a un mecanismo catalítico bifuncional, mediante el cual parte del propileno formado sobre la fase M1 se podría oxidar a ácido acrílico tanto sobre la propia fase M1 como sobre la fase M2 [80, 85, 86, 92-94]. Aunque por otro lado, también se ha sugerido que la fase M2 tenga un papel importante como reserva de Te para la fase M1, evitando la desactivación de esta por pérdida de telurio y permitiendo la regeneración in situ.

1.3.1. Propiedades de las fases M1 y M2

En el caso de los materiales Mo-V-Te(Sb)-Nb-O, se ha mencionado en los apartados anteriores la presencia de dos fases cristalinas, con un papel importante en los proceso de oxidación parcial: la fase M1 y la fase M2.

En la **Figura 1.7** se muestran las estructuras de las fases cristalinas M1, $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$, y M2, $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ observadas en materiales Mo-V-Te-Nb-O. Ambas fases disponen de una estructura laminar, que consiste en planos formados por octaedros MO_6 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}$) que comparten vértices (oxígenos). A su vez, estos octaedros comparten un oxígeno entre planos consecutivos formando cadenas infinitas a lo largo del eje cristalográfico c. Las dos fases se caracterizan por la presencia de un pico en el difractograma de rayos-X a $2\theta=22^\circ$, que coincide con la distancia interlamina $d = 4\text{\AA}$ (el parámetro de celda unidad del eje c en este tipo de estructuras es 4\AA) [95]

La fase M2 es una fase pseudo-ortorrómbica cuya estequiometría se puede describir $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ [96] para telurio o $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{18}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) para antimonio [97]. Estas estructuras presentan canales hexagonales que pueden estar ocupados parcial o totalmente dependiendo de la composición del material. En el caso de los catalizadores MoVTenb, estos canales se encuentran ocupados por Te.

1. Introducción y objetivos

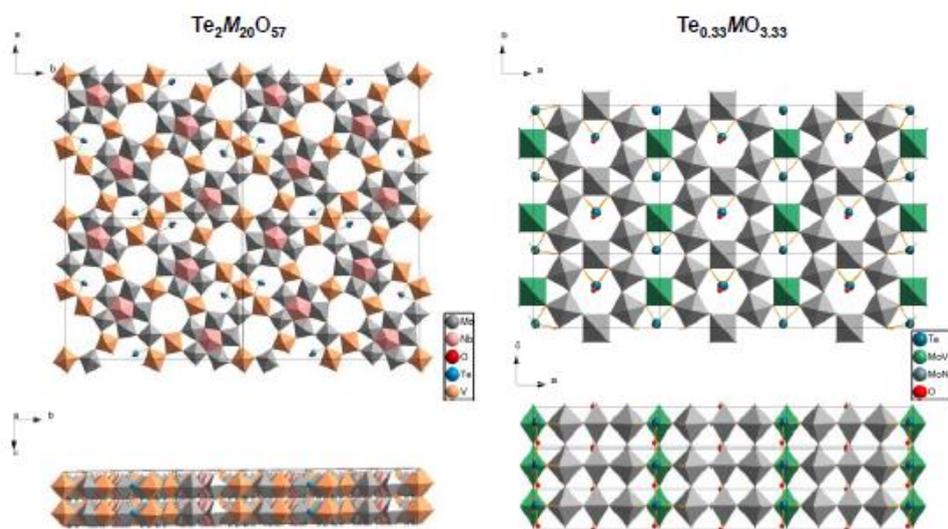


Figura 1.7: Estructuras propuestas para las fases M1 y M2 [98].

En el caso de la fase M1, la red estructural es más complicada. La fase M1, un bronce de molibdeno, pertenece al sistema cristalino ortorrómbico con estequiometría $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ (para materiales con telurio) o $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ (para materiales con antimonio) donde M es Mo, V, Nb. Esta estructura se puede describir como un bronce de molibdeno con canales heptagonales, hexagonales y pentagonales. Los canales pueden estar ocupados o no dependiendo de la composición del material [99]. Por otra parte, los anillos pentagonales de la fase M1 pueden estar ocupados por Mo^{5+} , V^{5+} o Nb^{5+} formando una pirámide pentagonal. La presencia de Nb en la fase M1 (mayoritariamente en el interior de los canales pentagonales), aunque no es indispensable para la formación de la estructura, le confiere una mayor estabilidad térmica a la fase cristalina [88, 100, 101]. La presencia de Te^{4+} o Sb^{3+} , mayoritariamente en los canales hexagonales, formando cadenas Me-O-Me (Me= Te o Sb) a lo largo del eje c, parece que favorece la formación de la fase M1, probablemente, aumentando la velocidad de cristalización y aportando estabilidad al

sistema cristalino [102]. Esto se debe a la ocupación de los canales hexagonales, aunque su presencia no resulta indispensable para la obtención de la fase M1. Por último, y de manera general, los canales heptagonales permanecen vacíos, aunque en materiales con exceso de Te o Sb, pueden alojarse parcialmente en estos canales.

De los resultados obtenidos de diversos estudios sobre los mecanismos para la amoxidación y la oxidación parcial de propano sobre los catalizadores Mo-V-Te(Sb)-Nb-O, se ha propuesto la presencia de tres tipos de centros activos implicados en las tres etapas de reacción, tal y como se describe en la **Figura 1.8**. La primera etapa sería la activación de propano (con la formación de la olefina) en los centros de vanadio, una segunda etapa de formación de acroleína a partir del propileno sobre los centros Mo/Te, y una tercera etapa para la obtención del AA sobre los centros Mo/Nb [103].

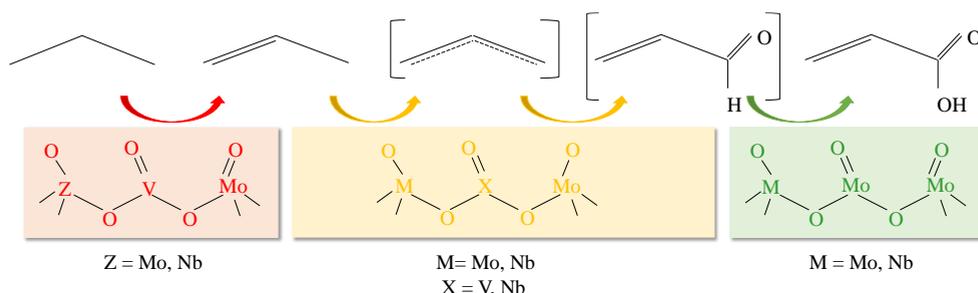


Figura 1.8: Mecanismo propuesto para los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O en la oxidación parcial de propano a AA [103].

Según el mecanismo propuesto el vanadio parece ser el elemento responsable de la ruptura del enlace C-H, la activación y abstracción del hidrogeno se ha relacionado con las especies $\text{V}^{5+}=\text{O}$, presentes en la superficie de la fase M1. Concretamente, la activación del propano se da en los centros V^{5+} localizados en los canales heptagonales de la fase M1. Estas especies no están presentes en la fase M2, hecho que podría explicar la inactividad de dicha fase en esta reacción. [83, 104, 105]. Por su parte el telurio y el antimonio parecen ser los responsables de la oxidación de

propileno a acroleína [80, 106, 107]. En este sentido es conocido que los centros $\text{Te}^{4+}\text{-O-}$ son los responsables de abstraer el protón situado en la posición α del propileno. Además los centros Mo^{6+} están relacionados con la adsorción del propileno y la inserción de un oxígeno en el intermedio π -alílico [108]. Para esta segunda etapa, el telurio está situado en el interior de los canales hexagonales y éstos, son similares tanto en la fase M1 como en la M2, de ahí que la oxidación de propileno a AA se pueda llevar a cabo en cualquiera de las dos estructuras cristalinas.

Por otra parte, la incorporación de niobio favorece la estabilidad del material, y la modificación de la superficie del catalizador, además de una disminución de la acidez de los materiales, favoreciendo la desorción del AA de la superficie del catalizador y por lo tanto evitando su oxidación y aumentando la selectividad a AA [109].

1.4. MÉTODOS DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR BASADO EN ÓXIDOS MIXTOS MULTICOMPONENTE (OMM)

De modo general, los procedimientos de síntesis de este tipo de materiales basados en OMM incluyen una serie de etapas comunes:

- i) Preparación del gel de síntesis (consiste en obtener una mezcla, en las condiciones adecuadas de concentración, pH, temperatura, etc..., de las diferentes disoluciones acuosas de las sales de cada uno de los elementos metálicos que se pretende que formen parte del catalizador).
- ii) Obtención de un precursor sólido (por precipitación o cristalización).
- iii) Activación térmica final del precursor para obtener el catalizador, generalmente a 600°C en atmósfera inerte.

Los dos métodos más empleados para la obtención de este tipo de materiales son; i) el método de co-precipitación (también denominado como *dry up*) de una disolución acuosa de la correspondientes sales [75, 76, 110-112], ii) el método hidrotermal

empleando temperaturas suaves de síntesis (alrededor de 175°C) [80, 93, 104, 112]. En los últimos años se han publicado nuevos métodos de síntesis o modificaciones de los anteriores. Este es el caso del de microondas [113-115] o, más recientemente, el método de reflujo de un gel acuoso [116] para obtener los precursores de estos materiales.

Por lo que respecta a la composición del gel de síntesis, las condiciones óptimas de síntesis varían dependiendo del método de preparación. La mayor o menor presencia de la fase M1 se ve influenciada por diversos factores de síntesis, tales como la composición del gel de síntesis [81, 103, 112, 117, 118], el pH [60, 119, 120], la naturaleza de las sales metálicas empleadas o la temperatura de síntesis entre otros, que en gran parte dependen del método de síntesis empleado.

Aunque estos materiales se preparan, generalmente, a partir del heptamolibdato amónico, se ha propuesto la síntesis de este tipo de materiales con el empleo de diferentes polioxometalatos. Este es el caso del empleo de teluromolibdatos $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ con estructura de Anderson [104], de polioxometalatos del tipo $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$ [121, 122], heteropolioxo-molibdatos $\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}$ tipo balón [123] como el $[(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)]_{12}(\text{VO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{20}]^{36-}$, heteropolíácidos con estructura Keggin [124], o el empleo de iones keplerato [125], tales como $\{\text{Mo}_{132}\}$, $(\text{NH}_4)_{55.65}\text{Na}_3\{[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}\text{H}_2\text{O}]_{72}\}_{0.65}(\text{Te}_5\text{Mo}_{15}\text{O}_{57})_3\} \cdot 4\text{CH}_3\text{COO} \cdot 180\text{H}_2\text{O}$.

En definitiva se trata de llevar a cabo un proceso de polimerización/condensación, de aniones y cationes, de manera similar a la del empleo de silicatos en la síntesis de zeolitas. En este sentido, se ha propuesto que las especies vanadilo (VO^{2+}) podrían actuar como especies enlazantes (*linkers*) entre molibdatos, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y/o $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, para la formación de una estructura tipo M_5O_{14} ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}, \text{W}$) [122], y en los que algunos átomos de $\text{Mo}^{5+/6+}$ podrían reemplazarse parcialmente por átomos de W, aumentando los procesos de polimerización y aumentando el tamaño de cristal del sólido resultante. En el caso de la fase M1, la solución acuosa debería

1. Introducción y objetivos

estar a un pH entre 1.7 y 2.5 [126], con el fin de optimizar las especies molibdato. En estas condiciones se pueden formar polioxometalatos con estructura de balón $[\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\text{O}_{282}(\text{H}_2\text{O})_{56}(\text{SO}_4)_{12}]_{36}$ (con 12 unidades de polioxometalatos con estructura pentagonal $[\text{M}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ conectados con 30 unidades $[\text{V}=\text{O}]^{2+}$) [127, 128].

Mediante el método de co-precipitación o *dry up*, el precursor se obtiene por precipitación de las especies presentes en el gel a través de la evaporación del disolvente en un evaporador rotatorio a vacío, que permite trabajar a temperaturas inferiores a la temperatura de ebullición del disolvente. Sin embargo, existen métodos más sofisticados como el secado a vacío por pulverización (*spray-drying*) y la liofilización (secado a vacío por congelación o *freeze-drying*), desarrollados con la intención de aumentar el área y la homogeneidad de las partículas, y obtener así mayor actividad catalítica [68, 81, 129].

En cuanto a las aplicaciones catalíticas de los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O, preparados por el método de co-precipitación, son los que alcanzan mayores rendimientos a ácido acrílico, durante la oxidación parcial de propano a ácido acrílico (52.5%) [117] o a etileno para la DHO de etano a etileno [117, 130].

El método hidrotermal se lleva a cabo en un recipiente cerrado de acero donde las reacciones tienen lugar en un medio acuoso bajo una atmósfera controlada. Se emplean condiciones de reacción suaves, bajas temperaturas (100-200°C) y presiones no muy elevadas. Transcurrido el tiempo de síntesis adecuado, se saca el autoclave de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente, se abre el recipiente y se filtra a vacío la mezcla de síntesis que contiene el sólido que ha cristalizado. Después se introduce en una estufa a 100°C durante 12 horas para una última etapa de secado. La energía térmica necesaria para la reacción se aporta con un horno eléctrico. No obstante existen alternativas para este aporte energético como la *radiación por microondas*, cuyo

efecto sobre la preparación de este tipo de materiales ha sido estudiada por algunos autores [113, 114].

La síntesis hidrotermal tiene numerosas ventajas en comparación con los métodos convencionales de preparación de catalizadores. Por un lado, las condiciones de temperatura y presión suaves favorecen la solubilidad de los reactivos debido a un mayor poder solvente del agua. Además es posible trabajar con una atmósfera controlada de manera que se facilita la formación de estados de oxidación determinados, permitiendo la formación de fases cristalinas estables a temperaturas relativamente bajas. Por este motivo método hidrotermal es idóneo para preparar fases metaestables (mínima energía), como es el caso de la fase M1. Todos estos factores hacen de la síntesis hidrotermal un método apropiado para favorecer la formación de fases puras, más cristalinas y con tamaños de cristal más pequeños y homogéneos, proporcionando catalizadores de mayor área superficial que por el método de co-precipitación.

Schögl y col. [131], han propuesto un nuevo método de síntesis, mediante congelación asistida por acrilamida y N,N'-metilenebisacrilamida, y posterior lavado con una disolución acuosa de agua oxigenada. El método se basa en la transformación homogénea de una disolución compleja en la que se incluyen los elementos a incorporar. Posteriormente se seca el gel con el polímero formado.

Recientemente se ha propuesto un nuevo método para la síntesis de los sistemas Mo-V-Te-Nb-O [116], método de reflujo, con éste método se ven reducidas las temperaturas de preparación de los materiales a 80°C y permite un mayor control del gel de síntesis. El inconveniente del método publicado anteriormente, era el tiempo de síntesis, superior a 7 días. Sin embargo, al igual que en el caso de co-precipitación, este método permite controlar más fácilmente la síntesis ya que se trata de un sistema abierto y por lo tanto es posible modificar las condiciones durante la síntesis.

1.4.1. Influencia de la presencia de Nb y de la naturaleza de los precursores en la síntesis

La síntesis de los OMM es muy sensible a varios factores. Uno de estos factores es la presencia o ausencia de niobio en el catalizador. En general, las fases cristalinas M1 y M2 se pueden obtener sin niobio directamente por síntesis hidrotermal, aunque no por el método de co-precipitación. Sin embargo, ambos métodos conducen a la obtención de catalizadores activos y selectivos, si bien los precursores con niobio son amorfos, y solo, tras el método de activación térmica, se obtienen los materiales cristalinos.

La incorporación de Nb en la síntesis de óxidos de Mo-V-Te retarda el proceso de cristalización pero aumenta la estabilidad térmica de la fase M1 [132]. Pero además, la incorporación de niobio en la estructura cristalina del catalizador favorece una disminución drástica de la concentración de centros ácidos Brønsted y Lewis en la superficie del material (los cuales son responsables de la oxidación no selectiva del propano) [99]. Este efecto se ha observado también en el caso de los catalizadores Mo-V-Sb con o sin Nb [92]. Sin embargo, la efectividad de los catalizadores con telurio, Mo-V-Te-Nb-O, es superior que la obtenida con los catalizadores Mo-V-Sb-Nb-O [76].

Por otra parte, los parámetros de síntesis de este tipo de materiales pueden influir de forma muy diferente dependiendo del método de síntesis empleado, de la naturaleza del heteroátomo a incorporar (Te o Sb), de la presencia o ausencia de reductores y/o oxoácidos, así como la presencia o ausencia de niobio. En este sentido, resulta ilustrativo el hecho de que el procedimiento de preparación de catalizadores Mo-V-X (X= Te o Sb) con Nb que se describe habitualmente en la bibliografía sea el método de co-precipitación, mientras que el método hidrotermal es el único empleado para la síntesis de catalizadores sin Nb (es decir Mo-V-X, X= Te o Sb).

En cuanto al vanadio, también existe cierto acuerdo a que el precursor es clave para la síntesis efectiva de la fase M1. Así, se emplea metavanadato amónico (reactivo con V^{5+}) cuando se emplea el método de co-precipitación [87], y sulfato de vanadilo (reactivo con V^{4+}) cuando se utiliza el procedimiento hidrotermal [133].

Por otro lado, en el caso de materiales con telurio, el precursor empleado también depende del método de síntesis [95]. Por último, señalar que el precursor de Nb generalmente empleado es el oxalato de niobio, debido a su gran solubilidad en agua, aunque la concentración de oxalato puede ser clave en la optimización de estos materiales [134].

1.4.2. El papel de los promotores

Los óxidos metálicos multicomponentes Mo-V-Te(Sb)-Nb-O han resultado ser un sistema catalítico interesante tanto para la (am)oxidación de propano a acrilonitrilo y ácido acrílico [75, 94, 135] como para la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano a etileno [26, 136], mostrando elevadas conversiones y selectividades.

Como se ha observado hasta el momento, la actividad catalítica de dichos sistemas está relacionada con la presencia de la fase ortorrómbica M1. Por tanto sería de interés conocer el papel que podrían jugar ciertos elementos, como promotores, en este tipo de catalizadores.

Mediante la incorporación de un metal alcalino [66, 137-139], alcalino-térreo [140] o de tierras raras (La, Ce, Nd y Sm) [141] en la superficie de catalizadores Mo-V-Sb-O se puede mejorar la selectividad a ácido acrílico. Este efecto está relacionado con la modificación de las propiedades ácidas del material. En efecto, Ivars y col. [138], estudiando el efecto de la adición de un metal alcalino a los catalizadores Mo-V-Sb-O, observaron que la incorporación del metal alcalino favorecía la obtención de catalizadores selectivos a ácido acrílico, mientras que sin los metales alcalinos se formaba mayoritariamente ácido acético. Estudios por espectroscopía infrarroja de

propeno adsorbido sobre óxidos mixtos demostraron que la presencia de centros ácidos favorece la formación de intermedios tipo acetona, que finalmente da lugar a la formación de ácido acético [126]. Mientras que, en ausencia de esos centros ácidos, esos catalizadores favorecerían la formación de un intermedio π -alílico que conduce a la formación de ácido acrílico.

Pero, además, el comportamiento catalítico de estos materiales depende de las características del alcalino incorporado y de la ocupación o no de los canales heptagonales [139]. Por ejemplo, los catalizadores promovidos con Cs^+ no presentan actividad o la actividad es muy baja debido a que el Cs^+ ocupa los canales heptagonales e interacciona fuertemente con los centros activos. Sin embargo metales con radios iónicos intermedios como: Na^+ , K^+ o Rb^+ sí que aportan una mejora de la actividad catalítica. Por otro lado, la incorporación de potasio en los catalizadores Mo-V-Sb-O tiene un efecto promotor en la formación de ácido acrílico y a la desaparición de centros ácidos en la superficie del catalizador. Este efecto se ha observado tanto si el potasio se incorpora por impregnación en un catalizador Mo-V-Sb-O tratado térmicamente [139], como si se incorpora directamente en el gel de síntesis [138].

A la vista de los resultados obtenidos con el niobio y el potasio para los catalizadores Mo-V-Sb-O, efecto que no se observa para el sistema Mo-V-Te-O, cabe pensar que el uso de otros metales como promotores puede ser una buena práctica para mejorar las propiedades catalíticas de estos materiales, aunque también será importante el método elegido para incorporar dicho promotor. La incorporación de un metal promotor por el método de impregnación varía preferentemente las propiedades superficiales de los catalizadores, modificando la acidez superficial de éstos o favoreciendo la sustitución total o parcial de algunos elementos que forman la fase activa (modificando su estructura). Por otro lado, el empleo de metales con propiedades redox, puede conformar nuevos centros activos durante la oxidación

selectiva del alcano, modificando así la actividad catalítica. Otra posibilidad es incorporar el promotor en el gel de síntesis, y que influyan en la distribución de las fases cristalina, y por lo tanto, en las propiedades catalíticas. Sin embargo, hasta el momento el método de incorporación de los promotores, exceptuando el caso del niobio, no ha tenido un impacto importante en las propiedades catalíticas de los sistemas Mo-V-Te-O [104, 142, 143].

En efecto en la bibliografía aparecen en los últimos años algunos estudios sobre el papel promotor de otros elementos. Estos se pueden incorporar: i) bien por síntesis directa, donde el metal promotor esté presente en el gel de síntesis; o ii) bien por impregnación con una solución acuosa del metal promotor de la superficie del material.

Por ejemplo, se ha estudiado la incorporación de diferentes metales (**Pd, W, Ru y Au**), a catalizadores Mo-V-Te-Nb-O [142, 144-146] empleando el método de impregnación para la incorporación de metal. La incorporación de Pd y W a los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O favorecen una leve mejora en la conversión de propano, aunque depende de la cantidad de metal incorporado. En el caso del W se mejora, además, la selectividad a ácido acrílico [145]. Sin embargo, en el caso de la incorporación de Au o Ru en los que se forman nano partículas (de oro o de RuO₂, respectivamente) después de la reacción, se observa una pérdida de conversión de propano y de la selectividad a ácido acrílico [144].

También se ha estudiado el efecto promotor de Ce y Bi en estos catalizadores. De acuerdo con los autores [147], ambos elementos tienen la propiedad de “almacenar” oxígeno en el catalizador, de manera que cantidades adecuadas de Ce y Bi pueden favorecer una mayor formación de acroleína/ácido acrílico al acelerar los procesos de reoxidación y la regeneración de las especies de oxígeno activas.

Por otro lado también se ha estudiado la incorporación de metales directamente en el gel de síntesis: **Ti, Sn, Ge, Re o Mn** [148]. En el caso del Ti y el Sn tienen un

efecto negativo tanto en la conversión de propano como en la selectividad a ácido acrílico. Por su parte, la incorporación de Re o Mn en el gel de síntesis hace que la conversión de propano aumente considerablemente, aunque la selectividad a ácido acrílico disminuye. Esto podría deberse a que la presencia de estos promotores favorece la formación de otras fases cristalinas (tales como la fase M2, MoO₃ y Mo₅O₁₄) en lugar de activar la fase M1. En el caso de la incorporación de Ge en el gel de síntesis, no se observa la incorporación de éste a la fase M1.

Otros autores han estudiado la incorporación de **P, B, W y Cu** [142]. En ese sentido los catalizadores con P, B y Cu parecen mostrar una mejora en el comportamiento catalítico. Mientras que los catalizadores preparados con W no afectan a la actividad catalítica aunque disminuyen la selectividad a ácido acrílico.

La mayoría de los estudios se han centrado en la fase M1. Sin embargo, Holmberg y col. [149] han estudiado el efecto de algunos de estos promotores sobre la fase M2, la cual es activa para la (am)oxidación de propileno. Así, se ha estudiado la sustitución parcial en la fase M2 de Mo por W, de V por Ti o Fe y de Mo o V [149]; o la sustitución parcial de V y Te por Ti y Ce, respectivamente [150]. También se ha estudiado el efecto de la incorporación de Ce en la fase M2 [151]. En el caso de la incorporación de **W y Ce** se ha observado una mejora tanto de la actividad catalítica como de la selectividad a acrilonitrilo durante la amoxidación de propileno [149, 150, 152].

1.5. OBJETIVOS

A raíz de la problemática energética, económica y medioambiental que presentan los procesos actuales de obtención de olefinas, surge la necesidad de sustituir estos procesos por otros que resulten más económicos y con un menor impacto medioambiental. Las dos alternativas que se presentan son: i) la oxidación parcial de propano a ácido acrílico; y ii) la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

De los sistemas catalíticos descritos hasta el momento, el empleo de catalizadores basados en óxidos mixtos multicomponentes Mo-V-Te-Nb-O, es la mejor alternativa para el desarrollo de ambos procesos. Por eso, el objetivo general de la presente tesis doctoral es la optimización en la síntesis y en las propiedades catalíticas de estos materiales.

En una primera parte, se han intentado modificar las propiedades catalíticas de un sistema Mo-V-Te-O, mediante la incorporación de un metal promotor (inicialmente Ga^{3+} y después Al^{3+} o Nb^{5+}), bien incorporando el promotor al gel de síntesis o bien incorporando el promotor en la superficie del catalizador. Se estudiarán tanto las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos como las propiedades catalíticas, en la oxidación parcial de propano a ácido acrílico, de dichos materiales.

En una segunda parte, se trata de optimizar un método de síntesis nuevo, haciendo un tratamiento en reflujo del gel de síntesis, con el fin de poder obtener sistemas catalíticos comparables a los obtenidos por los métodos de síntesis más empleados hasta el momento (co-precipitación e hidrotermal). Para ello se estudiarán los parámetros de síntesis que, aparentemente, pueden tener una mayor influencia en la preparación de materiales Mo-V-Te-Nb-O: temperatura y/o tiempo de síntesis, precursores, pH, etc..., lo que puede favorecer, la obtención de un método de síntesis más versátil que los dos anteriores. Se estudiarán tanto las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos como las propiedades catalíticas de éstos en dos reacciones de interés industrial: i) la oxidación parcial de propano a ácido

1. Introducción y objetivos

acrílico; ii) la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno. Por último se intentará correlacionar las propiedades físico-químicas con las propiedades catalíticas con el fin de entender mejor el mecanismo de ambas reacciones.

1.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Grasselli, R. K.; Burrington, J. D., *Advances in Catalysis* 30 (1981) 133-163
- [2] Grasselli, R. K., *Topics in Catalysis* 21 (2002) 79-88
- [3] Bordes-Richard, E., *Topics in Catalysis* 50 (2008) 82
- [4] Védrine, J., *Catalysts* 6 (2016) 22
- [5] M.G. Clerici, M. R., F. Rivetti, *Synthesis of intermediates for the Petrochemical Industry*, in C. Giavarini, F. Trifirò (Eds.) *Encyclopaedia of hydrocarbons, vol II, Refining and Petrochemicals*, Istituto della Enciclopedia Italiana Fondata da Giovanni Treccani S.p.A, Roma, Chapter 11.1 (2005)
- [6] Sheddon, D. *Petrochemical Economics, Catalytic Science series*, Imperial College Press, (2010)
- [7] Ivars, F.; López Nieto, J. M., *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: from Laboratory to Industry*, D. Duprez, F. Cavani (Ed.), Imperial college Press (2014) 767-834 [8] Ren, T.; Patel, M.; Blok, K., *Energy* 31 (2006) 425-451
- [9] Ren, T.; Patel, M. K.; Blok, K., *Energy* 33 (2008) 817-833
- [10] Fan, D.; Dai, D.; Wu, H. *Materials* 6 (2013) 101-115.
- [11] Cai, H.; Krzywicki, A.; Oballa, M. C., *Chemical Engineering and Processing* 41 (2002) 199-214
- [12] Dubois, J. L., *Catalysis Today* 99 (2005) 5-14
- [13] Ivanchina, E. D.; Ivashkina, E. N.; Glik, P. A.; Platonov, V. V.; Dolganov, I. M., *Procedia Engineering* 113 (2015) 26-31
- [14] Nawaz, Z., *Reviews in Chemical Engineering* 31 (2015) 413
- [15] Sanfilippo, D.; Miracca, I., *Catalysis Today* 111 (2006) 133-139
- [16] Mamedov, E. A.; Cortés Corberán, V., *Applied Catalysis A: General* 127 (1995) 1-40
- [17] Blasco, T.; Nieto, J. M. L., *Applied Catalysis A: General* 157 (1997) 117-142
- [18] Cavani, F.; Ballarín, N.; Cericola, A., *Catalysis Today* 127 (2007) 113-131
- [19] Gärtner, C. A.; van Veen, A. C.; Lercher, J. A., *ChemCatChem* 5 (2013) 3196-3217
- [20] Sattler, J. J. H. B.; Ruiz-Martinez, J.; Santillan-Jimenez, E.; Weckhuysen, B. M., *Chemical Reviews* 114 (2014) 10613-10653
- [21] Bhasin, M. M., *Topics in Catalysis* 23 (2003) 145-149
- [22] Arpentier, P.; Cavani, F.; Trifiró, F., *The Technology of Catalytic Oxidations, Editions Technip, Paris* (2001)
- [23] López Nieto, J. M., *Topics in Catalysis* 41 (2006) 3-15
- [24] Cavani, F.; Teles, J. H., *ChemSusChem* 2 (2009) 508-534
- [25] Schlögl, R., *Topics in Catalysis* 59 (2016) 1461-1476
- [26] López Nieto, J. M.; Botella, P.; Vazquez, M. I.; Dejoz, A., *Chemical Communications* (2002) 1906-1907
- [27] M.Farry, (1998) 115-117
- [28] Centi, G.; Trifiro, F.; Ebner, J. R.; Franchetti, V. M., *Chemical Reviews* 88 (1988) 55-80
- [29] Guliants, V. V.; Carreon, M. A., *Catalysis: Volume 18* 18 (2005) 1-45
- [30] Lesser, D.; Mestl, G.; Turek, T., *Applied Catalysis A: General* 510 (2016) 1-10
- [31] Cavani, F.; Luciani, S.; Esposti, E. D.; Cortelli, C.; Leanza, R., *Chemistry – A European Journal* 16 (2010) 1646-1655

1. Introducción y objetivos

- [32] Cheng, M.-J.; Goddard, W. A., *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 4600-4603
- [33] Hutchings, G. J.; Desmartin-Chomel, A.; Olier, R.; Volta, J.-C., *Nature* 368 (1994) 41-45
- [34] Bettahar, M. M.; Costentin, G.; Savary, L.; Lavalley, J. C., *Applied Catalysis A: General* 145 (1996) 1-48
- [35] Grasselli, R. K., *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 5 (1997) 2302-2326
- [36] Albonetti, S.; Cavani, F.; Trifirò, F., *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 38 (1996) 413-438
- [37] Mitran, G.; Ahmed, R.; Iro, E.; Hajimirzaee, S.; Hodgson, S.; Urdă, A.; Olea, M.; Marcu, I.-C., *Catalysis Today*
- [38] Elbadawi, A. H.; Ba-Shammakh, M. S.; Al-Ghamdi, S.; Razzak, S. A.; Hossain, M. M., *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 448-457
- [39] Yi, X.; Sun, X.; Zhang, X.; Huang, C.; Weng, W.; Wan, H., *Catalysis Communications* 10 (2009) 1591-1594
- [40] Heracleous, E.; Lemonidou, A. A., *Journal of Catalysis* 237 (2006) 175-189
- [41] Skoufa, Z.; Heracleous, E.; Lemonidou, A. A., *Journal of Catalysis* 322 (2015) 118-129
- [42] Savova, B.; Loridant, S.; Filkova, D.; Millet, J. M. M., *Applied Catalysis A: General* 390 (2010) 148-157
- [43] Skoufa, Z.; Heracleous, E.; Lemonidou, A. A., *Catalysis Today* 192 (2012) 169-176
- [44] Solsona, B.; Concepción, P.; Hernández, S.; Demicol, B.; López Nieto, J. M., *Catalysis Today* 180 (2012) 51-58
- [45] Solsona, B.; Concepción, P.; Lopez Nieto, J. M.; Dejoz, A.; Cecilia, J. A.; Agouram, S.; Soriano, M. D.; Torres, V.; Jimenez-Jimenez, J.; Rodriguez Castellon, E., *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 3419-3429
- [46] Solsona, B.; Concepción, P.; Demicol, B.; Hernández, S.; Delgado, J. J.; Calvino, J. J.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* 295 (2012) 104-114
- [47] Zhu, H.; Ould-Chikh, S.; Anjum, D. H.; Sun, M.; Biauxque, G.; Basset, J.-M.; Caps, V., *Journal of Catalysis* 285 (2012) 292-303
- [48] Zhu, H.; Rosenfeld, D. C.; Harb, M.; Anjum, D. H.; Hedhili, M. N.; Ould-Chikh, S.; Basset, J.-M., *ACS Catalysis* 6 (2016) 2852-2866
- [49] Agouram, S.; Dejoz, A.; Ivars, F.; Vazquez, I.; Lopez Nieto, J. M.; Solsona, B., *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 105-113
- [50] López Nieto, J. M.; Solsona, B.; Grasselli, R. K.; Concepción, P., *Topics in Catalysis* 57 (2014) 1248-1255
- [51] Cavani, F.; Ballarini, N.; Luciani, S., *Topics in Catalysis* 52 (2009) 935-947
- [52] Lopez Nieto, J. M.; Botella, P.; Vazquez, M. I.; Dejoz, A., *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* (2002) 1906-1907
- [53] López Nieto, J. M.; Botella, P.; Vázquez, M. I.; Dejoz, A. WO Patent 0346035 (2003)
- [54] López Nieto, J. M.; Botella, P.; Vazquez, M. I.; Dejoz, A. US Pat 7319179 B2 (2008)
- [55] Thorsteinson, E. M.; Wilson, T. P.; Young, F. G.; Kasai, P. H., *Journal of Catalysis* 52 (1978) 116-132
- [56] McCain, J. H.; US Patent 4,524,236 (1985)
- [57] Solsona, B.; Vázquez, M. I.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepción, P.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* 252 (2007) 271-280

- [58] Nguyen, T. T.; Deniau, B.; Baca, M.; Millet, J.-M. M., *Topics in Catalysis* 59 (2016) 1496-1505
- [59] Nguyen, T. T.; Aouine, M.; Millet, J. M. M., *Catalysis Communications* 21 (2012) 22-26
- [60] Ischenko, E. V.; Andrushkevich, T. V.; Popova, G. Y.; Bondareva, V. M.; Chesalov, Y. A.; Kardash, T. Y.; Plyasova, L. M.; Dovlitova, L. S.; Ischenko, A. V., *Studies in Surface Science and Catalysis Volume 175* (2010) 479-482
- [61] Botella, P.; Garcia-Gonzalez, E.; Dejoz, A.; Lopez Nieto, J. M.; Vazquez, M. I.; Gonzalez-Calbet, J., *J. Catal.* 225 (2004) 428-438
- [62] Botella, P.; Dejoz, A.; Abello, M. C.; Vázquez, M. I.; Arrúa, L.; López Nieto, J. M., *Catalysis Today* 142 (2009) 272-277
- [63] Botella, P.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Concepción, P.; Vázquez, M. I., *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 16-23
- [64] López-Medina, R.; Fierro, J. L. G.; Guerrero-Pérez, M. O.; Bañares, M. A., *Applied Catalysis A: General* 406 (2011) 34-42
- [65] Guerrero-Pérez, M. O.; Al-Saeedi, J. N.; Guliants, V. V.; Bañares, M. A., *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 93-99
- [66] Ueda, W.; Endo, Y.; Watanabe, N., *Topics in Catalysis* 38 (2006) 261-268
- [67] Gaffney, A. M.; Mason, O. M., *Catalysis Today* 285 (2017) 159-165
- [68] Xie, Q.; Chen, L.; Weng, W.; Wan, H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240 (2005) 191-196
- [69] Lopez Nieto, J. M. Solsona, B.; Ivars, F.; Concepcion, P.; Melo, F. , *Advances in Chemical Engineering, Transworld Research Network, M.J. San Jose, Ed., India* (2010) 149-174
- [70] Landi, G.; Lisi, L.; Volta, J. C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 222 (2004) 175-181
- [71] Fujikawa, N.; Wakui, K.; Tomita, K.; Ooue, N.; Ueda, W., *Catalysis Today* 71 (2001) 83-88
- [72] Holles, J. H.; Dillon, C. J.; Labinger, J. A.; Davis, M. E., *Journal of Catalysis* 218 (2003) 42-53
- [73] Dillon, C. J.; Holles, J. H.; Davis, R. J.; Labinger, J. A.; Davis, M. E., *Journal of Catalysis* 218 (2003) 54-66
- [74] Guttman, A. T.; Grasselli, R. K.; Brazdil, J. F.; US Patent 4,788,317(1988)
- [75] Ushikubo, T.; Nakamura, H.; Koyasu, Y.; Wajiki, S.US Patent 5380933(1995)
- [76] Tsuji, H.; Koyasu, Y., *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 5608-5609
- [77] Lopez, N. J. M.; Botella, P.; Vazquez, M. I.; Dejoz, A., *Chem Commun (Camb)* (2002) 1906-7
- [78] Ushikubo, T.; Kinoshita, H.; Watanabe, A.JP 10057813 A(1998)
- [79] Tu, X.; Furuta, N.; Sumida, Y.; Takahashi, M.; Niiduma, H., *Catalysis Today* 117 (2006) 259-264
- [80] Vitry, D.; Morikawa, Y.; Dubois, J. L.; Ueda, W., *Top. Catal.* 23 (2003) 47-53
- [81] Solsona, B.; López Nieto, J. M.; Oliver, J. M.; Gumbau, J. P., *Catalysis Today* 91-92 (2004) 247-250
- [82] Tsuji, H.; Oshima, K.; Koyasu, Y., *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2112-2114

1. Introducción y objetivos

- [83] Grasselli, R. K.; Burrington, J. D.; Buttrey, D. J.; DeSanto, P.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F.; Weingand, T., *Topics in Catalysis* 23 (2003) 5-22
- [84] Mars, P.; van Krevelen, D. W., *Chemical Engineering Science* 3 (1954) 41-59
- [85] Baca, M.; Pigamo, A.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Topics in Catalysis* 23 (2003) 39-46
- [86] Holmberg, J.; Grasselli, R. K.; Andersson, A., *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 121-134
- [87] Botella, P.; García-González, E.; López Nieto, J. M.; González-Calbet, J. M., *Solid State Sciences* 7 (2005) 507-519
- [88] Watanabe, N.; Ueda, W., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 607-614
- [89] Konya, T.; Katou, T.; Murayama, T.; Ishikawa, S.; Sadakane, M.; Buttrey, D.; Ueda, W., *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 380-387
- [90] Burrington, J. D.; Kartisek, C. T.; Grasselli, R. K., *Journal of Catalysis* 87 (1984) 363-380
- [91] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 184 (2002) 335-347
- [92] Baca, M.; Aouine, M.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Journal of Catalysis* 233 (2005) 234-241
- [93] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B., *Catalysis Letters* 78 (2002) 383-387
- [94] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayou, A.; Hatano, M.; Can Li and Qin, X., *Studies in Surface Science and Catalysis Volume 112* (1997) 473-480
- [95] Botella, P.; Concepción, P.; López Nieto, J. M.; Moreno, Y., *Catalysis Today* 99 (2005) 51-57
- [96] Garcia-Gonzalez, E.; Lopez Nieto, J. M.; Botella, P.; Gonzalez-Calbet, J. M., *Chemistry of Materials* 14 (2002) 4416-4421
- [97] Millet, J. M. M.; Baca, M.; Pigamo, A.; Vitry, D.; Ueda, W.; Dubois, J. L., *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 359-370
- [98] Millet, J. M. M.; Roussel, H.; Pigamo, A.; Dubois, J. L.; Jumas, J. C., *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 77-92
- [99] Baca, M.; Pigamo, A.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Catalysis Communications* 6 (2005) 215-220
- [100] Masahiro Sadakane; Watanabe, N.; Katou, T.; Nodasaka, Y.; Ueda, W., *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 1493-1496
- [101] Ueda, W.; Vitry, D.; Kato, T.; Watanabe, N.; Endo, Y., *Research on Chemical Intermediates* 32 (2006) 217-233
- [102] Ueda, W.; Sadakane, M.; Ogihara, H., *Catalysis Today* 132 (2008) 2-8
- [103] Botella, P.; Lopez Nieto, J. M.; Solsona, B.; Mifsud, A.; Marquez, F., *J. Catal.* 209 (2002) 445-455
- [104] Ueda, W.; Oshihara, K., *Applied Catalysis A: General* 200 (2000) 135-143
- [105] Grasselli, R.; Buttrey, D.; Burrington, J.; Andersson, A.; Holmberg, J.; Ueda, W.; Kubo, J.; Lugmair, C.; Volpe, A., *Topics in Catalysis* 38 (2006) 7-16
- [106] Ueda, W.; Oshihara, K.; Vitry, D.; Hisano, T.; Kayashima, Y., *Catalysis Surveys from Japan* 6 (2002) 33-44
- [107] Ueda, W.; Vitry, D.; Katou, T., *Catalysis Today* 96 (2004) 235-240
- [108] Oliver, J. M.; López Nieto, J. M.; Botella, P., *Catalysis Today* 96 (2004) 241-249

- [109] Vitry, D.; Dubois, J.-L.; Ueda, W., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **220** (2004) 67-76
- [110] T. Ushikubo; Sawaki, I.; K.Oshima; Inumaru, K.; Kovayakawa, S.; Kiyono, K. *EP* 0603836(1993)
- [111] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayou, A.; Hatano, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **112** (1997) 473-480
- [112] Vitry, D.; Morikawa, Y.; Dubois, J. L.; Ueda, W., *Applied Catalysis A: General* **251** (2003) 411-424
- [113] Espinal, L.; Malinger, K. A.; Espinal, A. E.; Gaffney, A. M.; Suib, S. L., *Advanced Functional Materials* **17** (2007) 2572-2579
- [114] Shiju, N. R.; Guliyants, V. V., *ChemPhysChem* **8** (2007) 1615-1617
- [115] Watanabe, H.; Koyasu, Y., *Applied Catalysis A: General* **194-195** (2000) 479-485
- [116] Ramli, I.; Botella, P.; Ivars, F.; Pei Meng, W.; Zawawi, S. M. M.; Ahangar, H. A.; Hernández, S.; Nieto, J. M. L., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **342-343** (2011) 50-57
- [117] Ivars, F.; Solsona, B.; Hernández, S.; López Nieto, J. M., *Catalysis Today* **149** (2010) 260-266
- [118] Naraschewski, F. N.; Praveen Kumar, C.; Jentys, A.; Lercher, J. A., *Applied Catalysis A: General* **391** (2011) 63-69
- [119] Oliver, J. M.; López Nieto, J. M.; Botella, P.; Mifsud, A., *Applied Catalysis A: General* **257** (2004) 67-76
- [120] Zhu, Y.; Lu, W.; Li, H.; Wan, H., *J. Catal.* **246** (2007) 382-389
- [121] Abd Hamid, S. B.; Othman, D.; Abdullah, N.; Timpe, O.; Knobl, S.; Niemeyer, D.; Wagner, J.; Su, D.; Schlögl, R., *Topics in Catalysis* **24** (2003) 87-95
- [122] Knobl, S.; Zenkovets, G. A.; Kryukova, G. N.; Maksimovskaya, R. I.; Larina, T. V.; Vasenin, N. T.; Anufrienko, V. F.; Niemeyer, D.; Schlogl, R., *Physical Chemistry Chemical Physics* **5** (2003) 5343-5348
- [123] Sadakane, M.; Yamagata, K.; Kodato, K.; Endo, K.; Toriumi, K.; Ozawa, Y.; Ozeki, T.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Sakaguchi, N.; Pyrz, W. D.; Buttrey, D. J.; Blom, D. A.; Vogt, T.; Ueda, W., *Angewandte Chemie* **121** (2009) 3840-3844
- [124] Botella, P.; Solsona, B.; Garcia-Gonzalez, E.; Gonzalez-Calbet, J. M.; Lopez Nieto, J. M., *Chemical Communications* (2007) 5040-5042
- [125] Canioni, R.; Marchal-Roch, C.; Leclerc-Laronze, N.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Marrot, J.; Paul, S.; Lamonier, C.; Paul, J.-F.; Loridant, S.; Millet, J.-M. M.; Cadot, E., *Chemical Communications* **47** (2011) 6413-6415
- [126] Concepción, P.; Botella, P.; López Nieto, J. M., *Applied Catalysis A: General* **278** (2004) 45-56
- [127] Sadakane, M.; Watanabe, N.; Katou, T.; Nodasaka, Y.; Ueda, W., *Angewandte Chemie International Edition* **46** (2007) 1493-1496
- [128] Sadakane, M.; Endo, K.; Kodato, K.; Ishikawa, S.; Murayama, T.; Ueda, W., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013** (2013) 1731-1736
- [129] Lin, M. M., *Applied Catalysis A: General* **250** (2003) 287-303
- [130] Valente, J. S.; Armendariz-Herrera, H.; Quintana-Solorzano, R.; del Angel, P.; Nava, N.; Masso, A.; Lopez Nieto, J. M., *ACS Catal.* **4** (2014) 1292-1301
- [131] Kolen'ko, Y. V.; Amakawa, K.; d'Alnoncourt, R. N.; Girgsdies, F.; Weinberg, G.; Schlögl, R.; Trunschke, A., *ChemCatChem* **4** (2012) 495-503

1. Introducción y objetivos

- [132] Concepción, P.; Hernández, S.; López Nieto, J. M., *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 92-101
- [133] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B.; Mifsud, A.; Márquez, F., *Journal of Catalysis* 209 (2002) 445-455
- [134] Ivars, F.; Botella, P.; Dejoz, A.; Nieto, J. M. L.; Concepcion, P.; Vazquez, M. I., *Top. Catal.* 38 (2006) 59-67
- [135] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayo, A.; Umezawa, T.; Kiyono, K.; Sawaki, T. EP Patent 0529853 A2(1992)
- [136] Botella, P.; García-González, E.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Vázquez, M. I.; González-Calbet, J., *Journal of Catalysis* 225 (2004) 428-438
- [137] Blasco, T.; Botella, P.; Concepción, P.; López Nieto, J. M.; Martínez-Arias, A.; Prieto, C., *Journal of Catalysis* 228 (2004) 362-373
- [138] Ivars, F.; Solsona, B.; Soriano, M.; López Nieto, J. M., *Topics in Catalysis* 50 (2008) 74-81
- [139] Ivars, F.; Solsona, B.; Botella, P.; Soriano, M. D.; Lopez Nieto, J. M., *Catal. Today* 141 (2009) 294-299
- [140] Chaudhari, C. S.; Sable, S. S.; Gurav, H.; Kelkar, A. A.; Rane, V. H., *J. Nat. Gas Chem.* 19 (2010) 593-599
- [141] Rane, V. H.; Rodemerck, U.; Baerns, M., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 381-386
- [142] Grasselli, R. K.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F., Jr., *Top. Catal.* 50 (2008) 66-73
- [143] Hibst, H.; Rosowski, F.; Cox, G., *Catal. Today* 117 (2006) 234-241
- [144] Biswas, P.; Woo, J.; Guliants, V. V., *Catal. Commun.* 12 (2010) 58-63
- [145] Jo, B. Y.; Kum, S. S.; Moon, S. H., *Appl. Catal., A* 378 (2010) 76-82
- [146] Kum, S. S.; Jo, B. Y.; Moon, S. H., *Appl. Catal., A* 365 (2009) 79-87
- [147] Yang, H.; Fan, Y.; Wu, J.; Chen, Y., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 227 (2005) 279-283
- [148] Deniau, B.; Millet, J. M. M.; Loridant, S.; Christin, N.; Dubois, J. L., *J. Catal.* 260 (2008) 30-36
- [149] Holmberg, J.; Hansen, S.; Grasselli, R. K.; Andersson, A., *Top. Catal.* 38 (2006) 17-29
- [150] Häggblad, R.; Wagner, J. B.; Deniau, B.; Millet, J. M. M.; Holmberg, J.; Grasselli, R. K.; Hansen, S.; Andersson, A., *Topics in Catalysis* 50 (2008) 52-65
- [151] Wang, G.; Guo, Y.; Lu, G., *Fuel Processing Technology* 130 (2015) 71-77
- [152] Holmberg, J.; Wagner, J. B.; Haeggblad, R.; Hansen, S.; Wallenberg, L. R.; Andersson, A., *Catal. Today* 128 (2007) 153-160

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS EMPLEADOS

A continuación se describen los reactivos utilizados para el desarrollo del trabajo experimental descrito en la presente tesis.

2.1.1 Sólidos

- ✓ Heptamolibdato amónico tetrahidrato 99%, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- ✓ Sulfato de vanadilo hidratado 97%, $\text{VOSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
- ✓ Óxido de telurio (IV) +99%, TeO_2 (Sigma-Aldrich)
- ✓ Ácido telúrico 98%, H_6TeO_6 (Sigma-Aldrich)
- ✓ Oxalato de niobio hexahidrato, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20}$ (ABCR)
- ✓ Ácido oxálico 98%, $\text{HO}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$ (Sigma-Aldrich)
- ✓ Cloruro sódico
- ✓ Cloruro potásico
- ✓ Bicarbonato potásico 99.7%, KHCO_3 (Sigma-Aldrich)
- ✓ Sulfato de bismuto (III) 99%, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (Avocado)
- ✓ Sulfato de galio hidratado $\geq 99.99\%$, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)

2.1.2 Líquidos

- ✓ H_2O destilada
- ✓ Ácido clorhídrico (36%)

2.1.3 Gases

- ✓ Helio
- ✓ Nitrógeno
- ✓ Oxígeno
- ✓ Propano
- ✓ Etano

2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Mo-V-Te-Nb-O

2.2.1 Síntesis por el método de reflujo

Uno de los métodos de preparación de los catalizadores basados en óxidos mixtos de MoVTeNbO ha sido el método de reflujo. Llevado a cabo como se describe a continuación.

Se preparan las disoluciones de las sales correspondientes empleadas en la síntesis. Como sal de molibdeno se emplea el heptamolibdato amónico, mientras que como sal de vanadio se emplea el metavanadato amónico. Para los catalizadores de telurio y niobio, los reactivos empleados son el ácido telurico y el oxalato de niobio respectivamente.

El gel de síntesis obtenido se conecta a reflujo a diferentes temperaturas de baño: 80, 100 y 110°C modificando los tiempos de reacción. Pasado este tiempo, se retira del reflujo y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez a temperatura ambiente, el gel de síntesis se filtra para separar el sólido que ha cristalizado de la disolución que contienen los metales que no han reaccionado. El precursor se lava con agua destilada y se deja secar durante 6 horas en la estufa de 100°C [1].

2.2.2 Síntesis por el método de co-precipitación

Otro método de preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de MoVTeNb es el método de co-precipitación o método dry up. Este método se basa en obtener una mezcla homogénea de las disoluciones acuosas de los precursores de los metales empleados en la síntesis. Las disoluciones acuosas de los metales correspondientes se homogeneizan mediante un sistema de agitación magnética dentro de un matraz redondo que está dentro de un baño de silicona a 80°C. Una vez se ha obtenido el gel de síntesis, el agua se evapora en un evaporador rotatorio a vacío, con el baño a 50°C y una velocidad de rotación moderada, hasta que toda el agua haya sido eliminada, quedando un sólido relativamente seco. Posteriormente el

matraz se introduce en la estufa de 100°C, para secar el sólido completamente y obtener el precursor.

El objetivo de este método es la obtención de una mezcla íntima de todos los elementos para que, durante la etapa de activación térmica tengan lugar las correspondientes reacciones en estado sólido[2, 3].

2.2.3 Síntesis por el método hidrotérmal

Igual que en los casos anteriores, se prepara una disolución acuosa compuesta por las sales de los metales empleados en la síntesis. La disolución se prepara por agitación magnética en un baño de silicona a 80°C. Transcurrido el tiempo de agitación necesario, se deja enfriar el gel y se introduce en un recipiente de teflón que a su vez se introduce en un autoclave de acero inoxidable.

El autoclave de acero inoxidable dispone de un sistema de válvulas mediante el cual se purga con N₂ para eliminar el aire y posteriormente se presuriza hasta 1bar. El autoclave se introduce en una estufa a una temperatura determinada durante el tiempo necesario. Transcurrido el tiempo de síntesis se saca el autoclave de la estufa, se deja enfriar y el gel formado se filtra. El precursor se introduce en la estufa de 100°C para acabar de secar el sólido [4].

2.2.3.1 Impregnación de los catalizadores con diferentes metales

Los catalizadores basados en óxidos de MoVTe preparados por el método hidrotérmal fueron impregnados a volumen de poro con diferentes disoluciones acuosas de los metales: Ga, Al y Nb [5].

2.2.4 Activación térmica

El precursor sintetizado y previamente molturado se introduce en un reactor tubular de cuarzo que presenta una placa porosa en su interior donde se coloca el sólido. El reactor se introduce en un horno cerámico longitudinal y se calienta con una rampa

de 3°C/min hasta alcanzar la temperatura de activación (normalmente 600°C) la cual se mantiene durante dos horas para después dejar enfriar (en corriente de N₂) hasta temperatura ambiente. La activación térmica se lleva a cabo con un flujo de nitrógeno constante de 15 mL(min·g_{cat})⁻¹.

2.3 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las propiedades físico-químicas de los materiales desarrollados a lo largo de la presente tesis doctoral han sido estudiadas mediante diferentes técnicas de caracterización.

2.3.1 Difracción de rayos X en polvo

La técnica de difracción de rayos X se emplea para determinar naturaleza amorfa o cristalina de una muestra en polvo; identificar las fases cristalinas presentes, estimar su abundancia relativa y determinar los parámetros de celda unidad. El aparato utilizado fue un *Phillips X'Pert-PW-3719* con un monocromador de grafito, empleando radiación de un ánodo de cobre K α -Cu, que pasa a través de un filtro de níquel para eliminar la radiación K β . Las medidas se realizaron a 45kV de potencia y 40mA de intensidad.

Para la difracción de rayos X se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre la superficie sólida a analizar. Cuando el haz choca contra la superficie del cristal formando un ángulo Θ , una parte del haz es dispersada por la primera capa de átomos, y la parte 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 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. La difracción de rayos X se produce cuando el ángulo de incidencia satisface la *ley de Bragg*:

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

Dónde: n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller ($h k l$) y Θ es el ángulo de incidencia de rayos X.

Es conveniente que las muestras medidas se encuentren en estado polvo, pues de esta manera se asegura que algunos cristales estén orientados cumpliéndose la ley de Bragg y produciéndose el fenómeno de difracción. 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 de patrones de fases puras, almacenadas en bases de datos.

La cuantificación de las fases cristalinas se ha llevado a cabo por el método Rietveld [6] con ayuda del software XPert High Score Plus. Para ello, las medidas de difracción de rayos X se han realizado con un programa especial. En algunos casos para cuantificar la presencia de un sólido amorfo en las muestras se ha empleado V_2O_5 [JCPDS: 77-2418] como patrón interno (20% peso).

2.3.2 Análisis químico por AES-ICP

La espectroscopía de emisión atómica, se basa en la medida de la radiación emitida por los átomos que han sido excitados mediante una fuente de energía a alta temperatura. La excitación de un electrón a orbitales de mayor energía se puede conseguir por el calor de una llama, un plasma, una chispa o arco eléctrico. El tiempo de vida de un átomo excitado es breve y, sin embargo, su regreso al estado fundamental va acompañado de la emisión de un fotón de radiación. Los espectros de emisión obtenidos están constituidos por líneas o picos definidos por las longitudes de onda características de las radiaciones electromagnéticas (dentro del

intervalo UV visible) emitidas por los átomos elementales excitados. Estas líneas de emisión son características de cada elemento, por lo que son útiles tanto para el análisis elemental cuantitativo como cualitativo [7].

La espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo se usa principalmente para el análisis de muestras disueltas o en suspensión en disolventes acuosos u orgánicos. En nuestro caso, una cantidad de la muestra sólida que se va a analizar se disgrega en un medio ácido, normalmente mezcla de ácido nítrico, clorhídrico y fluorhídrico. En todos los casos la recta de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista del analito y se determinó utilizando disoluciones standard (Aldrich). Las medidas se han realizado en un aparato *Varian 715-ES, espectrómetro modelo AA-10plus*.

2.3.3 Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA)

Un análisis termogravimétrico (TGA) proporciona información acerca de los cambios másicos (pérdida o ganancia) que sufre el material cuando es sometido a calentamiento empleando un programa de temperatura controlada y una atmosfera controlada. El análisis térmico diferencial (DTA) mide los cambios de temperatura de una muestra indicando si el proceso asociado a estas pérdidas es endotérmico o exotérmico [7]. La información obtenida mediante los análisis térmicos nos puede ayudar a comprender mejor los fenómenos que tienen lugar durante las etapas de activación térmica de los catalizadores preparados.

Los análisis térmicos gravimétricos y diferenciales se llevaron a cabo simultáneamente (TG-DTA) sobre cada muestra, en un instrumento *Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851*. Se necesitan entre 10 y 20 miligramos de muestra. La rampa de calentamiento es de 10°C/min y los experimentos se realizaron en atmósfera controlada de aire (reactiva) o nitrógeno (inerte), con un flujo de 50 mL/min.

2.3.4 Espectroscopía de absorción infrarroja

La espectroscopía infrarroja nos permite obtener información estructural, superficial y de las propiedades ácido-base de los materiales. Su uso está muy generalizado en el estudio de materiales inorgánicos, debido a que el número, la posición y la intensidad de las bandas está relacionada con la estructura, fortaleza del enlace y número de especies activas en el IR. La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) empleada en el presente trabajo, nos permite una mayor resolución que la espectroscopía IR convencional. Los espectros de IR fueron tomados a temperatura ambiente en un modelo *NICOLET 710 FTIR* donde 20 mg de muestra seca se mezclaron con 100 mg de bromuro potásico y se prensaron para obtener una pequeña pastilla.

La región del infrarrojo comprende longitudes de onda desde 0.78 a 1000 μm . Se encuentra limitada entre las regiones del visible y del microondas. El espectro de infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales o rotacionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie [8]. 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 espectroscopía de absorción IR.

En nuestro caso, la espectroscopía FT-IR se ha empleado fundamentalmente para obtener información acerca de la naturaleza del catalizador en cuanto a vibraciones de red (de las fases cristalinas) y tipos de enlaces metal-oxígeno presentes (M=O y

M-O-M), cuyas bandas para las especies de Mo y V estudiadas se encuentran en el intervalo comprendido entre 300 -1000 cm^{-1} .

2.3.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es, en muchos casos, complementaria a la espectroscopía infrarroja, y nos da información sobre los niveles de energía vibracional y rotacional de la molécula. La espectroscopía Raman es un instrumento importante para la caracterización de materiales, ya que diferentes estructuras moleculares dan lugar a distintos espectros Raman.

En la espectroscopía Raman se estudia la energía dispersada por las moléculas cuando son irradiadas por un haz de radiación electromagnética de longitudes de onda en el rango del IR. La componente inelástica de la dispersión es la que proporciona el espectro Raman, mientras que la componente elástica, conocida como dispersión de Rayleigh no contribuye al espectro Raman.

Como resultado de la colisión, la energía vibracional o rotacional de la molécula se modifica en una cantidad ΔE_m . La energía del fotón dispersado ($h\nu_s$) debe ser diferente de la energía del fotón incidente ($h\nu_i$), en una cantidad igual a ΔE_m .

$$\Delta E_m = h\nu_i - h\nu_s = h(\nu_i - \nu_s) = h\nu_m$$

Si la molécula gana energía, esto es ΔE_m positiva, da lugar a un aumento de la radiación Stokes. Si la molécula pierde energía, ΔE_m es negativa, da lugar a un aumento de la radiación anti-Stokes.

Cuando el fotón incidente interacciona con una molécula en estado fundamental, la molécula absorbe energía y aumenta de nivel momentáneamente a un nivel de energía superior, pero inestable. La molécula excitada se relaja inmediatamente, esta relajación puede darse de dos maneras. Volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado de energético diferente. Si la molécula cae hasta

el estado fundamental, el fotón dispersado tendrá la misma energía que el fotón incidente (dispersión Rayleigh). Si la molécula acaba en un nivel energético más elevado, la energía liberada es menor que la absorbida, por lo que se produce un aumento de la longitud de onda y una disminución de la frecuencia de radiación (dispersión Stokes). Si por el contrario la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía de la que absorbe, se produce una disminución de la longitud de onda y un aumento de la frecuencia de radiación (dispersión anti-Stokes).

Por Raman obtenemos información de los enlaces metal oxígeno del catalizador: M-O, M-O-M, M=O. Esto nos da una idea de las especies de vanadio que se han formado, de la interacción con el soporte. La anchura de las bandas también nos daría una idea de la homogeneidad de la estructura de las especies de vanadio soportadas. En el intervalo del espectro comprendido entre 100-1200 cm^{-1} aparecen las bandas más representativas para determinar las estructuras de los óxidos de molibdeno y vanadio. De manera que, las bandas asociadas a las vibraciones de tensión correspondientes al enlace V-O terminal aparecen entre 770 y 1050 cm^{-1} , las de V-O-V entre 500-800 cm^{-1} y las asociadas a las vibraciones de flexión, por debajo de 400 cm^{-1} . Las bandas a aprox. 995 y 700 cm^{-1} indican formación de cristales de V_2O_5 mientras que la banda a 830 cm^{-1} indica presencia de especies con coordinación tetraédrica VO_4 aisladas. La banda a 820 cm^{-1} es característica de la MoO_3 cristalina [9].

Los espectros Raman (en transformada de Fourier) se han adquirido en un espectrofotómetro *Renishaw 1000 In Via*, equipado con un microscopio Olympus. Las muestras se han excitado con un láser de argón ionizado (Spectra Physics, modelo 171), emitiendo radiación discreta a 514nm (correspondiente a la luz verde visible en el espectro magnético) con una potencia de 2.5 mW.

2.3.6 Reducción a temperatura programada (H₂-TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada se suele utilizar para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos puros o de partículas de óxidos metálicos soportados en otros materiales, así como el tipo y grado de interacción entre estas partículas soportadas y el material empleado como soporte.

Los experimentos de reducción a temperatura programada consisten en una reacción de reducción empleando un agente reductor, normalmente una mezcla gaseosa diluida de hidrógeno en helio. Durante la reacción de reducción se produce un consumo de H₂, que modifica la conductividad térmica del agente reductor y la temperatura de reacción. La variación de la conductividad térmica durante el experimento se registra en un detector de conductividad térmica. La representación de la conductividad en función de tiempo y la temperatura da lugar a un perfil característico, que refleja la reducibilidad de los metales presentes en el material objeto de estudio. A partir del área de la curva de reducción y el calibrado previo (mL H₂/número de cuentas) del detector de conductividad térmica que se realiza utilizando un óxido metálico de referencia (CuO, NiO...) es posible determinar la cantidad de hidrógeno consumida durante la reducción.

Los experimentos de reducción a temperatura programada se llevaron a cabo en un equipo *Micromeritics Autochem 2910* empleando un detector de conductividad térmica (TCD). Se cargan 50 mg de catalizador en un reactor de lecho fijo en forma de U. Las muestras se tratan en argón durante 30 minutos. Después éstas se ponen en contacto con la mezcla reductora de 50 mL/min de H₂ y helio y se calientan a una velocidad de 10°C/ min hasta 600°C.

2.3.7 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

La desorción a temperatura programada con amoníaco, es una técnica empleada para medir la acidez superficial de un material.

Para la realización de un experimento TPD se produce previamente la quimisorción de un gas sobre un sólido y posteriormente mediante el aumento progresivo de la temperatura se desorbe el gas. Inicialmente, se adsorbe el gas a una temperatura determinada sobre la superficie de un material, la fracción absorbida reversiblemente se evacua de modo que únicamente permanece el gas quimisorbido. Después, la muestra se calienta aumentando la temperatura con el tiempo. Durante esta etapa, las especies desorbidas debido al calentamiento pasan a fase gas y son monitorizadas con diferentes tipos de detectores, los más empleados son el espectrofotómetro de masas y el de conductividad térmica.

Los experimentos de TPD se pueden usar tanto con fines cuantitativos como cualitativos. Mediante el análisis cualitativo se puede obtener información sobre las características de las especies de adsorción (molécula adsorbida y el centro donde se adsorbe) y sus estabildades relativas. Por lo tanto, existen diferentes tipos de especies de adsorción si el sólido presenta centros de adsorción no equivalentes, ya que las moléculas de gas son iguales. Cada pico de desorción observado en un diagrama TPD se atribuye a una especie de adsorción diferente, siendo aceptado que la estabilidad de las especies relacionadas con el pico es mayor cuanto mayor es la temperatura del pico.

El análisis cuantitativo se puede realizar conociendo el número total de moléculas quimisorbidas, de modo que se calcula el número de centros de adsorción por unidad de masa o por unidad de área. A su vez, si existe más de un tipo de centro de adsorción y la resolución es buena, se puede determinar la cantidad relativa de cada uno mediante el cálculo de las áreas de sus picos correspondientes.

La molécula de amoníaco puede comportarse como base de Brönsted, aceptando un protón, o como base de Lewis, compartiendo los dos electrones solitarios del nitrógeno. Por este motivo, 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 (Brönsted y Lewis) por el área de los picos, mientras que los diferentes tipos de centros ácidos (y su fortaleza relativa) se determinan de acuerdo con la temperatura del máximo de adsorción: a mayor temperatura mayor fortaleza ácida.

Los experimentos TPD-NH₃ se llevaron a cabo en un aparato de la marca *Micromeritics TPD/2900*. Se realiza un pretratamiento a 450°C durante 1h, con el fin de eliminar cualquier contaminación de la superficie del material y especies volátiles ocluidas que puedan desprenderse después durante la desorción interfiriendo en el análisis. Posteriormente, se hace pasar la corriente de NH₃ mediante un sistema de pulsos sobre la muestra a 100°C hasta que se alcanza el equilibrio, es decir hasta que la cantidad de amoníaco adsorbida a 100°C es constante. En ese momento, se hace pasar una corriente de He de 100 mL/min y se aumenta la temperatura hasta 500°C con una rampa de temperatura de 10 °C/min. La desorción de amoníaco se monitoriza mediante un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas.

Tanto el volumen adsorbido como el desorbido se miden en condiciones estándar de presión y temperatura. Es importante indicar la posibilidad de que ambos volúmenes no coincidan, ya que durante la desorción a alta temperatura el amoníaco adsorbido puede reaccionar químicamente con átomos de la superficie dando lugar a otras especies que también se desorban. Además, como la temperatura final de desorción (500°C) es superior a la del pretratamiento de la muestra (450°C) se pueden incorporar también a la fase gas especies que no se desprendieron durante el pretratamiento.

2.3.8 Determinación de la superficie específica (BET)

Para la determinación de las superficies específicas de los catalizadores se ha empleado el método BET a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno. Esta técnica se basa en la fisorción de nitrógeno molecular (N_2) a una temperatura determinada, sobre la superficie de un sólido para calcular la superficie del mismo.

Brunauer clasificó las isothermas de adsorción de gases sobre sólidos en cinco tipos: I, II, III, IV y V. cada una de ellas corresponde a un comportamiento de adsorción bien definido. El método de la isoterma BET fue desarrollado por Brunauer, Emmer y Teller a finales de los años 30 [10] y se corresponde con una isoterma de tipo II. En el modelo se asume que un gas, como por ejemplo el nitrógeno, a bajas temperaturas se adsorbe sobre la superficie sólida disponible formando varias capas moleculares, a cada una de las cuales se aplica la isoterma de Langmuir. Una vez se ha determinado el volumen de gas necesario para conseguir la monocapa (V_m), se puede calcular el área superficial (S_{BET}) de la muestra mediante la siguiente expresión:

$$S_{BET} = (V_m/22414) \cdot N_A \sigma$$

Siendo N_A el número de Avogadro y σ es la superficie que ocupa una molécula de gas (en este caso una molécula de N_2 tiene un $\sigma = 0.162 \text{ nm}^2$).

Las medidas realizadas para este estudio se llevaron a cabo en un instrumento *Micromeritics modelo Tristar 3000*. En un primer paso, a la muestra se le realiza un pre-tratamiento a vacío a 400°C para limpiar la superficie del sólido de cualquier tipo de impurezas. Después del tratamiento de evacuación, se pesa el sólido en un tubo de muestra y se enfría a 77K (-196°C , temperatura del nitrógeno líquido), se introduce el gas nitrógeno y se registra el volumen de gas adsorbido frente a la variación de la presión.

2.3.9 Espectroscopía de reflectancia difusa en la región del 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 [7].

La absorción de radiación en la región del UV-vis se origina por la excitación de un electrón desde un nivel energético a otro nivel superior a la del primero. El espectro de absorción que presenta un compuesto depende de las energías de los orbitales d, de su generación y del número de electrones distribuidos en ellos. Estos factores vienen determinados por parámetros como el número de oxidación del metal, la clase de ligandos y la geometría del compuesto.

En este estudio, las muestras que se analizan son sólidos en polvo, opacos o poco transparentes, por lo que la luz se vería reflejada y no transmite, siendo la técnica de absorbancia o transmisión inapropiada. En su lugar, se emplea la reflexión o reflectancia no especular que tiene lugar en todas las direcciones del espacio como consecuencia de procesos de absorción y dispersión por parte de una muestra cuando es irradiada por un haz de radiación UV-vis. A este tipo de reflexión se le conoce como reflectancia difusa, y la intensidad del haz difuso reflejado por las partículas de una muestra será menor que la del haz incidente. Midiendo esta diferencia para cada longitud de onda irradiada se puede obtener el mismo tipo de información que en un experimento de transmisión, con las limitaciones y particularidades intrínsecas del estado sólido de la muestra.

Esta técnica nos permite identificar la presencia de especies de vanadio con distintos estados de oxidación formal. Especies aisladas de V^{5+} con coordinación tetraédrica (VO_4) presentan bandas a 224, 268 y 326 nm., aunque debido a la anchura de las

mismas normalmente estarán solapadas. La banda a 380 nm se asocia a la presencia de especies aisladas V^{5+} con coordinación octaédrica o de pirámide cuadrada. En el caso de las especies de Mo las bandas entre 500 nm (Mo^{4+}), 526 nm (Mo^{5+}) y 625 nm (Mo^{6+}) nos indican el estado de oxidación medio de los átomos de Mo.

Los espectros UV-vis de reflectancia difusa se obtuvieron en un *equipo Cary 5000 de Varian* equipado con una célula “Praying Mantis” de Harrick, empleando $BaSO_4$ como referencia de reflectancia.

2.3.9.1 Curvas KUBELKA-MUNK para el cálculo de potenciales de reducción

Mediante el uso de las curvas Kubelka-Munk se ha demostrado que las energías de adsorción en el límite, determinadas mediante espectroscopía de ultravioleta visible (UV-vis), están relacionadas con los potenciales de reducción.

La *energía de adsorción en el límite* (energía de banda GAP) a partir de un espectro de ultravioleta, mide la energía necesaria para que se transfiera un electrón desde el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) hasta orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). La *energía de banda GAP* entre el HOMO y el LUMO refleja el potencial de reducción de un catalizador. La energía del HOMO no se ve muy afectada por los cambios en la estructura del HPA mientras que la energía del LUMO se ve altamente afectada por la sustitución poliatómica de la estructura [11-15].

De manera que menores energías de adsorción corresponden a mayores potenciales de reducción. En el caso de los heteropoliácidos esto se traduce en que mayores potenciales de reducción muestran energías de adsorción en el límite a mayores longitudes de onda del espectro de ultravioleta.

Cuando las medidas se realizan para un material sólido, la energía de adsorción en el límite se ve muy afectada por el número de moléculas de agua y cualquier

comparación de los potenciales de reducción calculados con materiales sólidos debe hacerse bajo condiciones coherentes.

Con el fin de obtener mayor información a partir de los espectros de UV obtenidos, se emplea la función de Kubelka Munk $[F(R_\infty)hv]^{1/2}$. La energía de adsorción en el límite es el valor de la energía cuando $[F(R_\infty)hv]^{1/2} = 0$. Esta función es calculada a partir de los datos obtenidos por ultravioleta de reflectancia difusa y permita estimar el valor de la banda prohibida o de la banda Gap de una muestra.

2.3.10 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, técnica de caracterización no destructiva, se puede obtener información cualitativa y cuantitativa de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración de hasta 6 nm. Mediante esta técnica también es posible obtener información acerca de la composición atómica de la superficie de la muestra, de la estructura y el grado de oxidación.

El fundamento de esta técnica se basa en la irradiación de la superficie de una muestra con un haz de rayos X monocromático. Como consecuencia del choque de los fotones de rayos X con la muestra, los electrones se desplazan a las capas internas de los átomos de la superficie del material, dando como resultado la emisión de un haz de electrones cuya energía cinética se mide mediante un espectrómetro de electrones, que registra el número de electrones emitidos en función de su energía cinética (frecuencia o longitud de onda). De este modo, conociendo la energía del fotón irradiado y la energía cinética del fotón emitido, se puede calcular la energía de enlace (energía de ligadura) de dicho electrón, la cual es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón emitido. El equipo de XPS procesa la señal y se obtiene un espectro donde se representa directamente la velocidad de recuento de electrones frente a su energía de enlace.

La energía cinética (E_k) de los elementos desprendidos de un átomo se relaciona con la energía de ligadura del electrón (E_B) y con la energía de los fotones de rayos X incidentes ($h\nu$) mediante el siguiente balance energético:

$$E_k = (h \cdot \nu) - E_B - \Phi$$

Siendo Φ la función de trabajo del espectroscopio. La cual es función, entre otros, del nivel de vacío en la cámara de análisis.

Los espectros XPS se obtuvieron en un espectrofotómetro *Physical Electronics 5700* equipado con una fuente dual de radiación de rayos X de Mg-K α ($h\nu = 1483.6$ eV) y un analizador electrónico hemisférico multicanal. Durante la adquisición de datos se mantuvo una presión residual en la cámara de ionización por debajo de 10^{-9} Torr. La energía de ligadura (E_B) se determinó con una precisión de ± 0.1 eV y usando como referencia la señal C 1s del carbono adventicio a 284.8 eV.

Las muestras se molieron y se conformaron en pastillas auto-soportadas y se mantuvieron un mínimo de 12 horas en la pre-cámara de tratamiento a una presión inferior de 10^{-8} Torr antes de su introducción en la cámara de medida.

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

Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan información local acerca de la forma de las partículas y de la morfología y textura de la superficie de los materiales, así como de su composición química [8]. En el presente trabajo se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido.

La técnica de SEM (Scanning Electron Microscopy) permite la observación y caracterización de materiales a una escala nano (nm) y micrométrica (μm). 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.

La microscopía electrónica de barrido consiste en irradiar la superficie de una muestra con un haz de electrones acelerados bajo una diferencia de potencial (dentro del rango 2-50kV). Como consecuencia de la irradiación, sobre la superficie se producen diversos tipos de señales. La microscopía electrónica de barrido se fundamenta en las señales de los electrones retrodispersados y secundarios.

El número de electrones retrodispersados depende del tipo de núcleo con que interactúan, permitiendo la obtención de 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 los más ligeros.

Los haces de electrones secundarios se generan por la interacción tanto de los electrones incidentes como de los electrones retrodispersados con los electrones que forman parte de los orbitales externos de los átomos de la muestra. Los haces de electrones secundarios 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 espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS o EDX) es una técnica de microanálisis químico utilizado en conjunto con la microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica detecta los rayos X emitidos por la muestra durante el bombardeo de un haz de electrones sobre dicha muestra, determinando así la composición elemental del volumen analizado. La energía de rayos X es característica de cada átomo, de manera que, mediante el empleo del detector adecuado es posible realizar la determinación cualitativa (medida de λ emitida) y

cuantitativa (intensidad de energía de una determinada λ , por segundo) de los elementos que componen la muestra.

Las micrografías electrónicas de barrido se registraron en un equipo *JEOL* modelo *JSM 6300 LINK ISIS*, equipado con un emisor termo-iónico convencional. La preparación de la muestra consiste en dispersar la muestra sobre una cinta adhesiva de doble cara adherida al porta-muestras de carbono. Posteriormente, se metaliza la superficie con una fina capa de carbono para llevar a cabo el examen morfológico y el análisis mediante EDS. El microscopio lleva incorporado un sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), mediante el cual se pueden realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos que componen la muestra.

2.4 ENSAYOS CATALÍTICOS

2.4.1 Sistema de reacción

En la **Figura 2.1A** se muestra el sistema de reacción que se ha empleado para llevar a cabo los ensayos catalíticos, para la oxidación de alcanos ligeros (C_2-C_3).

Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor continuo de lecho fijo. El sistema de reacción puede dividirse en tres partes: la alimentación, el reactor y el análisis de los productos.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo, con una longitud de 330 mm y con un diámetro interno de 10 mm. En su interior el reactor dispone de una placa porosa sobre la que se coloca el catalizador, ésta permite el paso de los gases pero impide el paso del sólido. Para el control de la temperatura, el reactor dispone de una vaina en su interior donde se introduce el termopar coaxial.

El catalizador debe estar debidamente prensado y tamizado, con un tamaño de partícula homogéneo comprendido entre 0.25-0.6mm, de manera que los finos no

2. Parte Experimental

puedan pasar a través de las conducciones del reactor provocando problemas de difusión de gases o sobrepresión de las líneas.

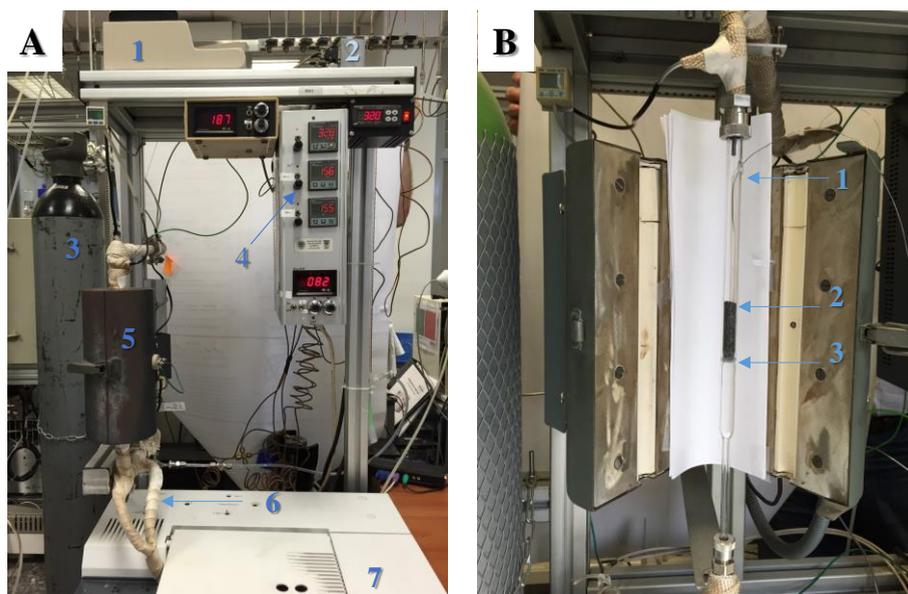


Figura 2.1: A) Sistema de reacción donde se pueden ver la bomba perfusora (1), caudalímetros (2), bala de gases (3), controladores de temperatura (4), el horno (5), salida de gases hacia el cromatógrafo (6) y el cromatógrafo (7). B) Reactor de cuarzo, cargado con catalizador (2). Se puede ver la placa porosa (3) y la vaina donde esta introducido el termopar coaxial (1).

2.4.1.1 Oxidación parcial de propano

Los ensayos se realizan a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 340-420°C. La carga del catalizador varía, 0.5-2 g, en función del tiempo de contacto empleado, $W/F = 203, 406, 812 \text{ g}_{\text{CAT}} \text{ h mol}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{-1}$. Los caudales de gases se mantienen constantes en todas las reacciones, siendo el caudal total de 50 mL/min y la relación molar de alimento $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 4/8/30/58$.

2.4.1.2 Deshidrogenación oxidativa de etano

Los ensayos se realizan a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 380-440°C. La carga del catalizador varía, 1-2 g, en función del tiempo de contacto empleado, $W/F = 160, 320 \text{ g}_{\text{CAT}} \text{ h mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$. Los caudales de gases se mantienen constantes en todas las reacciones, siendo el caudal total de 29 mL/min y la relación molar de alimento $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{He} = 9/7/84$.

2.4.2 Descripción de un experimento

A continuación se numeran de manera esquemática los pasos a seguir para la realización del ensayo catalítico. Estos son válidos para las dos reacciones que se desea estudiar:

- i) Se carga el reactor con la cantidad de catalizador adecuada, se introduce en el horno y se conecta el sistema.
- ii) Se ajustan los caudales de los gases que se van a alimentar y se hacen pasar por el sistema.
- iii) Se conectan tanto el precalentador (180°C) como las líneas de conducción después del reactor (180 – 200°C).
- iv) Se enciende el horno y se programa para que alcance una temperatura de 200°C con una velocidad de calentamiento moderada.
- v) Si se alimenta agua en el experimento *oxidación parcial de propano*, nos cercioramos de que tanto el horno como el precalentador y las líneas de conducción han alcanzado una temperatura superior a los 120 °C (para evitar condensaciones). Una vez alcanzada esta temperatura podemos conectar la bomba perfusora, en la que se encuentra acoplada una jeringa de vidrio (vol. 10 ml) con su salida conectada a la conducción principal.

- vi) Se debe esperar a que el caudal de agua sea constante. En estudios preliminares se ha determinado que esto ocurre cuando se han alimentado 0.2 ml de agua líquida.
- vii) Una vez el flujo de agua es constante, se realiza el primer ensayo con una temperatura en el interior del reactor de 200°C. El resultado de este análisis nos servirá de blanco para el resto de los cálculos, ya que a esta temperatura no se ha obtenido reacción para ninguno de los catalizadores estudiados.
- viii) Se incrementa lentamente la temperatura del horno hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada en el lecho catalítico. Una vez alcanzada la temperatura requerida, se deja al menos 1 hora para que el sistema se estabilice y alcance el estado estacionario.
- ix) Se analiza la corriente gaseosa que sale del reactor mediante cromatografía de gases. Al menos dos veces para cada temperatura de reacción.
- x) Se repiten los pasos 8 y 9 para cada una de las temperaturas a las que se desea estudiar la reacción.

2.4.3 Análisis de los productos de reacción

La salida del reactor está conectada a un cromatógrafo de gases para el análisis de los productos y de los reactivos sin reaccionar. El análisis de la oxidación parcial se realiza en un cromatógrafo *HP 6890*, mientras que el análisis de la DHO de etano se lleva a cabo en un cromatógrafo *VARIAN CP-3800*. Ambos están equipados con un detector de conductividad térmica (TCD) y dos columnas cromatográficas idénticas.

- Tamiz molecular 5A (3.0 m de largo y 1/8" de diámetro externo): para la separación de los gases permanentes (CO, O₂, N₂).
- Porapack QS (3.0 m de largo y 1/8" de diámetro externo): para la separación de CO₂, alcanos, olefinas y compuestos oxigenados.

Se emplea He como gas portador con un caudal constante de 40mL/min, éste arrastra la muestra a través de las columnas. La temperatura del detector y del inyector está fija a 250°C. Además para una separación más eficiente de los productos, en cada una de las reacciones se fijó una rampa de temperaturas del horno y la secuencia de posiciones de las válvulas.

La separación por cromatografía de gases se fundamenta en las diferentes velocidades de difusión de los compuestos a través de las columnas cromatográficas, de modo que con una correcta separación de los productos cada uno de ellos saldrá a un tiempo determinado, es lo que se llama tiempo de retención. Gracias a la diferencia en tiempo de retención de los productos es posible hacer la identificación de los mismos. Una vez que el compuesto ha atravesado la columna, es detectado por el TCD y se emite una señal proporcional a la cantidad de componente en la muestra. Esta señal la recoge un integrador y la representa en forma de pico. Para relacionar la concentración de cada compuesto con el área del pico se necesita un factor de correlación o 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.

2.4.4 Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.

La **conversión** (X_j) de un compuesto j , se define como el número de moles del compuesto i que ha reaccionado, por cada mol de dicho compuesto presente inicialmente:

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

Siendo:

j , el reactivo; i el producto de reacción;

A_i área encerrada bajo el pico correspondiente al compuesto i .

F_{ij} factor de respuesta relativo del producto i respecto al reactivo j .

ω_i número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular del reactivo i .

ω_j número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular del reactivo j .

La **selectividad** (S_{ij}) a un producto i respecto del reactivo j , 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** (R_{ij}) a un producto i respecto del reactivo j , 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.

2.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ramli, I.; Botella, P.; Ivars, F.; Pei Meng, W.; Zawawi, S. M. M.; Ahangar, H. A.; Hernández, S.; Nieto, J. M. L., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 342–343 (2011) 50-57
- [2] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B., *Catalysis Letters* 78 (2002) 383-387
- [3] Ivars, F.; Solsona, B.; Hernández, S.; López Nieto, J. M., *Catalysis Today* 149 (2010) 260-266
- [4] Botella, P.; García-González, E.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Vázquez, M. I.; González-Calbet, J., *Journal of Catalysis* 225 (2004) 428-438
- [5] Ivars, F.; Solsona, B.; Botella, P.; Soriano, M. D.; Lopez Nieto, J. M., *Catal. Today* 141 (2009) 294-299
- [6] McCusker, L. B.; Von Dreele, R. B.; Cox, D. E.; Louer, D.; Scardi, P., *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36-50
- [7] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., *Principios de Analisis Instrumental*, Ed. McGraw-Hill (2001)
- [8] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Editorial: CSIC (2002)
- [9] Solsona, B.; Vázquez, M. I.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepción, P.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* 252 (2007) 271-280
- [10] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-19
- [11] Youn, M. H.; Kim, H.; Jung, J. C.; Song, I. K.; Barteau, K. P.; Barteau, M. A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241 (2005) 227-232
- [12] Barteau, K. P.; Lyons, J. E.; Song, I. K.; Barteau, M. A., *Topics in Catalysis* 41 (2006) 55-62
- [13] Kim, H.; Youn, M. H.; Jung, J. C.; Song, I. K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252 (2006) 252-255
- [14] Iribarren, A.; Rodriguez-Gattorno, G.; Ascencio, J. A.; Medina, A.; Torres-Garcia, E., *Chem. Mater.* 18 (2006) 5446-5452
- [15] Park, D. R.; Choi, J. H.; Park, S.; Song, I. K., *Applied Catalysis A: General* 394 (2011) 201-208

CAPÍTULO 3

EL USO DE PROMOTORES PARA EL DESARROLLO AVANZADO DE CATALIZADORES ÓXIDOS Mo-V- Te

3.1 ANTECEDENTES

Tal y como se desprende de los resultados presentados en la introducción, los óxidos metálicos multicomponentes basados en óxidos mixtos Mo-V-Te-Nb-O han resultado ser el sistema catalítico más efectivo tanto para la (am)oxidación de propano a acrilonitrilo y ácido acrílico como para la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano a etileno, obteniéndose resultados catalíticos superiores a los alcanzados con catalizadores sin niobio (Mo-V-Te-O).

Con el fin de conocer el efecto promotor del galio y conocer además otros posibles promotores, se ha estudiado la influencia de la incorporación de promotores mediante distintos procedimientos. Los elementos empleados como promotores en este estudio han sido galio (Ga^{3+}), aluminio (Al^{3+}) o niobio (Nb^{5+}).

Es importante señalar que los catalizadores con óxido de galio, presentan una actividad importante para las reacciones de deshidrogenación [1], en especial para la deshidrogenación/aromatización de alcanos ligeros [2-4], pero también para la deshidrogenación oxidativa de etano [5], la amoxidación de propano [6] o en la producción de compuestos aromáticos por pirólisis catalítica rápida de biomasa lignocelulósica [7]. Por lo tanto, el Ga^{3+} parece ser un promotor interesante para los catalizadores de oxidación parcial, y su actividad catalítica está relacionada con sus propiedades ácido/redox.

Anteriormente, se ha estudiado la influencia de la presencia de promotores (Bi, Al, Ga, Sb y Te) en catalizadores basados en óxidos de Mo-V-X-O para reacciones de oxidación parcial de alcanos [8]. Estos materiales, preparados por síntesis hidrotermal, y que presentaban mayoritariamente la fase M1, fueron relativamente efectivos para la DHO de etano (con selectividades moderadas a etileno), mientras que sólo los catalizadores preparados con Te y Sb mostraron selectividad a ácido acrílico en la oxidación parcial de propano.

Por otro lado, Shiju y Guliants [9], estudiaron el papel de la incorporación de Ga, Fe y W en catalizadores Mo-V-M-O para la amoxidación de propano a acrilonitrilo. Sin embargo, y aunque la presencia de estos promotores favorece una estabilidad de la fase M1 mayor, presentan una producción de acrilonitrilo menor.

En este capítulo se estudiará la influencia de la incorporación del Ga a óxidos de Mo-V-Te (preparados hidrotermalmente), sobre las propiedades catalíticas para la oxidación parcial de propano. La incorporación se lleva a cabo bien en el gel de síntesis o, en un tratamiento post-síntesis, directamente en la superficie del catalizador tratado térmicamente. Por un lado, la incorporación del galio en el gel de síntesis se ha llevado a cabo empleando el método de síntesis hidrotermal.

Por otro lado, la incorporación del Ga en la superficie del catalizador se ha realizado por impregnación del óxido de Mo-V-Te (obtenido por método hidrotermal) con una disolución acuosa de sulfato de galio. Con fines comparativos, se estudiará también el efecto promotor de la incorporación de Al^{3+} o de Nb^{5+} en la superficie del catalizador MoVTeO. Para ello, se empleará en ambos casos el mismo procedimiento de impregnación utilizado para el Ga. Se compararán los resultados catalíticos en la oxidación parcial de propano de los catalizadores con y sin la presencia de promotor, así como las diferencias de los materiales preparados por los diferentes métodos de síntesis.

3.2 EL USO DEL Ga COMO PROMOTOR EN CATALIZADORES ÓXIDOS DE Mo-V-Te

3.2.1 Caracterización físico-química de los catalizadores GaMoVTeO

Para el estudio del posible efecto promotor del galio en materiales Mo-V-Te-O preparados por el método hidrotermal, se han preparado dos series de catalizadores con diferentes composiciones en el gel de síntesis: i) catalizadores con una relación $Mo/V/Te/Ga = 1/0.6/0.17/x$ y diferentes contenidos de galio, $x = 0, 0.04, 0.08$ y 0.12

(**Serie A**), y ii) catalizadores con una sustitución parcial de V por Ga relación $\text{Mo}/(\text{V}+\text{Ga})/\text{Te} = 1/0.6/0.17$, donde el contenido total Ga + V se ha mantenido constante con el fin de observar el efecto de la sustitución de vanadio por galio durante la síntesis (**Serie B**) (**Tabla 3.1**).

Tabla 3.1. Características generales de los catalizadores para el estudio de la incorporación de Ga en óxidos de Mo-V-Te preparados por síntesis hidrotermal.

Catalizador	Gel síntesis ^a Mo/V/Te/Ga	Composición ^b Mo/V/Te/Ga	Fases cristalinas ^c	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	NH ₃ -TPD (ml _{NH3} g ⁻¹)
A-0	1/0.6/0.17/0	1/0.46/0.17/0	M1, M2, TM, VM, MoO ₃	5.9	1.4
A-0.04	1/0.6/0.17/0.04	1/0.43/0.16/0.03	M1, M2, TM, VM, MoO ₃	6.0	1.0
A-0.08	1/0.6/0.17/0.08	1/0.45/0.18/0.06	M1, M2, TM, VM, MoO ₃	5.1	0.8
A-0.12	1/0.6/0.17/0.12	1/0.48/0.15/0.06	M1, M2, TM, VM, MoO ₃	4.2	0.5
B-0	1/0.45/0.17/0	1/0.34/0.16/0	M1, M2, TM	7.4	1.6
B-015	1/0.45/0.17/0.15	1/0.4/0.13/0.1	M1, M2, TM	4.4	0.9
B-030	1/0.30/0.17/0.30	1/0.2/0.19/0.21	M2, TM, MoO ₃ , M ₅ O ₁₄	4.8	0.1
Ga/B-0		1/0.34/0.13/0.002	M1, M2, TM	6.3	1.0
C-0.17	1/0.60/0/0.17	1/0.46/0/0.17	Baja cristalinidad	8.8	3.7

a) Relación atómica en el gel de síntesis hidrotermal.

b) Relación atómica en las muestras después del tratamiento térmico, determinadas por EDS.

c) Principales fases cristalinas determinadas por DRX: TeMo₅O₁₆ (TM); VOMo₄ (VM).

Comparativamente se ha preparado un catalizador de óxidos de Mo-V-Ga, sin Te, nombrado como C-0.17. Por otro lado, se ha preparado un catalizador por impregnación, con una disolución acuosa con Ga, de un óxido de Mo-V-Te obtenido

3. Óxidos mixtos MoVTeO con promotores

hidrotermalmente, denominado como **Ga/B-0 (Tabla 3.1)**, para estudiar el efecto de la incorporación de cationes Ga^{+3} sobre la superficie. Como referencia, también se incluyen los resultados del material de Mo-V-Te utilizado para la impregnación de Ga, pero en este caso sin impregnar, nombrado como catalizador B-0.

Todos los catalizadores preparados han sido tratados térmicamente, en una etapa final, a 600°C en atmósfera de nitrógeno. Con excepción del catalizador con Ga incorporado por impregnación, tratado térmicamente, después de la impregnación, a una temperatura suave de 450°C en atmósfera de nitrógeno.

En la **Tabla 3.1** se muestran las características más representativas de los catalizadores finales activados a alta temperatura, así como las composiciones del gel de síntesis empleado para su preparación. Se puede observar como los catalizadores de la serie A no muestran diferencias significativas en cuanto a la presencia de V y Te en el material tratado térmicamente. En cuanto al Ga, la incorporación de galio en la composición del sólido no parece aumentar de forma progresiva con el contenido de galio en el gel de síntesis, siendo 0.06 la relación Ga/Mo máxima alcanzada en los sólidos finales preparados con una relación V/Mo constante de 0.60 en el gel de síntesis.

En cambio, para los materiales de la serie B, donde el vanadio en el gel de síntesis se sustituye parcialmente por Ga, sí que se observa un aumento del galio en el material final a medida que se incrementa su contenido en el gel de síntesis, y se disminuye el contenido de V. Por lo tanto parece existir una competencia entre el V y el Ga por incorporarse en la estructura del sólido cristalizado, lo que sugiere que ambos elementos ocupan sitios equivalentes en dicha estructura. Esto permite que puedan alcanzarse contenidos en Ga mayores en el material final cuando se disminuye el contenido de V en el gel de síntesis.

En la **Figura 3.1** se muestran los difractogramas de rayos-X (DRX) del catalizador MoVTeO preparado por el método hidrotermal, **B-0**. El material sin activar (**Figura**

3.1, a) muestra principalmente la fase M1, mientras que en el catalizador activado térmicamente muestra la aparición de nuevos picos de difracción $2\Theta = 22.2, 28.2$ y 36.2° correspondientes a la fase $\text{Te}_{0.33}\text{Mo}_{3.33}$ [10], también denominada fase M2 (**Figura 3.1, b**).

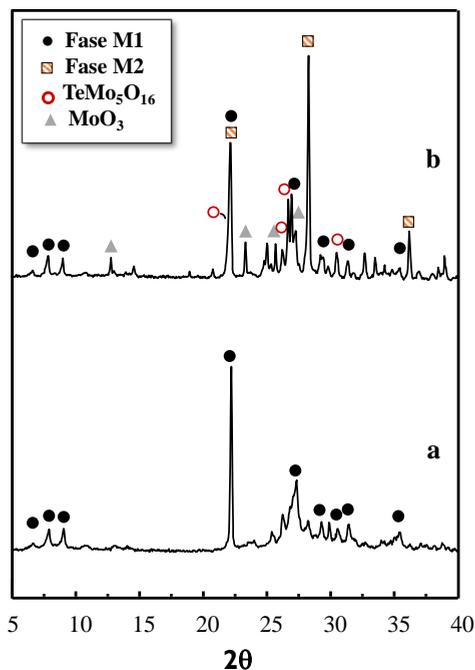


Figura 3.1: Difractogramas del óxido mixto MoVTe preparado por el método HT (B-0) sin promotor antes del tratamiento térmico (a), y tratado térmicamente a $600^\circ\text{C}/\text{N}_2$ (b). M1 = $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$; M2= $\text{Te}_{0.33}\text{M}_{3.33}$ (M = Mo, V); $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ [JCPDS: 31-874]; MoO_3 [JCPDS: 05-508]; VOMoO_4 [JCPDS: 18-582]; M_5O_{14} (M = Mo, V) [JCPDS: 31-1437].

Además de estos picos de difracción, aparecen otros picos de menor intensidad a $2\Theta=21.7, 24.6, 26.2, 26.7$ y 30.5° , correspondientes a la fase cristalina $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ [JCPDS 31-0874]. Este material también presenta una serie de picos muy intensos relacionados con una fase cristalina no deseada, la fase MoO_3 ortorrómbica $2\Theta = 12.8, 23.4, 25.7$ y 27.3° [JCPDS 35-609]. La presencia de todas estas fases sugiere que durante el tratamiento térmico tiene lugar la descomposición parcial de la fase

3. Óxidos mixtos MoVTeO con promotores

M1 y/o alguna fase amorfa presente en el material sin activar, tal y como se ha observado en trabajos anteriores [9, 11].

Los difractogramas de Rayos X de los materiales de la serie A y de la serie B frescos, antes de la activación térmica, se muestran en la **Figura 3.2**. En el caso de los materiales de la serie A, **Figura 3.2-A**, no se aprecian diferencias significativas en la distribución de fases cristalinas.

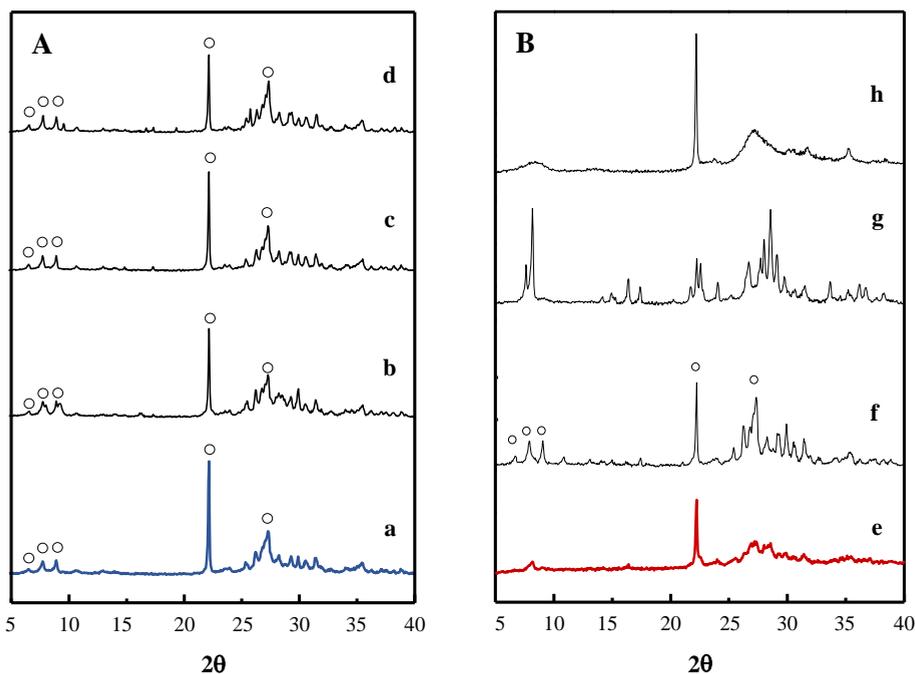


Figura 3.2: Difractogramas de rayos X de los precursores MoVTeO preparados con diferentes composiciones: a) A-0, b) A-0.04, c) A-0.08, d) A-0.12, e) B-0, f) B-0.15, g) B-0.3, h) C-0.17. Fase M1 (○).

Estos resultados son coherentes con la composición de los materiales obtenida por análisis químico para los materiales de la serie A, donde no se observan grandes variaciones ni en la composición final, ni en los contenidos de galio que entra en la estructura del catalizador. Sin embargo, para la serie B, **Figura 3.2-B**, se aprecian

variaciones en las fases cristalinas del precursor, hecho que se podría relacionar con el aumento del contenido de galio en el precursor sólido. En efecto, se han observado diferencias en la composición (y, más específicamente, en la cantidad de galio): el contenido de galio aumenta conforme se aumenta el contenido en el gel.

En el caso de los materiales tratados térmicamente, **Figura 3.3**, los difractogramas de rayos X de la serie A, indican que la fase cristalina principal corresponde a la fase M1. También muestran la presencia de pequeñas cantidades de otras fases cristalinas como la fase M2, $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ [JCPDS 31-0874], VOMoO_4 [JCPDS 18-1454] y MoO_3 [JCPDS 05-0508]. Tanto la presencia de la fase M2 como de la fase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ disminuye conforme se aumenta la relación Ga/Mo en el gel de síntesis (**Figura 3.3c, 3.3d**).

En el caso de los materiales de la serie B, donde el Ga sustituye parcialmente al V en el gel de síntesis, la presencia de la fase cristalina M1 es mayoritaria en el catalizador **B-0.15**, y el contenido de la fase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ disminuye drásticamente, en comparación con los catalizadores de la serie A preparados con o sin Ga. Sin embargo, en el catalizador con mayor contenido en galio, muestra **B-0.30**, no se observa la formación de la fase M1 (**Figura 3.3g**).

Finalmente, el catalizador Mo-V-Ga preparado sin Te (C-0.17) presenta un difractograma característico de un sólido mayoritariamente amorfo, con tan sólo una única señal de difracción asociada a un ordenamiento atómico periódico, a $2\Theta = 22.2^\circ$, que coincide con la distancia interplanar típica de 4 Å entre planos de octaedros de Mo (coordinado con oxígeno) compartiendo vértices. Por lo tanto, podemos hablar de un material pseudocristalino (amorfo laminado), asociado con el pico de difracción a $2\Theta = 22.2^\circ$, similar a otros observados anteriormente [11, 12]. Este hecho contrasta con el catalizador equivalente de Mo-V-Te (sin Ga; muestra **A-0**) con una mezcla de fases cristalinas en la que la fase M1 como mayoritaria.

3. Óxidos mixtos MoVTeO con promotores

En cuanto al catalizador con Ga incorporado por impregnación, no se observan prácticamente diferencias entre los DRX de la muestra activada antes (**B-0**) y después de la impregnación con Ga (**Ga/B-0**), con una mezcla similar de fases cristalinas: M1, M2 y $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$. Por lo tanto, la incorporación de Ga por impregnación a volumen de poro se debe producir mayoritariamente en la superficie del sólido, ya que su presencia no afecta las propiedades estructurales del mismo.

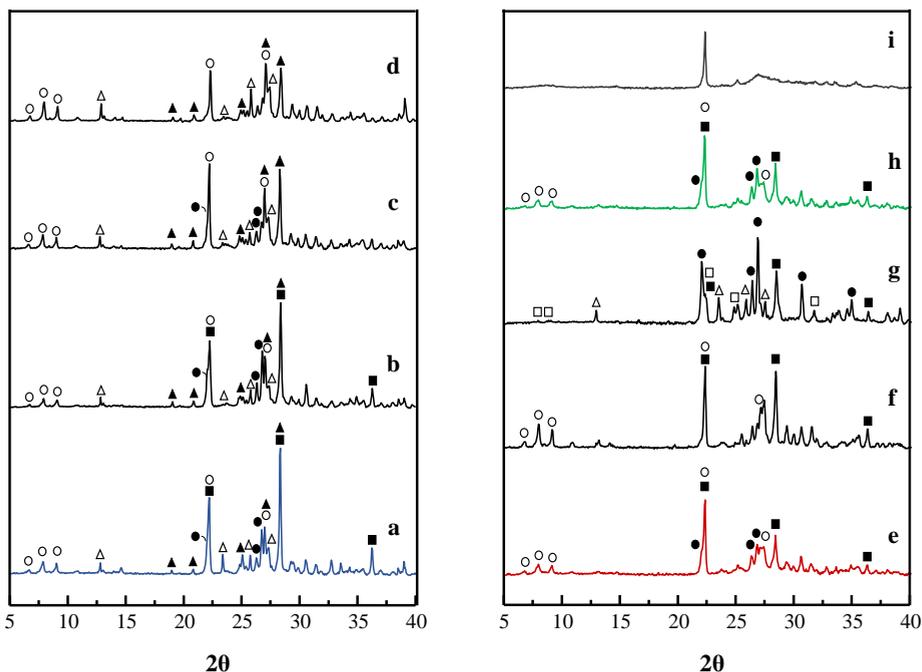


Figura 3.3: Difractogramas de rayos X de los catalizadores MoVTe tratados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 y preparados con diferentes composiciones: a) A-0, b) A-0.04, c) A-0.08, d) A-0.12, e) B-0, f) B-0.15, g) B-0.3, h) Ga/B-0, i) C-0.17. ○ $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ (fase M1), ■ $\text{Te}_{0.33}\text{M}_{0.33}$ (fase M2), ● $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, ▲ VOMoO_4 , □ M_5O_{14} , Δ MoO_3 .

Con el fin de conocer cuantitativamente la distribución de las diferentes fases cristalinas respecto a la fase M1, en la **Figura 3.4**, se muestran los resultados obtenidos mediante el refinamiento por Rietveld de los resultados de difracción de

rayos X. El porcentaje de fase M1 en los catalizadores activados depende tanto de la relación Ga/Mo como de la relación V/Mo en el gel de síntesis. En el caso de los catalizadores sin Ga, la menor relación V/Mo (**B-0**) favorece la formación de la fase M1 (disminuyendo presencia de material amorfo). Por otro lado, cuando se incorpora galio al gel de síntesis, la formación de fase M1 aumenta para una sustitución del 25% de V por Ga en el gel (catalizador B-0.15), mientras que la presencia de otras fases cristalinas como la M2 y la fase amorfa disminuyen.

En el caso del catalizador preparado por impregnación (Ga/B-0) se confirma por el método Rietveld que la distribución de fases es similar a la del catalizador de referencia B-0 (catalizador de partida sobre el que se impregna el Ga).

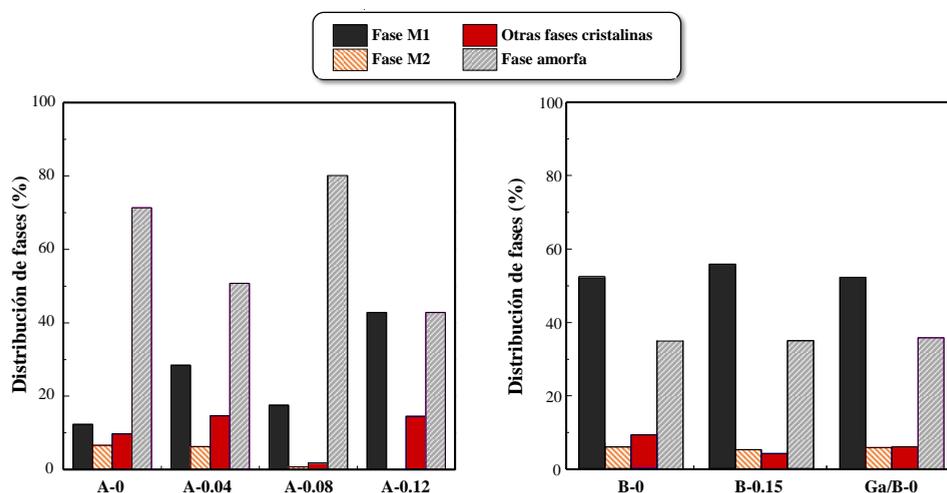


Figura 3.4: Distribución de las fases cristalinas que componen los catalizadores preparados, obtenidas mediante refinamiento por Rietveld.

Las diferencias entre las muestras con galio fueron estudiadas con mayor detalle mediante la combinación de microscopía de transmisión electrónica (TEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDX), una herramienta importante para poder seguir la posible incorporación del galio a las distintas fases cristalinas. Los análisis de los cristales están en concordancia con los resultados

3. Óxidos mixtos MoVTeO con promotores

obtenidos por difracción de rayos X, de manera que los catalizadores A-008, A-015 y Ga/B-0 están formados principalmente por la fase M1. La relación molar Mo/V/Te/Ga en cada uno de los cristales se ha determinado por EDX (**Tabla 3.2**). Mediante el estudio de los catalizadores por microanálisis se ha determinado que el galio únicamente se incorpora en los cristales de M1, y la ausencia de fases secundarias formadas por galio como componente mayoritario.

La composición atómica de las muestras, determinada por EDX, presenta variaciones mínimas, independientemente de las diferencias en la relación Ga/Mo en el gel de síntesis (**Tabla 3.2**), dando lugar a una media estequiométrica $\text{Te}_{0.5}(\text{Mo}_{0.65}\text{V}_{0.24}\text{Ga}_{0.02})_5\text{O}_{14}$ (calculado según la estructura de la fase M1, $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$, derivada de la fase $\text{A}_x\text{M}_5\text{O}_{14}$). Cabe destacar, que los microanálisis realizados para el catalizador Ga/B-0 no indican la presencia de galio, probablemente porque la concentración de galio en el catalizador está cerca del límite impuesto por la técnica (por debajo de 1.5%).

Tabla 3.2: Composición química (%) de la fase M1 calculada a partir de los análisis de EDX.

<i>Muestra</i>	<i>Mo</i>	<i>V</i>	<i>Te</i>	<i>Ga</i>
<i>A-0.08</i>	65-66	23-25	7-9	2.8-4
<i>B-0.15</i>	62-67	23-25	7-10	2.5-5
<i>Ga/B-0</i>	6467	23-25	7-10	Trazas

En la **Figura 3.5** se muestran las imágenes de alta resolución para el catalizador B-0.15 de tres cristales diferentes de M1 a lo largo de los planos [100] (Figura 3.5a), [110] (Figura 3.5b) y [001] (Figura 3.5c). Los cristales de las imágenes contienen porcentajes atómicos de galio variables entre 2.5-4.5% determinados mediante microanálisis de EDX. Es posible identificar fácilmente el contraste en las tres

proyecciones de la muestra y el espaciado d se ha remarcado para mostrarlo más claramente.

Por otra parte, no hay diferencias significativas entre el contraste observado para estos cristales y los observados anteriormente en los cristales de M1 de catalizadores sin galio, el contraste es en todos los casos claro y afilado a lo largo de los planos observados. Este hecho refuerza la hipótesis de que el galio también se incorpora en la red de la estructura y no está únicamente en la superficie del cristal como una fase cristalina ficticia. La capacidad del galio (III) para adoptar tanto la coordinación tetraédrica [13] como la coordinación octaédrica [14, 15] facilita su incorporación en el esqueleto de la estructura. Su tamaño iónico tanto en coordinación IV como VI permite el intercambio con Mo (VI) o V(V) [16] y, a su vez, es demasiado pequeño para competir con el telurio (por lo que es difícil que pueda incorporarse en los túneles hexagonales). La flexibilidad en la composición para obtener la estructura de la fase M1 [17, 18] puede permitir la incorporación del galio. Pero además, la inserción de éste elemento puede estar acompañada por una reducción parcial del contenido de oxígeno en el cristal sin perturbar la estructura básica. Todos estos hechos permiten asumir que la introducción del galio (III) en la estructura de la M1 se produce por la sustitución parcial de la especies V^{n+}/Mo^{n+} .

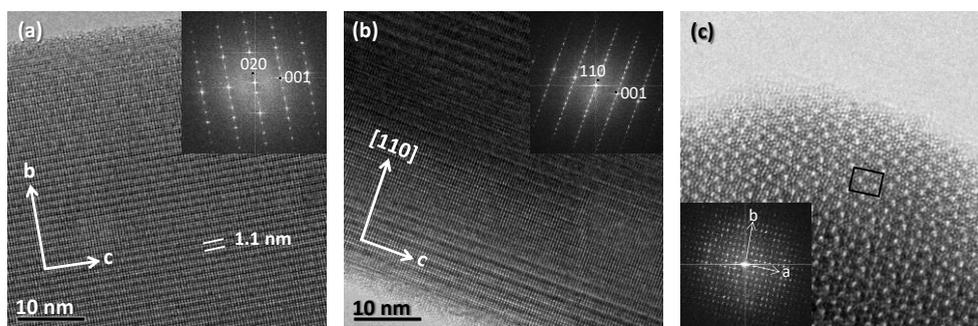


Figura 3.5: Micrografías HRTEM de cristales M1, tomadas a lo largo de los ejes de zona (a) $[1\ 0\ 0]$, (b) $[1\ 1\ 0]$ y (c) $[0\ 0\ 1]$. La celda unidad proyectada está remarcada en la figura (c).

Un aspecto importante a tener en cuenta de la fase M1 es la morfología de los cristales. Independientemente de la muestra analizada, se observan cristales en forma de aguja con los bordes estriados que crecen en la dirección paralela al eje de crecimiento [011], con longitudes entre 0.5-2 μm . Este tipo de morfología, **Figura 3.5a-3.5b**, es similar a la observada para la fase activa $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ (M=Mo, V o Nb) [8, 19, 20]. Por otro lado, los cristales orientados en el plano ab (**Figura 3.5c**) son poco significativos y presentan tamaños de cristal muy pequeños. Estas características estructurales se observan para todas las series de catalizadores, independientemente de la composición, y a pesar de los diferentes contenidos de galio (**Tabla 3.2**). Todo ello sugiere que el galio se incorpora a la estructura de la fase M1.

Una vez conocida la composición y estructura de los materiales, y en vista de que no se observan diferencias demasiado importantes entre ellos se quisieron estudiar los entornos de coordinación mediante espectroscopia Raman. En la **Figura 3.6** se muestran los espectros Raman de los catalizadores tratados térmicamente. Los espectros de los catalizadores preparados sin galio también han sido incluidos en la gráfica a modo comparativo. Los catalizadores muestran espectros similares a los que habían sido publicados con anterioridad por otros autores [21-24]. Las bandas a mayores frecuencias (960-980 cm^{-1}) se asignan a las vibraciones de tensión de los enlaces terminales M=O y V=O, mientras que las bandas a 770-880 cm^{-1} corresponden a los modos de tensión asimétrica de los enlaces puente M-O-M, y la banda alrededor de 470 cm^{-1} corresponde a los modos de tensión simétrica [23-26].

Los catalizadores MoVTeO sin galio presentan una banda intensa a 872 cm^{-1} con un hombro ancho hacia bajas frecuencias, alrededor de 840 cm^{-1} , y un hombro débil a mayores frecuencias, en la región de 990-930 cm^{-1} (**Figura 3.6a, 3.6e**). Sin embargo, los espectros de los catalizadores promovidos con galio muestran diferencias dependiendo del contenido de galio (**Figura 3.6b, 3.6c, 3.6c**). Así, la intensidad

relativa de la banda 872 cm^{-1} disminuye y la banda a 840 cm^{-1} está cada vez más definida conforme aumenta el contenido de galio en los catalizadores. Por otro lado, la banda a 915 cm^{-1} se desplaza hasta 936 cm^{-1} en las muestras con galio, mientras que a bajas frecuencias se observa una nueva banda a 470 cm^{-1} , relacionada con la presencia de la fase $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ (fase M1) [27].

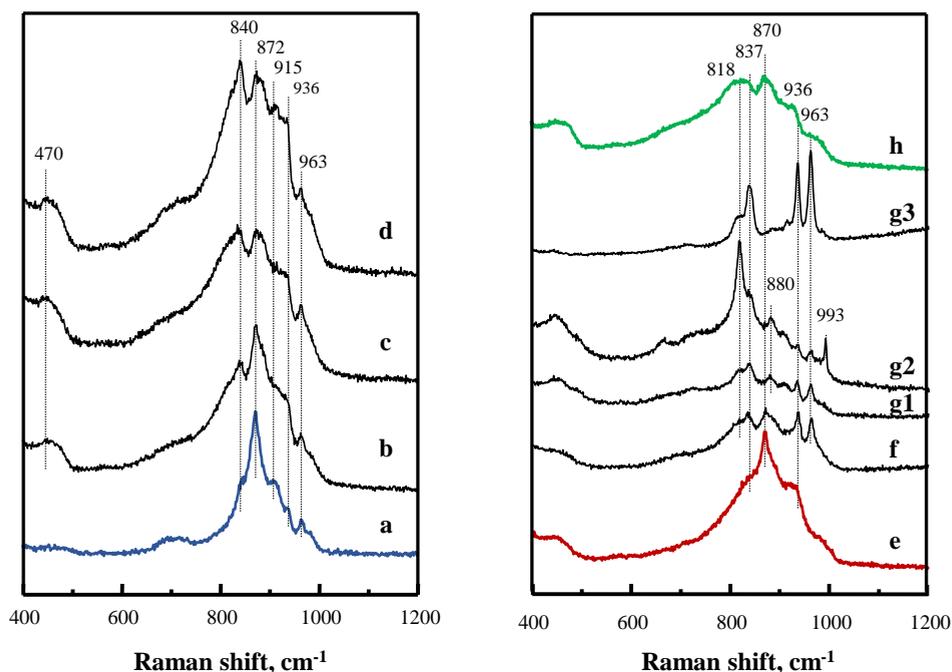


Figura 3.6: Espectros Raman de los óxidos mixtos MoVTeO-X tratados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 : A-0 (a); A-0.04 (b); A-0.08 (c); A-0.12 (d); B-0 (e); B-0.15 (f); B-0.3 (g1, g2, g3); Ga/B-0 (h).

En el caso de la serie B, cabe destacar la presencia de las bandas a 840 y 870 cm^{-1} , en los espectros Raman, del mismo modo que para los catalizadores de la serie A. La muestra B-0.15 presenta una composición homogénea (**Figura 3.6 espectro f**), ya que los espectros Raman tomados en diferentes puntos de la muestra macroscópica son prácticamente idénticos. Sin embargo, en el caso del catalizador B-030, se observa una composición heterogénea con espectros Raman diferentes

para cada uno de los puntos de la muestra seleccionados (**Figura 3.6 espectros g1, g2, g3**). Ambos catalizadores **B-0.15** y **B-0.30** presentan unas bandas más definidas a 936 y 963cm^{-1} , comparado con el resto de los materiales. Estas bandas se pueden asignar a las vibraciones de tensión de los enlaces Mo=O terminales [28, 29] y es difícil relacionarlas con una fase cristalina particular.

Es importante comentar que los complejos de galio con estructura Keggin $[\text{GaMo}_{12}\text{O}_{40}]_n^-$ se caracterizan por la presencia de cuatro bandas a 963 , 936 , 872 y 642cm^{-1} [30]. Las tres primeras de estas bandas se encuentran claramente presentes en la mayoría de nuestros catalizadores, mientras que la banda a 642cm^{-1} no se puede confirmar con seguridad, salvo en algunos casos. Por lo tanto, aunque por DRX sabemos que este tipo de estructura no se encuentra presente en nuestros materiales, esta equivalencia en las posiciones de las bandas de Raman nos indica una similitud en la naturaleza de los enlaces entre este tipo de compuestos y los sólidos cristalinos que aquí se han obtenido. Este hecho, junto a la ausencia de bandas de adsorción Raman a 766 , 653 , 416 y 346cm^{-1} , características del Ga_2O_3 [13], sugieren que la incorporación del galio se produce principalmente en la estructura de la fase cristalina de Mo preferentemente.

El espectro Raman de la muestra impregnada, Ga/B-0 (**Figura 3.6, espectro h**) presenta bandas similares a las observadas en el material sin galio (**Figura 3.6 espectro e**), además de una banda ancha a 818cm^{-1} y una banda menos intensa a 870cm^{-1} , confirmando que en este caso, a diferencia de los anteriores, el Ga no se incorpora en la estructura del catalizador.

Para complementar el estudio también se llevó a cabo la caracterización de los materiales por FTIR. En la **Figura 3.7** se muestran los espectros FTIR de los materiales estudiados a lo largo del capítulo.

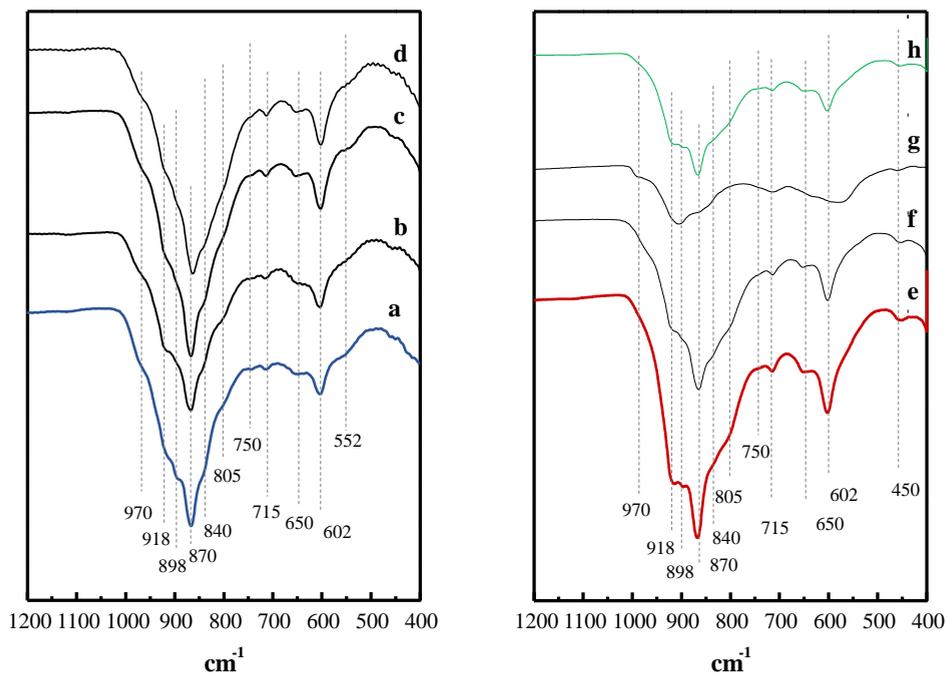


Figura 3.7: Espectros FT-IR de los óxidos mixtos MoVTeO-X tratados térmicamente a 600°C en corriente de N₂: a) A-0, b) A-0.04, c) A-0.08, d) A-0.12, e) B-0, f) B-0.15, g1, g2, g3) B-0.3, h) Ga/B-0.

Todos los espectros muestran una serie de bandas comunes 918, 870, 805, 715, 650 y 605 cm⁻¹, relacionadas con la presencia de la fase M1 en el material [31]. Por otro lado, la fase M2 se caracteriza por la presencia de una banda intensa a 924 cm⁻¹ y dos bandas anchas a 750 y 560 cm⁻¹ además de otra banda intensa a 455 cm⁻¹ [31]. De modo que, mediante el estudio por FTIR se puede confirmar también la presencia de las fases M1, M2 y TeMo₅O₁₄ en todos los espectros que se muestran en la **Figura 3.7**, confirmando así los resultados obtenidos previamente por DRX. Sin embargo, de estos resultados no se puede determinar con exactitud las diferencias entre los distintos catalizadores.

Por otro lado se han estudiado los estados de oxidación de los elementos en la superficie de los catalizadores, mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

3. Óxidos mixtos MoVTeO con promotores

(XPS). En la **Tabla 3.3** se muestran los resultados de la composición química en la superficie para los catalizadores sin galio (A-0 y B-0) y para los catalizadores con galio (A-0.08, B-0.15, Ga/B-0 y C-0.17), mientras que en la **Figura 3.8** se muestran los espectros XPS de cada uno de los átomos.

Tabla 3.3: Resultados XPS para los catalizadores MoVTe.

Muestra	Mo/V/Te/Ga/O ^{a)}	V ⁺⁵ /V _T ^{b)}	Mo _A ⁺⁶ /Mo _T ^{c)}	Te ⁺⁴ /Te _T ^{d)}	Gal ⁺³ /Gal ^{f)}
A-0	1/0.25/0.17/0/5.18	41.7	Broad	Broad	-
A-0.08	1/0.27/0.16/0.05/4.04	38.2	100	100	100
B-0	1/0.21/0.14/0/3.52	27.2	100	100	-
B-0.15	1/0.24/0.23/0.14/4.24	41.5	100	91	88.6
Ga/B-0	1/0.22/0.15/0.025/3.62	33.2	100	89	100
C-0.17	1/0.31/0/0.04/3.94	56.1	89.7	-	100

a) Composición superficial determinada por XPS.

b) V⁴⁺ (BE = 516.7 eV), V⁵⁺ (517.7 eV).

c) Mo_A⁶⁺ (232.4 eV), Mo_B⁶⁺ (233.4 eV).

d) Te⁴⁺ (576.2 eV), Te⁶⁺ (577.7 eV).

e) Gal³⁺ (1118.2 eV), Gal³⁺ (1120.2 eV).

Para todos los materiales estudiados, en el espectro del nivel Mo 3d, se observa la presencia de especies Mo⁺⁶ (BE = 232.8 eV) [18, 20, 26, 32] tanto en los catalizadores con galio como en aquellos sin galio, mientras que las especies Mo⁺⁵ (BE = 231.7 eV) [20, 26, 32, 33] no se observan para ninguna de las muestras. El material sin telurio, **C-017**, presenta una banda adicional a 233.4 eV, la cual se denomina como Mo_B⁶⁺. La presencia de esta banda está relacionada con las especies Mo⁶⁺ en un entorno diferente al que se observa para el resto de los materiales.

Los espectros del nivel fundamental 2p_{3/2} del V se ajustan principalmente a la presencia de dos componentes a 516.7 eV (relacionada con las especies V⁴⁺) y 517.7 eV (relacionada con las especies V⁵⁺). En todos los casos, excepto para el material sin telurio **C-017**, se observa una deficiencia de vanadio en la superficie respecto a la

composición química total del catalizador (**Tabla 3.3**). En cualquier caso, la distribución V^{4+}/V^{5+} en la superficie es similar para los catalizadores Mo-V-Te con y sin galio, mientras que la cantidad de V^{5+} para el catalizador preparado sin telurio es mayor que para el resto de materiales.

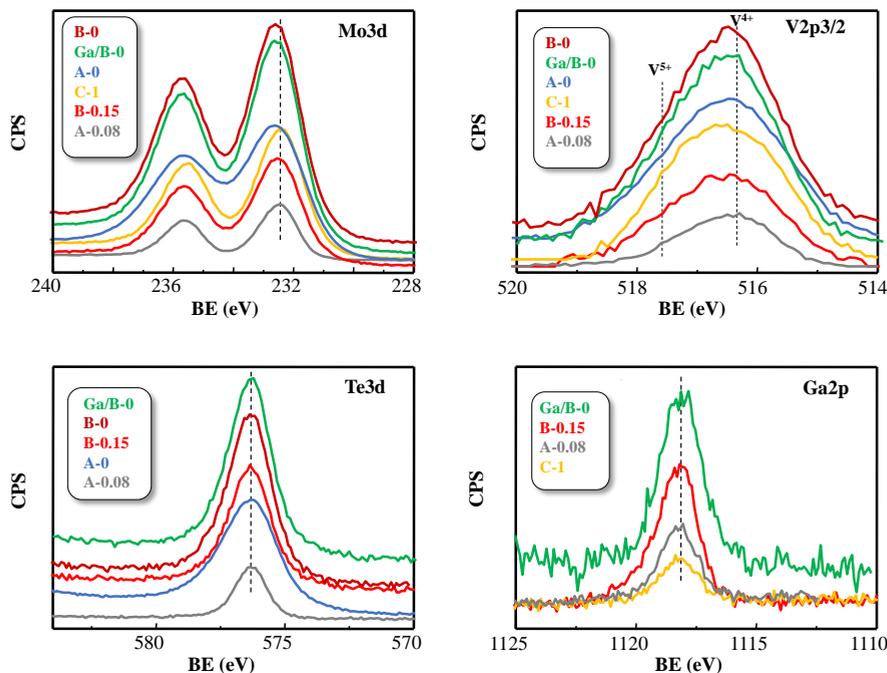


Figura 3.8: Espectros XPS correspondientes a los niveles principales ($Mo\ 3d$, $V2p_{3/2}$, $Te3d_{5/2}$, y $Ga2p_{3/2}$) de los catalizadores tratados térmicamente a $600^{\circ}C/N_2$: **A-0**; **A-0.08**; **A-0.12**; **B-0**; **B-0.15**; **Ga/B-0** y **C-017**.

Los espectros de nivel fundamental $3d_{5/2}$ del Te (**Figura 3.8**) muestran una variación de la energía de enlace nuclear (o energía de ligadura), dependiendo de la composición del catalizador. En la mayoría de los casos aparece una banda a 576.2eV [26, 33]. Además en los catalizadores **B-0.15** y **Ga/B-0** se produce la aparición de una segunda banda a 577eV . De acuerdo con la bibliografía, los valores de energía de ligadura para las especies Te^{4+} y Te^{6+} son 576.2 y 577.3 eV respectivamente [26, 33]. De manera que, observando los espectros, es posible

concluir que las especies Te^{4+} son las especies mayoritarias en los catalizadores estudiados, mientras que las especies de Te^{6+} sólo se observan para los catalizadores con galio preparados con una relación V/Mo baja (serie B). Por otra parte, en ninguno de los casos estudiados, se observa la presencia de Te^0 (BE= 573.0 eV) en la superficie del catalizador.

Finalmente, para el nivel fundamental del Ga 2p_{3/2} aparece una banda a 1118.2 eV, relacionada con la presencia de especies Ga^{3+} coordinadas con átomos de oxígeno [34]. Además, se observa una segunda componente a 1120.2 eV para el catalizador B-0.15 (**Figura 3.8**) que sugiere la presencia de especies de Ga^{3+} en un entorno diferente, ligeramente más oxidante.

Como tendencia general, no se observan variaciones significativas de Te o Ga en la superficie del catalizador respecto a la composición total del sólido. Sin embargo, si se han observado diferencias en el caso del catalizador **B-0.15**, en el cual el contenido de telurio en superficie es mayor que el observado en la composición del catalizador. Por otro lado, la relación Ga/Mo observada para el catalizador **Ga/B-0** sugiere que la incorporación de galio por impregnación se produce principalmente en las capas más cercanas a la superficie del catalizador.

Sabiendo que la acidez es una característica clave de los catalizadores usados para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico, se ha querido determinar la distribución superficial de los centros ácidos así como la fortaleza ácida de los mismos en estos materiales, empleando la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃). Los espectros TPD-NH₃ obtenidos para los catalizadores estudiados se muestran en la **Figura 3.9**.

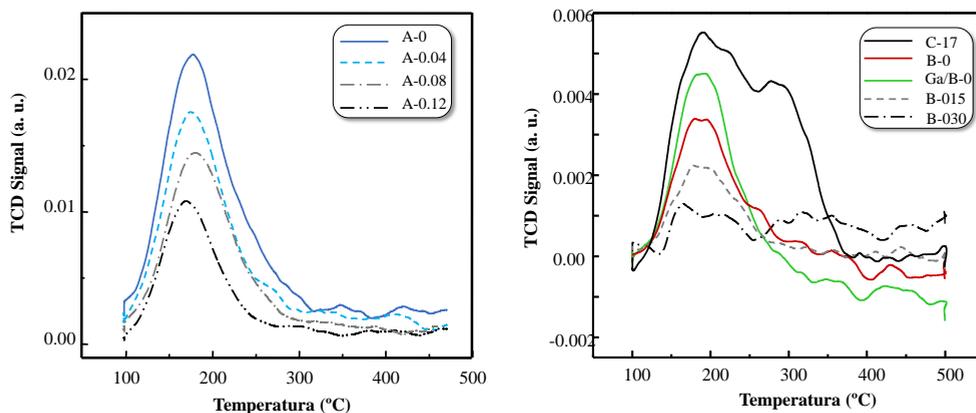


Figura 3.9: Espectros TPD-NH₃ de las dos series de catalizadores MoVTeO tratados térmicamente. Izquierda: Serie A; Derecha: Serie B.

Los valores de amoniaco adsorbido en la superficie (medidos en las condiciones estándar, por unidad de masa o unidad de área para cada catalizador) así como las temperaturas de los máximos de desorción de amoniaco (obtenidos a partir de las curvas normalizadas, **Figura 3.9**) se muestran en la **Tabla 3.1**. De acuerdo con los resultados, se deduce que los catalizadores con galio presentan un número de centros ácidos menor que los catalizadores sin galio. Además, los materiales preparados con una relación V/Mo menor (**B-0.15** y **Ga/B-0**) muestran una densidad de centros ácidos menor que la observada para los materiales de la serie A.

A la vista de los resultados, es posible concluir que el número de centros ácidos disminuye conforme aumenta el contenido de galio, independientemente del método de preparación (impregnación o en el gel de síntesis). En trabajos anteriores se ha observado un efecto similar, mediante la incorporación de alcalinos en la superficie de los catalizadores Mo-V-Sb-O tratados térmicamente [35] o cuando se incorpora niobio en el gel de síntesis para la preparación de catalizadores basados en óxidos Mo-V-Te modificados [36].

En la **Figura 3.10** se representan los espectros TPD-NH₃, para la relación m/z=15, de los materiales de la serie B. En general, se observa que el aumento del contenido de galio en la composición favorece una disminución del número de centros ácidos en la superficie de los materiales. Este efecto se observa tanto si el galio se incorpora en la superficie de los materiales. Este efecto se observa tanto si el galio se incorpora a la superficie del catalizador (por impregnación) como si la incorporación de galio se ha llevado a cabo durante la síntesis hidrotermal.

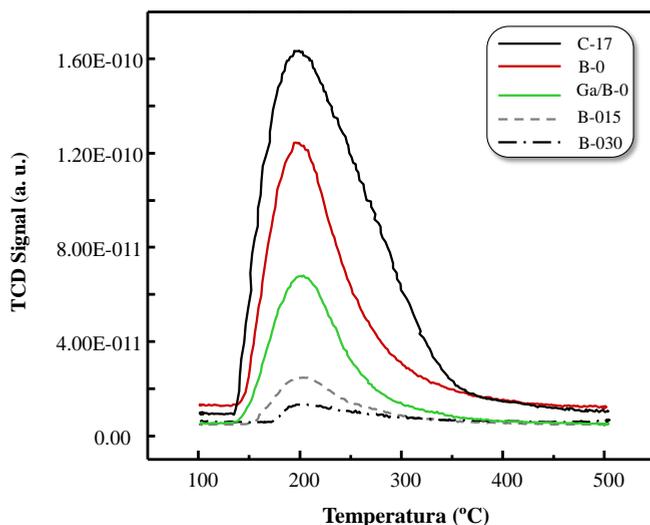


Figura 3.10: Espectros TPD-NH₃ de los catalizadores de la serie B. Eligiendo los espectros para una masa molecular m/z=15uma.

3.2.2 Resultados catalíticos

3.2.2.1 Oxidación parcial de propano a ácido acrílico

Se ha llevado a cabo la oxidación parcial de propano a ácido acrílico con el fin de estudiar el efecto promotor de galio sobre las propiedades catalíticas de los materiales MoVTeO. En la **Tabla 3.4** se muestran los resultados catalíticos (conversión de propano y selectividad a los principales productos de reacción) obtenidos para la reacción de oxidación parcial de propano a ácido acrílico para una

temperatura de reacción de 380°C y dos tiempos de contacto diferentes, W/F, 200 y 400 g_{CAT} h (mol_{C₃H₈})⁻¹.

Tabla 3.4: Resultados catalíticos a 380°C para la oxidación parcial de propano con catalizadores MoVTeGaO.

Catalizador	W/F ^a	Conversión (%) ^b	Selectividad (%) ^c					R (%) ^d
			AA	C ₃ H ₆	AcA	CO	CO ₂	
A-0	400	36,5	24,5	5,2	11,0	26,7	32,1	16,0
	200	25,6	27,4	12,9	14,8	20,3	23,8	25,2
A-0.04	400	24,5	43,9	8,1	6,2	19,7	21,4	19,4
	200	13,7	44,5	17,0	5,6	15,6	16,1	21,9
A-0.08	400	23,6	55,8	9,6	7,0	13,2	15,0	23,8
	200	14,0	50,6	17,2	6,2	12,3	12,7	25,5
A-0.12	400	15,0	42,3	17,2	6,4	15,9	17,1	11,3
	200	8,6	42,0	28,2	4,6	11,9	11,8	13
B-0	400	36,0	26,5	1,8	7,9	34	29,6	17,2
	200	27,8	37,2	6,2	13	23,4	19,7	37,3
B-0.15	400	27,4	51,9	5,5	9,0	18,1	14,9	25,6
	200	17,2	60,2	10,7	5,9	12,6	9,6	37,3
B-0.30	400	1,7	0,0	66,7	0,0	7,2	22,9	0,0
Ga/B-0	400	57,9	39,4	0,7	10,7	25,6	23,6	41,1
	200	28,5	58,1	2,2	8,7	16,3	13,9	59,6
D-I	400	0,0	-	-	-	-	-	0,0

a) Tiempo de contacto definido como g_{CAT}h mol_{C₃H₈}⁻¹.

b) Conversión de propano a 380°C.

c) Se observa acetona de manera minoritaria. AA = ácido acrílico; AcA = ácido acético.

d) Calculado como rendimiento espacio-tiempo; R, rendimiento ácido acrílico (g_{AA}kg_{CAT}⁻¹h⁻¹).

Los principales productos de reacción observados para la reacción han sido ácido acrílico, ácido acético, propileno y óxidos de carbono. En algunos casos se han observado trazas de acroleína, acetaldehído y acetona.

La tendencia general sugiere que los catalizadores promovidos con galio, tanto en el gel de síntesis como por impregnación, presentan menor actividad catalítica pero mayor selectividad a ácido acrílico que la observada para el catalizador Mo-V-Te-O sin galio. Dentro del grupo de catalizadores promovidos con galio aquellos que presentan mayor selectividad a ácido acrílico han sido los catalizadores **A-0.08**, **B-0.15** y **Ga/B-0**. Además, estos catalizadores presentan menor selectividad a ácido acético y se reduce considerablemente la formación de óxidos de carbono (**Figura 3.11**). Esta tendencia de mejora de las propiedades catalíticas mediante la incorporación de galio no es el único factor determinante para su buen comportamiento catalítico. Así, en el caso de los catalizadores **B-0.30** y **C-0.17** se observan bajas conversiones de propano (**Tabla 3.4**), debido a la ausencia de fase M1 en ambos materiales.

Debido a que la selectividad a ácido acrílico depende estrechamente de la conversión de propano, en la **Figura 3.11** se muestran la variación de la selectividad a ácido acrílico en función de la conversión de propano para una temperatura de reacción de 380°C sobre catalizadores Mo-V-Te promovidos con galio. A modo comparativo se han incluido los datos de los catalizadores Mo-V-Te de las dos series preparadas (**A-0** y **B-0**) y del catalizador impregnado con Ga (**Ga/B-0**). En las dos series la tendencia es similar, observándose un aumento de la selectividad a ácido acrílico con el contenido de galio. En ambas series se obtiene un máximo de galio a partir del cual la selectividad disminuye de nuevo. Para la serie A el máximo se alcanza para una relación Ga/Mo=0.08 mientras que para la serie B el máximo aparece para una relación Ga/Mo=0.15.

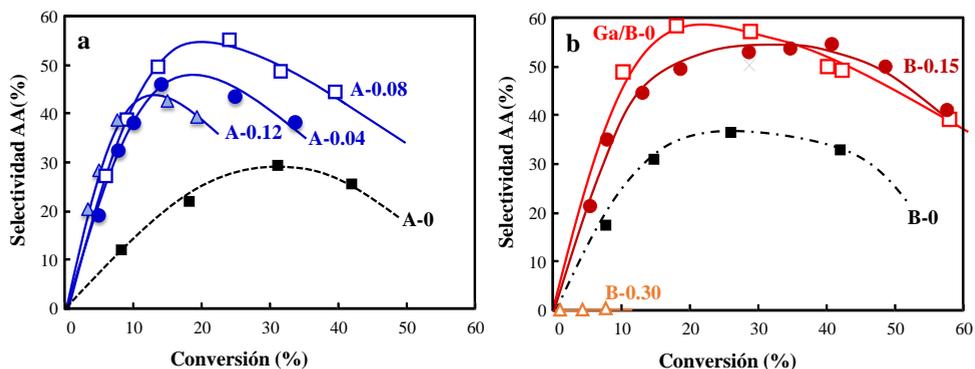


Figura 3.11: variación de la selectividad a AA con la conversión de propano, durante la oxidación parcial a 380°C sobre catalizadores MoVTeO dopados con diferentes contenidos de Ga. a) Serie A, preparada con una relación Mo/V/Te/Ga = 1/0.6/0.17/x, b) Serie B, preparada con una relación Mo/(V+Ga)/Te = 1/0.6/0.17.

Si se comparan todos los catalizadores preparados por el método hidrotérmal con Ga^{3+} en el gel de síntesis, el mejor de ellos en términos de conversión/selectividad es el catalizador **B-0.15**. Este catalizador presenta una selectividad máxima a ácido acrílico del 55% para una conversión de propano del 40%, siendo temperatura de reacción de 380°C y el tiempo de contacto, W/F, $400_{\text{gCAT}} \cdot \text{h} \cdot (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$. El catalizador MoVTeO impregnado con galio presenta un comportamiento similar al **B-0.15** a altas conversiones de propano. Sin embargo, a bajas conversiones el catalizador impregnado con Ga alcanza una selectividad máxima a ácido acrílico del 60%. El máximo rendimiento que se ha obtenido con el catalizador **Ga/B-0** es del 25%. Este rendimiento resulta mayor que los rendimientos previamente publicados para los sistemas Mo-V-Te-O [9, 17, 22, 26] o Mo-V-Ga-O [5, 8]. Por otro lado, cabe destacar que el efecto promotor del galio es mayor que el de otros promotores publicados anteriormente [37, 38], aunque no alcanza el efecto del niobio, en los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O [39]. De manera que, es posible aumentar la selectividad a ácido acrílico optimizando el contenido de galio y de vanadio. Los resultados del catalizador **Ga/B-0** sugieren que los cambios superficiales del

catalizador debido a la incorporación de las especies de Ga^{3+} pueden ser las responsables de la mayor producción de ácido acrílico.

En la **Tabla 3.4** también se muestran los resultados catalíticos para estos catalizadores cuando se lleva a cabo la reacción a un tiempo de contacto más bajo, W/F , de $200 \text{ g}_{\text{CAT}} \cdot \text{h} \cdot (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$. A partir de estos resultados se observa como el contenido de catalizador afecta principalmente a la conversión, siendo ésta menor cuanto menor es la cantidad de catalizador empleada para realizar el ensayo catalítico. Sin embargo, no se ve una influencia de la cantidad de catalizador respecto a la selectividad a ácido acrílico. En cualquier caso, el catalizador preparado por impregnación presenta mayores rendimientos a AA que los preparados por incorporación en el gel de síntesis.

3.2.3 Conclusiones

Con el fin de conocer el posible efecto promotor del galio, se han preparado dos series de catalizadores con diferentes composiciones en el gel de síntesis: i) catalizadores con una relación $\text{Mo}/\text{V}/\text{Te}/\text{Ga} = 1/0.6/0.17/x$ y diferentes contenidos de galio, $x = 0, 0.04, 0.08$ y 0.12 (**Serie A**), y ii) catalizadores con una sustitución parcial de V por Ga relación $\text{Mo}/(\text{V}+\text{Ga})/\text{Te} = 1/0.6/0.17$, donde el contenido total ($\text{Ga} + \text{V}$) se ha mantenido constante con el fin de observar el efecto de la sustitución de vanadio por galio durante la síntesis (**Serie B**).

Con excepción de los catalizadores **B-0.30** y **C-0.17**, cuyos difractogramas de rayos X no muestran la presencia de la fase activa M1, los catalizadores con galio presentan mayores selectividades a ácido acrílico, con una ligera disminución de la conversión de propano comparada con la obtenida para los catalizadores Mo-V-Te-O sin Ga. En ambas series de catalizadores el galio ha resultado ser un buen elemento promotor.

Este efecto positivo del Ga no se debe únicamente a la incorporación del mismo en la superficie sino que, además, su presencia parece favorecer la formación de fase M1 (cuando se incorpora en el gel de síntesis sustituyendo al vanadio en la proporción adecuada).

Mediante las técnicas de caracterización empleadas se pueden determinar diferencias importantes en las propiedades físico químicas entre ambas series de catalizadores (series A y B). Sin embargo, las diferencias observadas en la actividad catalítica se pueden explicar fácilmente si se relaciona con la composición de las fases cristalinas en cada uno de los catalizadores. De esta manera, a partir de los difractogramas de los catalizadores de la **serie A** es posible establecer la existencia de diferentes fases cristalinas (M1, M2, VOMO₄, TeMo₅O₁₆ y MoO₃), siendo la fase M1 la fase mayoritaria. En esta serie la presencia de otras fases como la M2 y la TeMo₅O₁₆ decrece a medida que aumenta la relación Ga/Mo. En ninguno de los materiales de la **serie B** se detecta la presencia de la fase VOMO₄, por lo tanto, la formación de dicha fase se encuentra favorecida para bajas relaciones Ga/V (características de la **serie A**).

En trabajos anteriores [20, 33, 36, 40] se ha propuesto que la fase ortorrómbica M1 (Te₂M₂₀O₅₇, M=Mo,V) contiene los pares Mo⁶⁺/Mo⁵⁺, V⁵⁺/V⁴⁺, así como especies Te⁴⁺, los cuales son activos y selectivos para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico. La presencia de las fases cristalinas M2 y TeMo₅O₁₆ puede tener un efecto positivo en la selectividad a productos de oxidación parcial, ya que ambas fases son activas y selectivas para la oxidación parcial de propileno (el propileno es el primer producto intermedio en la oxidación parcial de propano [36, 41]). Sin embargo, la presencia de la fase VOMO₄ (no selectiva en la oxidación parcial de hidrocarburos [22]) y de la fase ortorrómbica MoO₃ (inactiva para la oxidación de propano [22, 40]) debe tener un efecto negativo en el comportamiento catalítico para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.

Si se comparan los catalizadores Mo-V-Te preparados con una relación V/Mo=0.6 (A-0) o con una relación V/Mo=0.45 (B-0), se puede concluir que menores contenidos de vanadio dirigen a una mejor selectividad a ácido acrílico. Por lo tanto, uno de los aspectos importantes a tener en cuenta en la preparación de estos catalizadores es la optimización del contenido de vanadio (con el fin de evitar la formación de óxidos de vanadio no deseados como la fase VOMO₄).

La presencia de galio en los catalizadores Mo-V-Te-O tiene una influencia en la distribución de las fases cristalinas **Figura 3.4**. En vista de los resultados, parece que la incorporación de galio en las condiciones adecuadas favorece y/o estabiliza la formación de la fase M1. Para los catalizadores de la serie A existe una correlación directa entre la distribución de las fases cristalinas (% en peso de la fase M1) y la selectividad a ácido acrílico. A partir de todo lo expuesto anteriormente hay dos posibles efectos: (i) las especies de Ga³⁺ se pueden incorporar dentro de la red estructural de la fase M1, de manera que se favorece el aumento de la selectividad a ácido acrílico a bajas conversiones de propano; (ii) las especies de Ga³⁺ se pueden incorporar en la superficie del catalizador provocando un descenso de los centros ácidos y favoreciendo un aumento de la selectividad a ácido acrílico a altas conversiones de propano.

Por otro lado, la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano se puede emplear para determinar: i) la formación inicial de ácido acrílico (comparando los resultados a bajas conversiones de propano); y ii) la estabilidad del ácido acrílico en las condiciones de reacción (comparando los resultados a altas conversiones de propano) [26, 36, 41-49].

De los resultados de la **Figura 3.11** se deduce que la formación de ácido acrílico a bajas conversiones de propano (menor del 10%) se ve favorecida con el aumento del contenido de galio, incluso para pequeñas cantidades de galio. Este comportamiento sugiere que la incorporación de galio favorece una transformación más rápida del

propano a ácido acrílico que en los catalizadores convencionales Mo-V-Te-O. En este caso, la selectividad máxima a ácido acrílico alcanzada por los catalizadores con galio es del 60% (para una conversión del 30%), sólo ligeramente inferior a la publicada con anterioridad para los catalizadores promovidos con Nb, Mo-V-Te-Nb (selectividad del 70% para una conversión de propano del 30%)[50].

En el caso del estudio de la estabilidad del ácido acrílico (determinada por comparación de la selectividad a ácido acrílico a elevadas conversiones de propano) depende en gran medida de la relación Ga/Mo (**Figura 3.11**). El hecho de que la distribución de las fases en cada una de las series sea diferente no parece ser determinante en cuanto a la estabilidad del ácido acrílico, ya que si se comparan los dos catalizadores que no presentan galio, **A-0** y **B-0**, no se observan diferencias relevantes. Se empiezan a ver cambios con el aumento del contenido de galio siendo la relación óptima Ga/Mo diferente para cada una de las series de catalizadores preparadas. De manera que la presencia de galio en la superficie de los cristales tiene un efecto positivo. A la vista de los resultados, pequeñas cantidades de galio disminuyen la degradación de ácido acrílico como consecuencia de reacciones consecutivas, este hecho puede estar relacionado con el bloqueo de los centros ácidos por la incorporación de galio al material. Mientras que la incorporación de mayores cantidades de galio, sin sustitución de vanadio, parece favorecer la descomposición de ácido acrílico, disminuyendo la selectividad, a altas conversiones de propano.

3.3 CATALIZADORES Mo-V-Te PROMOVIDOS CON METALES POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior, donde se ha estudiado la incorporación de una sal de galio en el gel de síntesis para obtener un catalizador Mo-V-Te-O promovido con Ga, se ha decidido ampliar el estudio empleando otros elementos promotores con características similares. Uno de los elementos seleccionados ha sido el Nb, ya que ha demostrado ser un excelente promotor para

los sistemas Mo-V-Te-O en numerosos trabajos, especialmente para la reacción de oxidación parcial de propano. El otro elemento seleccionado para este estudio ha sido el Al. La incorporación de cationes Al^{3+} al sistema Mo-V-Te-O resulta potencialmente interesante, ya que pertenece al mismo grupo que el galio y, al igual que éste, tiene capacidad para adoptar coordinación tetraédrica u octaédrica [14].

De los materiales estudiados en el apartado anterior, el catalizador con Ga incorporado mediante el método de impregnación ha resultado ser el que mejores propiedades catalíticas presentaba con una menor carga de promotor. En base a estos resultados se decidió utilizar el mismo método de incorporación, la impregnación de Nb o Al como promotores de las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos Mo-V-Te-O para las reacciones de oxidación selectiva de propano y etano. Los resultados obtenidos se van a comparar con los del material con Ga incorporado por impregnación del apartado anterior, incluidos también en esta sección.

3.3.1 Caracterización físico-química de los catalizadores promovidos con Ga, Nb o Al por impregnación

La incorporación de cationes de Ga^{3+} , Al^{3+} o Nb^{5+} en un catalizador Mo-V-Te-O se ha realizado mediante la impregnación del catalizador previamente preparado por el método hidrotermal y activado a $600\text{ }^\circ\text{C}/\text{N}_2$, con la respectiva disolución acuosa de una sal de Ga, Al ó Nb, empleando una relación promotor/Mo = 0.0025. Con el fin de estudiar los efectos de una mayor carga de promotor, se preparó además un catalizador Mo-V-Te-O, por impregnación, empleando una relación Ga/Mo = 0.005. El sólido resultante se secó en aire a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y se sometió a un tratamiento térmico en flujo de N_2 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2h. En la **Tabla 3.5** se muestra la nomenclatura de los catalizadores preparados, junto con su composición, área específica y los resultados de TPR de hidrógeno. Comparativamente se han incluido en la misma tabla los datos del catalizador Mo-V-Te-O sin promotor.

Tabla 3.5: Características de los catalizadores impregnados con diferentes metales y calcinados a 450°C/N₂.

Catalizador	Composición Mo/V/Te/Me ^a	A _{BET} (m ² /g)	TPR	
			Temperatura (°C)	Consumo (mmolH ₂ /m ²)
B-0	1/0.32/0.12/0	6.78	497	0.82
Ga/B-0	1/0.32/0.11/0.0018	6.51	500	0.88
2Ga/B-0	1/0.32/0.11/0.0038	6.31	506	0.93
Al/B-0	1/0.32/0.11/0.0013	6.43	517	0.89
Nb/B-0	1/0.35/0.11/0.0026	6.95	524	0.89

a) Siendo Me el metal impregnado en cada caso.

Comparando los resultados de los catalizadores impregnados con los del catalizador de partida, el área superficial no se ve afectada por la incorporación del promotor mediante la impregnación a volumen de poro y el tratamiento térmico a 450°C/N₂.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se han determinado las estructuras cristalinas presentes en cada uno de los catalizadores impregnados después del tratamiento térmico en nitrógeno a 450°C. En la **Figura 3.12** se muestra los difractogramas de rayos X de los catalizadores Mo-V-Te-O con Nb, Al o Ga, así como el difractograma del catalizador Mo-V-Te-O sin promotor (**B-0**), sobre el cual se han impregnado los distintos promotores. En general, no se observan diferencias entre los DRX de los catalizadores impregnados y el catalizador de partida B-0. Todos los catalizadores presentan la fase M1 como estructura mayoritaria, junto con el resto de fase principales presentes en el catalizador de origen, M2 y TeMo₅O₁₆. Sin embargo, se aprecian cambios en las intensidades relativas de difracciones existentes en el catalizador de origen sin promotor, con incluso desaparición de algunos picos dependiendo del promotor incorporado. Por lo tanto, podemos decir

3. Óxidos mixtos MoVTeO con promotores

que la incorporación de cationes Nb, Al o Ga mediante impregnación a volumen de poro sobre la superficie del catalizador Mo-V-Te-O seguida del tratamiento térmico a 450°C, parece afectar la descomposición y transformación de algunas de las fases presentes en el catalizador de origen. Estos cambios parecen afectar fundamentalmente al contenido de la fase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ y la fase minoritaria MoO_3 ortorrómbica (molibdita), también presente en el catalizador sin calcinar. La molibdita, es una fase cristalina con una señal por difracción de rayos X muy alta, lo que da lugar a difracciones intensas aún cuando su presencia en la muestra sea pequeña.

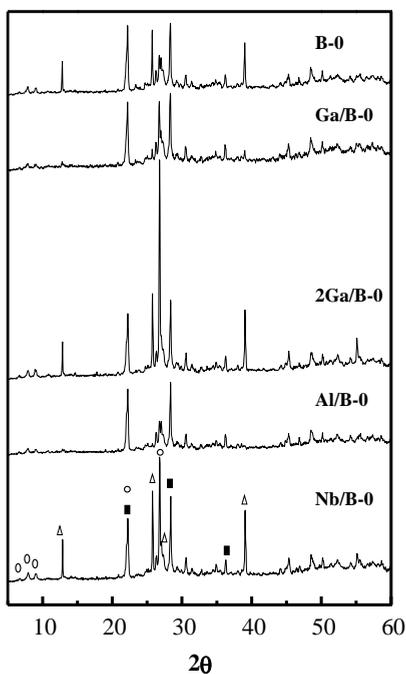


Figura 3.12: Difractogramas de rayos X de los catalizadores MoVTeO impregnados con Nb (Nb/B-0), Al (Al/B-0) ó Ga (Ga/B-0 y 2Ga/B-0) y tratados térmicamente a 450°C/N₂. Comparativamente se incluye el difractograma del catalizador MoVTeO sin promotor (B-0) preparado por el método HT y tratado térmicamente a 600°C/N₂. Símbolos: M1 (○); M2 (■) MoO₃ (Δ).

Los distintos catalizadores impregnados se han investigado por espectroscopía Raman, con el fin de determinar si los entornos de coordinación del catalizador de partida Mo-V-Te-O se han visto modificados por la incorporación de los respectivos cationes metálicos, (**Figura 3.13**).

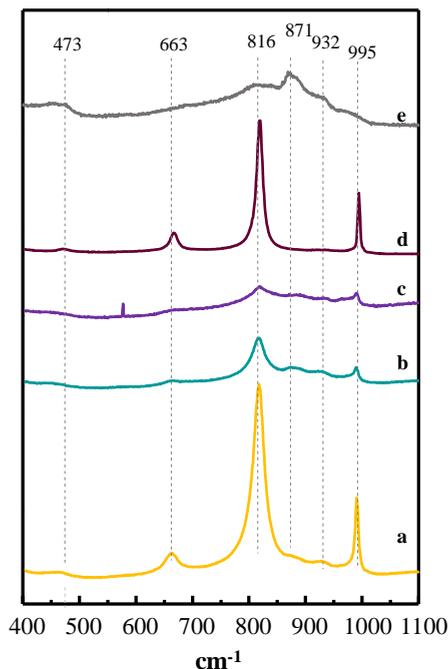


Figura 3.13: Espectros Raman de los catalizadores preparados por impregnación. a) Nb/B-0; b) Al/B-0; c) 2Ga/B-0; d) Ga/B-0; e) B-0.

En primer lugar se observa como los espectros de los materiales impregnados, (**Figura 3.13** espectros a, b, c, y d), tienen un perfil diferente al del material sin impregnar, (**Figura 3.13**, espectro e). Después de la impregnación se observa la aparición de tres bandas a 663, 816 y 995 cm⁻¹. La intensidad relativa de estos tres picos varía en función del catión metálico impregnado. En el caso de los materiales impregnados con Ga ó Nb, se observan las intensidades más altas para estas tres

bandas en comparación con el resto de materiales impregnados, aunque para todos los materiales presentan una intensidad relativa entre ellas muy similar. Se observa una banda de intensidad débil a 663 cm^{-1} , y dos picos estrechos de alta intensidad a 816 y 995 cm^{-1} . La presencia de estas bandas a 663 , 816 y 995 cm^{-1} se ha relacionado con enlaces Mo-O-Te y Mo-O-Mo en las fases $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ y MoO_3 [51]. De manera que, tal y como se observó en el aparatado anterior, la incorporación de los promotores modifica parcialmente entornos de coordinación de los óxidos mixtos de Mo-V-Te-O, influyendo en su estabilidad estructural, lo que parece afectar fundamentalmente al contenido y grado de cristalización de las fases $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ y MoO_3 .

En cuanto a las propiedades ácido-base en la superficie de estos catalizadores, la **Figura 3.14A** muestra los espectros TPD- NH_3 , para una relación $m/z = 15$ uma. En general, se observa cómo, en todos los casos, la intensidad de la banda asociada a la señal 15 uma es menor en los catalizadores con promotor que en el catalizador sin promotor, Mo-V-Te-O. Esto sugiere que la concentración de centros ácidos en superficie disminuye cuando se incorpora el correspondiente catión metálico al óxido mixto (Mo-V-Te-O). En principio, este efecto debería ser beneficioso sobre las propiedades catalíticas de estos materiales para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico. El control de la concentración de centros ácidos en la superficie del catalizador parece fundamental para obtener selectividades a ácido acrílico altas durante la oxidación parcial de propano. En este sentido, se han publicado trabajos donde se observa que la adición de cationes de metales alcalinos en óxidos Mo-V-Sb disminuye la acidez de estos materiales, favoreciendo un incremento de la selectividad a ácido acrílico [35].

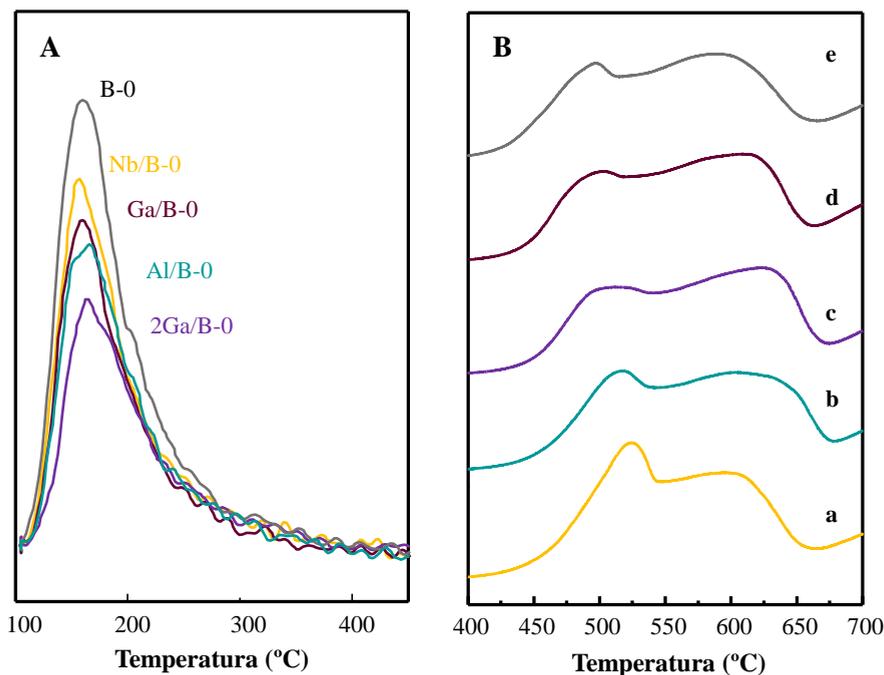


Figura 3.14: Espectros A) TPD-NH₃ y B) TPR-H₂ de los catalizadores impregnados: a) Nb/B-0. b) Al/B-0; c) 2Ga/B-0, d) Ga/B-0, e) B-0.

Una de las características más importantes de este tipo de materiales, a parte de la presencia de la estructura tipo M1, son las propiedades redox que presentan. Por este motivo se ha estudiado mediante TPR de hidrógeno, el cambio en las propiedades redox de los catalizadores Mo-V-Te-O (antes y después del tratamiento de incorporación de promotores). En la **Figura 3.14B** se muestran las curvas de TPR de hidrógeno, donde se observa como el perfil de consumo de hidrógeno en función de la temperatura es similar en todos los casos. Lo más característico son dos bandas de reducción, centradas aproximadamente alrededor de 500 y 600°C para el catalizador Mo-V-Te-O sin promotor, cuyos máximos se desplazan ligeramente hacía temperaturas más altas en función del catión metálico incorporado. Este efecto es más pronunciado en el caso del material impregnado con niobio en el que la temperatura de reducción pasa de aproximadamente 496 a 524°C. Por otro lado, en

la **Tabla 4.5** se pueden observar las cantidades de H₂ obtenidas en el TPR para cada uno de los materiales. Los catalizadores impregnados presentan contenidos ligeramente superiores en el consumo de hidrógeno que el catalizador sin impregnar. En el caso de la impregnación con Ga, se observa como para los catalizadores **Ga/B-0** y **2Ga/B-0** se consumen 0.88 y 0.93 mmol_{H2}/m², consumos ligeramente superiores a los observados para el catalizador Mo-V-Te-O sin Ga (0.82 mmol_{H2}/m²).

Por lo tanto, a partir de los resultados de la caracterización realizada sobre estos materiales, podemos decir que la incorporación de un catión metálico (Al, Ga ó Nb) promotor sobre un catalizador Mo-V-Te-O, mediante impregnación a volumen de poro seguido de un tratamiento térmico a 450°C/N₂, afecta tanto a las propiedades redox y ácidas de los materiales resultantes, como a la distribución de algunas de las fases cristalinas no activas para la oxidación de propano.

3.3.2 Resultados catalíticos

3.3.2.1 Oxidación parcial de propano a ácido acrílico

En el apartado anterior se veía como mediante la incorporación de Ga como promotor en un óxido mixto de Mo-V-Te, mediante el método de impregnación, se alcanzaban rendimientos a ácido acrílico ligeramente superiores a los obtenidos cuando el promotor era incorporado a través del gel de síntesis (mediante síntesis hidrotermal). Además del buen comportamiento catalítico, la incorporación de un metal mediante el método de impregnación permite reducir la carga del promotor de manera considerable, del 8% al 0.25%.

En este apartado se ha estudiado la incorporación, mediante el método de impregnación, de otros cationes metálicos (de Nb y Al) en un óxido de Mo-V-Te-O. Estos materiales han sido probados para la reacción de oxidación parcial de propano a ácido acrílico con el fin de determinar si además del método de incorporación, el tipo de catión metálico también tiene influencia sobre las propiedades catalíticas

En la **Tabla 3.6** se pueden observar los resultados catalíticos para la reacción de oxidación parcial de propano a 400°C y un tiempo de contacto, W/F, 203 g_{CAT} h (mol_{C₃H₈})⁻¹, de los catalizadores Mo-V-Te-O modificados, por impregnación, con cationes de Ga, Al y Nb. A la vista de estos resultados, se puede concluir que en todos los casos, la presencia del promotor en superficie lleva asociado un incremento de la selectividad a ácido acrílico durante la oxidación parcial de propano. Se ha indicado anteriormente que la incorporación de galio en el gel de síntesis da lugar a una mejora de la selectividad a ácido acrílico (aunque con una ligera disminución de la conversión de propano). Sin embargo, con el método de impregnación, la conversión de propano se mantiene.

En el caso de la incorporación de Al se observa un efecto similar sobre la selectividad a ácido acrílico (catalizador **Al/B-0**, **conversión 31.9%**), mientras que para el catalizador impregnado con cationes Nb se observa además un ligero aumento de la conversión de propano (catalizador **Nb/B-0**, **conversión 39.8%**).

Tabla 3.6: Propiedades catalíticas de catalizadores M/MoVTeO (M= Ga, Al, Nb)

Catalizador	Conversión (%) ^a	Selectividad (%) ^b					R (%)
		AA	C ₃ H ₆	AcA	CO	CO ₂	
B-0	31.5	48.7	1.5	8.3	21.9	19.0	15.3
Ga/B-0	32.2	52.0	1.4	8.5	19.8	17.4	16.8
2Ga/B-0	34.0	52.7	1.4	8.4	19.6	17.2	17.9
Al/B-0	31.9	60.2	1.6	7.3	15.9	14.1	19.2
Nb/B-0	39.8	61.2	1.2	7.1	16.0	14.0	24.4

a) Conversión de propano a una temperatura de 400°C.

b) Rendimiento de AA definido como moles AA producidos /moles C₃H₈ alimentados.

Al duplicar el contenido de galio (catalizador **2Ga/B-0**) con respecto al catalizador **Ga/B-0**, se obtiene un catalizador más activo y selectivo. En ambos casos se aumenta el rendimiento global debido a la mejora tanto de la conversión como de la selectividad con respecto al catalizador de partida sin promotor. Sin embargo, el empleo de metales como aluminio o niobio ha resultado ser todavía más efectivo que para el caso del galio. Así, incorporando la mínima cantidad de metal en ambos casos ($Me/Mo=0.0025$), se obtienen mayores rendimientos a ácido acrílico que para el catalizador de Ga impregnado con el doble de carga (**2Ga/B-0**), bajo las mismas condiciones de reacción. Las selectividades a ácido acrílico de los catalizadores **Al/B-0** (60%) y **Nb/B-0** (61%) son en ambos casos muy similares. Por otro lado, en el catalizador con aluminio, no se aprecian cambios en la conversión de propano con respecto al catalizador Mo-V-Te-O sin promotor. Sin embargo, para el catalizador con niobio, la conversión de propano es mayor, y el rendimiento a ácido acrílico aumenta un 10%, respecto al catalizador inicial (**Tabla 3.6**).

En la **Figura 3.15** se muestra la evolución de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano para los catalizadores impregnados con promotor (Al, Ga o Nb) y el catalizador de origen Mo-V-Te-O sin promotor (muestra **B-0**). Con fines comparativos, y dado que el mejor catalizador de esta serie es el con que contiene niobio, en la **Figura 3.15** se han incluido los resultados catalíticos obtenidos con un catalizador optimizado Mo-V-Te-Nb-O preparado por el método hidrotermal (**Nb-HT**), donde el niobio se ha incorporado a través del gel de síntesis.

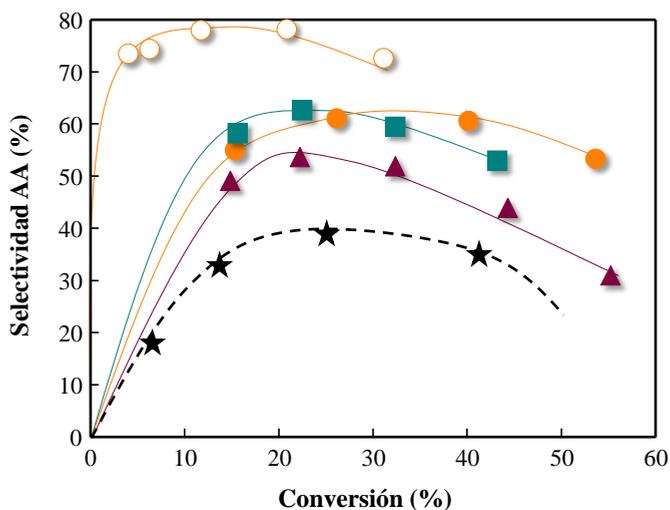


Figura 3.15: Conversión de propano frente a la selectividad a ácido acrílico para los catalizadores impregnados: (●) Nb/B-0; (■) Al/B-0; (▲) Ga/B-0. Comparativamente se han incluido los resultados del catalizador Mo-V-Te-O (*) (B-0); y un catalizador optimizado Mo-V-Te-Nb-O, preparado hidrotérmicamente con Nb en el gel de síntesis (○) Nb-HT. Condiciones de reacción: $W/F = 200 \text{ g}_{\text{CAT}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$, relación molar: $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 4/8/30/58$.

Se puede observar como los catalizadores impregnados con diferentes promotores (Ga, Al y Nb) presentan en todos los casos selectividades a ácido acrílico superiores a las obtenidas con el catalizador Mo-V-Te-O sin promotor (B-0) para todo el rango de conversión de propano estudiado. Las selectividades más altas se obtienen para los catalizadores impregnados con Al o Nb. Para bajas conversiones de propano (< 25%) la selectividad a ácido acrílico aumenta al aumentar la conversión de propano, alcanzando un máximo muy similar, alrededor del 60%, para ambos catalizadores (Al/B-0 y Nb/B-0). Sin embargo, la pérdida de selectividad por descomposición de ácido acrílico al aumentar la conversión de propano, se ve más favorecida en el catalizador impregnado con Al que en el impregnado con Nb. Así, para el catalizador Al/B-0 se observa una caída de selectividad del 10% para un aumento de conversión del 20% aproximadamente. Mientras que en el catalizador impregnado con Nb la

selectividad a ácido acrílico se mantiene alrededor de un 60% para mayores conversiones de propano.

Si se comparan los resultados del catalizador promovido con Nb, por impregnación (**Nb/B-0**), con los obtenidos para el catalizador Mo-V-Te-Nb de referencia (**Nb-HT**), se observa que, para éste último, la máxima selectividad a ácido acrílico es un 20% más alta. Además, ésta se alcanza para una conversión de propano un 10% más baja que para el catalizador con Nb (**Nb/B-0**). La tendencia que se observa para la caída de selectividad a ácido acrílico a altas conversiones de propano, parece sugerir que a conversiones de propano superiores al 40%, las selectividades a ácido acrílico del catalizador **Nb-HT** serían similares o inferiores a las del catalizador Nb/B-0. Sin embargo, debido a la baja actividad catalítica del catalizador Nb-HT, no se han podido obtener resultados por encima del 30% de conversión de propano para éste catalizador.

3.3.3 Conclusiones

A lo largo de este apartado se ha querido estudiar la influencia de diferentes promotores, Ga^{3+} , Al^{3+} y Nb^{5+} , incorporados por impregnación al catalizador Mo-V-Te-O preparado por el método HT.

Mediante el estudio de las propiedades físico químicas se ha podido comprobar que el tratamiento de impregnación con cualquiera de estos promotores, seguido de un tratamiento térmico a $450^\circ\text{C}/\text{N}_2$, modifica las propiedades redox y ácidas de los materiales resultantes, así como la distribución de las fases cristalinas, especialmente las no activas para la oxidación de propano.

Respecto a las propiedades redox, determinadas mediante TPR- H_2 , se ha observado un desplazamiento de los máximos de reducción, a mayores temperaturas, para los materiales con promotores, lo que indica una menor reducibilidad de los catalizadores con promotor incorporado (Ga^{3+} , Al^{3+} ó Nb^{5+}). Pero, sin embargo, los

materiales con promotores muestran un aumento del consumo de hidrogeno respecto al catalizador sin promotor, lo que sugiere que los primeros tienen un estado de oxidación medio ligeramente superior al catalizador sin promotor.

Respecto a los cambios en las propiedades ácido-base, en todos los casos se aprecia una disminución importante de la acidez superficial del catalizador Mo-V-Te con la incorporación de cationes tales como Ga, Al ó Nb. Aparentemente, estos cationes interaccionan con la superficie del catalizador.

Por otra parte, todos los catalizadores Mo-V-Te con promotor mostraron selectividades a ácido acrílico más altas que las observadas para el catalizador sin promotor, siendo el catalizador impregnado con Nb el que parece mostrar las propiedades redox y ácido-base más apropiadas para llevar a cabo la oxidación de propano a ácido acrílico.

Sin embargo, a diferencia de lo que se observó para el caso del Ga (apartado anterior), la incorporación de Nb es más favorable (en términos de selectividad a ácido acrílico) cuando se lleva a cabo a través del gel de síntesis que cuando se realiza por impregnación. Esto se explica porque la incorporación de niobio en el gel de síntesis favorece la formación de la fase M1 [1-25].

Señalar que estos catalizadores Mo-V-Te impregnados con cationes de Ga, Al ó Nb también se probaron para la ODH de etano (aunque los resultados no se han incluido en esta tesis). A diferencia de los resultados presentados en este apartado para la oxidación parcial de propano (la presencia del promotor aumenta la selectividad a ácido acrílico), en la reacción de ODH no se observaron diferencias entre los catalizadores preparados con promotor o sin promotor. Esto sugiere que, en el caso de la oxidación parcial de propano, el efecto de estos promotores (y de la modificación de la acidez del catalizador) está relacionada con la etapa de oxidación de propileno a ácido acrílico y/o con la degradación de ácido acrílico. Por ello, los catalizadores deben presentar unas propiedades redox y ácidas determinadas para

3. Óxidos mixtos MoVTeO con promotores

poder transformar de manera selectiva la olefina (propileno) en el producto oxigenado de interés (ácido acrílico). Mientras que en el caso de la ODH de etano, el producto final es la olefina (etileno) y sólo es necesario optimizar la primera etapa de reacción (activación del alcano), la cual se lleva a cabo con la fase M1.

3.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Saito, M.; Watanabe, S.; Takahara, I.; Inaba, M.; Murata, K., *Catalysis Letters* 89 (2003) 213-217
- [2] Nakagawa, K.; Kajita, C.; Ide, Y.; Okamura, M.; Kato, S.; Kasuya, H.; Ikenaga, N.-O.; Kobayashi, T.; Suzuki, T., *Catal. Lett.* 64 (2000) 215-221
- [3] Buckles, G. J.; Hutchings, G. J., *Catal. Today* 31 (1996) 233-246
- [4] Abdul Hamid, S. B.; Derouane, E. G.; Meriaudeau, P.; Naccache, C., *Catal. Today* 31 (1996) 327-334
- [5] Davies, T.; Taylor, S. H., *Catal. Lett.* 93 (2004) 151-154
- [6] Derouane-Abd Hamid, S. B.; Pal, P.; He, H.; Derouane, E. G., *Catalysis Today* 64 (2001) 129-138
- [7] Cheng, Y.-T.; Jae, J.; Shi, J.; Fan, W.; Huber, G. W., *Angew. Chem., Int. Ed.* 51 (2012) 1387-1390, S1387/1-S1387/10
- [8] Ueda, W.; Oshihara, K., *Applied Catalysis A: General* 200 (2000) 135-143
- [9] Shiju, N. R.; Guliants, V. V., *Catal. Commun.* 9 (2008) 2253-2256
- [10] Oliver, J. M.; López Nieto, J. M.; Botella, P., *Catalysis Today* 96 (2004) 241-249
- [11] Korovchenko, P.; Shiju, N. R.; Dozier, A. K.; Graham, U. M.; Guerrero-Perez, M. O.; Guliants, V. V., *Top. Catal.* 50 (2008) 43-51
- [12] Ueda, W.; Oshihara, K., *Appl. Catal., A* 200 (2000) 135-143
- [13] Sulikowski, B.; Olejniczak, Z.; Corberan, V. C., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10323-10330
- [14] Yeh, R. M.; Xu, J.; Seeber, G.; Raymond, K. N., *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6228-6239
- [15] Melo, L.; Diaz, Y.; Mediavilla, M.; Albornoz, A.; Brito, J. L., *Catal. Lett.* 97 (2004) 105-109
- [16] Shannon, R., *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976) 751-767
- [17] DeSanto, P.; Buttrey, D. J.; Grasselli, R. K.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F.; Toby, B. H.; Vogt, T., *Zeitschrift Fur Kristallographie* 219 (2004) 152-165
- [18] De Santo, P., Jr.; Buttrey, D. J.; Grasselli, R. K.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F.; Toby, B. H.; Vogt, T., *Top. Catal.* 23 (2003) 23-38
- [19] Ivars, F.; Botella, P.; Dejoz, A.; Nieto, J. M. L.; Concepcion, P.; Vazquez, M. I., *Top. Catal.* 38 (2006) 59-67
- [20] Wagner, J. B.; Timpe, O.; Hamid, F. A.; Trunschke, A.; Wild, U.; Su, D. S.; Widi, R. K.; Hamid, S. B. A.; Schloegl, R., *Top. Catal.* 38 (2006) 51-58
- [21] Concepcion, P.; Hernandez, S.; Nieto, J. M. L., *Appl. Catal., A* 391 (2011) 92-101
- [22] Vitry, D.; Morikawa, Y.; Dubois, J. L.; Ueda, W., *Top. Catal.* 23 (2003) 47-53
- [23] Solsona, B.; Vázquez, M. I.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepción, P.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* 252 (2007) 271-280
- [24] Yang, X.; Zhang, W.; Feng, R.; Ji, W.; Au, C.-T., *Catal. Lett.* 124 (2008) 288-296
- [25] Popova, G. Y.; Andrushkevich, T. V.; Dovlitova, L. S.; Aleshina, G. A.; Chesalov, Y. A.; Ishenko, A. V.; Ishenko, E. V.; Plyasova, L. M.; Malakhov, V. V.; Khramov, M. I., *Appl. Catal., A* 353 (2009) 249-257
- [26] Concepción, P.; Hernández, S.; López Nieto, J. M., *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 92-101

- [27] Solsona, B.; Vazquez, M. I.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepcion, P.; Lopez Nieto, J. M., *J. Catal.* **252** (2007) 271-280
- [28] Wachs, I. E.; Jehng, J.-M.; Ueda, W., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2275-2284
- [29] Dieterle, M.; Mestl, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 822-826
- [30] Himeno, S.; Kitazumi, I.; Sano, K.-I., *Anal. Sci.* **15** (1999) 35-40
- [31] Ivars, F.; Solsona, B.; Rodríguez-Castellón, E.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* **262** (2009) 35-43
- [32] Zhu, Y.; Lu, W.; Li, H.; Wan, H., *J. Catal.* **246** (2007) 382-389
- [33] Botella, P.; Lopez Nieto, J. M.; Solsona, B.; Mifsud, A.; Marquez, F., *J. Catal.* **209** (2002) 445-455
- [34] Schon, G., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena* **2** (1973) 75-86
- [35] Ivars, F.; Solsona, B.; Soriano, M.; López Nieto, J. M., *Topics in Catalysis* **50** (2008) 74-81
- [36] Baca, M.; Pigamo, A.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Catalysis Communications* **6** (2005) 215-220
- [37] Holmberg, J.; Wagner, J. B.; Haeggblad, R.; Hansen, S.; Wallenberg, L. R.; Andersson, A., *Catal. Today* **128** (2007) 153-160
- [38] Häggblad, R.; Wagner, J. B.; Deniau, B.; Millet, J. M. M.; Holmberg, J.; Grasselli, R. K.; Hansen, S.; Andersson, A., *Topics in Catalysis* **50** (2008) 52-65
- [39] Tsuji, H.; Koyasu, Y., *Journal of the American Chemical Society* **124** (2002) 5608-5609
- [40] Baca, M.; Pigamo, A.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Topics in Catalysis* **23** (2003) 39-46
- [41] De Santo, P., Jr.; Buttrey, D. J.; Grasselli, R. K.; Pyrz, W. D.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F., Jr.; Vogt, T.; Toby, B. H., *Top. Catal.* **38** (2006) 31-40
- [42] Lin, M. M., *Applied Catalysis A: General* **207** (2001) 1-16
- [43] Grasselli, R. K., *Catalysis Today* **99** (2005) 23-31
- [44] Ueda, W.; Vitry, D.; Kato, T.; Watanabe, N.; Endo, Y., *Research on Chemical Intermediates* **32** (2006) 217-233
- [45] Pyrz, W. D.; Blom, D. A.; Shiju, N. R.; Guliants, V. V.; Vogt, T.; Buttrey, D. J., *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 10043-10049
- [46] Popova, G. Y.; Andrushkevich, T. V.; Chesalov, Y. A.; Plyasova, L. M.; Dovlitova, L. S.; Ischenko, E. V.; Aleshina, G. I.; Khramov, M. I., *Catal. Today* **144** (2009) 312-317
- [47] Beato, P.; Blume, A.; Girgsdies, F.; Jentoft, R. E.; Schloegl, R.; Timpe, O.; Trunschke, A.; Weinberg, G.; Basher, Q.; Hamid, F. A.; Hamid, S. B. A.; Omar, E.; Mohd Salim, L., *Appl. Catal., A* **307** (2006) 137-147
- [48] Celaya Sanfiz, A.; Hansen, T. W.; Sakthivel, A.; Trunschke, A.; Schloegl, R.; Knoester, A.; Brongersma, H. H.; Looi, M. H.; Hamid, S. B. A., *J. Catal.* **258** (2008) 35-43
- [49] Shiju, N. R.; Rondinone, A. J.; Mullins, D. R.; Schwartz, V.; Overbury, S. H.; Guliants, V. V., *Chem. Mater.* **20** (2008) 6611-6616
- [50] Ivars, F.; Solsona, B.; Hernández, S.; López Nieto, J. M., *Catalysis Today* **149** (2010) 260-266
- [51] Botto, I. L.; Cabello, C. I.; Thomas, H. J., *Materials Chemistry and Physics* **47** (1997) 37-45

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS MoVTeNbO EMPLEANDO EL MÉTODO DE REFLUJO

4.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

Como se ha indicado en la introducción, la preparación de óxidos mixtos Mo-V-Te-Nb-O, empleados como catalizadores en las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos ligeros, se lleva a cabo en dos etapas: i) preparación del precursor, y ii) tratamiento térmico del precursor en atmósfera inerte.

La síntesis de los precursores se ha llevado a cabo mayoritariamente mediante síntesis hidrotermal o empleando un método de “co-precipitación”. Recientemente se ha propuesto la síntesis a reflujo como un nuevo método para la preparación de catalizadores basados en óxidos de MoVTeNb empleados en las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos ligeros [1, 2]. Hasta ahora estos materiales se han preparado tradicionalmente mediante los métodos “hidrotermal” y “co-precipitación”, con los cuales se han obtenido los catalizadores con los mejores resultados catalíticos en las reacciones de (am)oxidación parcial de alcanos ligeros. Sin embargo, por lo que respecta a las propiedades catalíticas de los óxidos de Mo-V-Te-Nb el empleo de estos métodos tradicionales para su síntesis no ha supuesto ninguna mejora significativa en el rendimiento de las reacciones de oxidación parcial de alcanos para las que se han estudiado [3-5]. Al parecer, a pesar de las ventajas de los métodos de síntesis hidrotermal y de co-precipitación, las restricciones de los mismos limitan el avance en el desarrollo de materiales con propiedades catalíticas mejoradas.

Por un lado, el método hidrotermal, que consiste en calentar el gel de síntesis en un sistema cerrado, permite controlar la atmósfera e incrementar la temperatura de síntesis por encima del punto ebullición del disolvente (en este caso el agua), lo que aumenta la presión y mejora el poder solvente de dicho disolvente. Estas características de síntesis facilitan la formación de fases cristalinas estables a través del acceso a sistemas metaestables. Sin embargo, el hecho de que la síntesis hidrotermal tenga lugar en un sistema cerrado limita las acciones de observación e intervención durante la síntesis. Por el contrario, el método de co-precipitación

consiste en un sistema abierto, permitiendo la observación y la modificación del medio de reacción, cuyas propiedades químico-físicas pueden ir variando durante el transcurso de la reacción. No obstante, el método de co-precipitación no permite alcanzar las elevadas temperaturas y presiones características en la síntesis hidrotermal, así como el control de la atmósfera de síntesis. Además, dado que en el método de co-precipitación la formación de fases sólidas tiene lugar en parte por evaporación del disolvente, se obtienen precursores más amorfos y heterogéneos respecto a los sólidos más cristalinos que se obtienen mediante el método hidrotermal. Otra diferencia significativa entre ambos métodos es la formación de un precipitado compuesto por la totalidad (la misma relación atómica) de los elementos presentes el gel de síntesis (salvo los volátiles) por el método de *co-precipitación*, mientras que la composición del sólido obtenido por el método hidrotermal no coincide con la composición del gel de síntesis.

En este sentido, el empleo del método de reflujo propuesto por nuestro grupo recientemente aparece como una alternativa a los métodos tradicionales empleados en la síntesis de catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos. En efecto, el método de reflujo podría presentar gran parte de las ventajas de los dos métodos anteriores, ya que permite el acceso tanto a temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente y una atmósfera controlada (característico del método hidrotermal, HT), como la homogeneización, observación y modificaciones de los parámetros de síntesis durante todo el proceso (característico del método de co-precipitación). Además, es importante resaltar que el método de reflujo supone un avance adicional en comparación con los otros métodos facilitando el control sobre las condiciones y parámetros de síntesis durante todo el proceso. Ninguno de los dos métodos (HT o Co-precipitación) permite dicho control.

Sin embargo, los tiempos de síntesis (más de diez días) reportados inicialmente para la obtención de catalizadores con resultados catalíticos competitivos eran un inconveniente para el empleo del método de reflujo. El reto planteado en esta tesis consiste en estudiar y comprender el efecto de los parámetros de síntesis de los catalizadores óxidos de Mo-V-Te-Nb mediante el método de reflujo, con el fin de optimizar los tiempos de síntesis y las propiedades catalíticas de los mismos para las reacciones de oxidación parcial de etano y propano.

4.2 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS MEDIANTE EL MÉTODO DE REFLUJO PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Mo-V-Te-Nb-O

Con el fin de optimizar los materiales basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb, se ha estudiado la influencia de algunas condiciones de síntesis: temperatura (80, 100 y 110°C) y tiempo de reflujo (24, 48, 96 h). En todos los casos, se han estudiado tanto los materiales después de secado (a 100°C durante 10h), como después de la activación térmica a 600°C, en atmósfera de nitrógeno, durante 2h.

En la **Tabla 4. 1** se muestran las variables de síntesis empleadas para llevar a cabo la preparación de materiales por el método de reflujo, las composiciones de los materiales antes y después de la activación térmica (determinada por AES-ICP), así como el área superficial (S_{BET}) y las fases cristalinas mayoritarias en los materiales tratados térmicamente a 600°C. En todos los casos, se ha empleado la misma composición en el gel de síntesis, con una relación atómica Mo/V/Te/Nb de 1/0.3/0.16/0.16.

Para los materiales antes de tratamiento térmico, se observa que el aumento de la temperatura de síntesis favorece un aumento de la incorporación de V y Te al sólido (aumentando la relación V/Mo y Te/Mo). En general, estos materiales presentan

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTenb empleando el método de reflujo

Tabla 4. 1: Características de los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb preparados por el método de reflujo antes y después de ser activados a 600°C en flujo de N₂.

Muestra	Condiciones síntesis	pH final	Composición (Mo/V/Te/Nb) ^{a,b}		S _{BET} (m ² /g)	Fases Cristalinas (DRX) ^c
			Precipitado	Activado a 600°C		
A5-1	80°C/24h	2.6	1.00/0.08/0.2/0.23	1/0.11/0.19/0.26	0.1	Mo ₅ O ₁₄
A5-2	80°C/48 h	2.8	1.00/0.14/0.24/0.26	1/0.80/0.20/0.23	0.7	Mo ₅ O ₁₄ , TeMo ₅ O ₁₆ M1
A5-3	80°C/96h	3.3	1.00/0.16/0.26/0.28	1/0.11/0.21/0.22	1.4	Mo ₅ O ₁₄ , TeMo ₅ O ₁₆ M1
B5-1	100°C/24h	3.5	1.00/0.13/0.23/0.27	1/0.13/0.23/0.27	0.8	Mo ₅ O ₁₄ , TeMo ₅ O ₁₆ M1
B5-2	100°C/48h	3.8	1.00/0.14/0.24/0.26	1/0.14/0.24/0.26	2.5	Mo ₅ O ₁₄ , TeMo ₅ O ₁₆ M1
B5-4	100°C/96h	4.4	1.00/0.16/0.26/0.28	1/0.16/0.26/0.28	4.2	Mo ₅ O ₁₄ , TeMo ₅ O ₁₆ M1
C5-1	110°C/24h	4.3	1.00/0.17/0.25/0.29	1/0.17/0.25/0.29	2.0	Mo ₅ O ₁₄ , TeMo ₅ O ₁₆ M1
C5-2	110°C/48h	4.3	1.00/0.16/0.25/0.27	1/0.16/0.25/0.27	3.6	Mo ₅ O ₁₄ , TeMo ₅ O ₁₆ M1
C5-4	110°C/96h	4.4	1.00/0.17/0.22/0.24	1/0.17/0.22/0.24	4.6	TeMo ₅ O ₁₆ , M1

a) Relación atómica Mo/V/Te/Nb = 1/0.3/0.16/0.16 en el gel de síntesis. Presecado a 100°C. Sólidos activados a 600°C bajo flujo de N₂.

b) Composición química de los catalizadores determinada por AES-ICP. ^c Fases cristalinas mayoritarias determinadas por DRX en los sólidos activados a 600°C : Mo₅O₁₄, TeMo₅O₁₆ [JCPDS: 31-0874], M1 = (TeO)₂M₂₀O₅₆ [JCPDS:18-582].

áreas superficiales relativamente bajas, sin embargo, cabe destacar que el área superficial aumenta conforme aumentan tanto la temperatura como el tiempo de síntesis. Cabe destacar en este punto que hasta la fecha los tiempos de síntesis (más de 10 días) reportados para la obtención de catalizadores con resultados catalíticos competitivos eran un inconveniente para el empleo del método de reflujo, suponiendo las síntesis presentadas una mejora considerable en este aspecto.

4.2.1 Caracterización físico química de los materiales

En la **Figura 4.1** se muestran los difractogramas de rayos-X de los Mo-V-Te-Nb-O frescos, sin activación térmica final, empleando diferentes temperaturas y tiempos de síntesis.

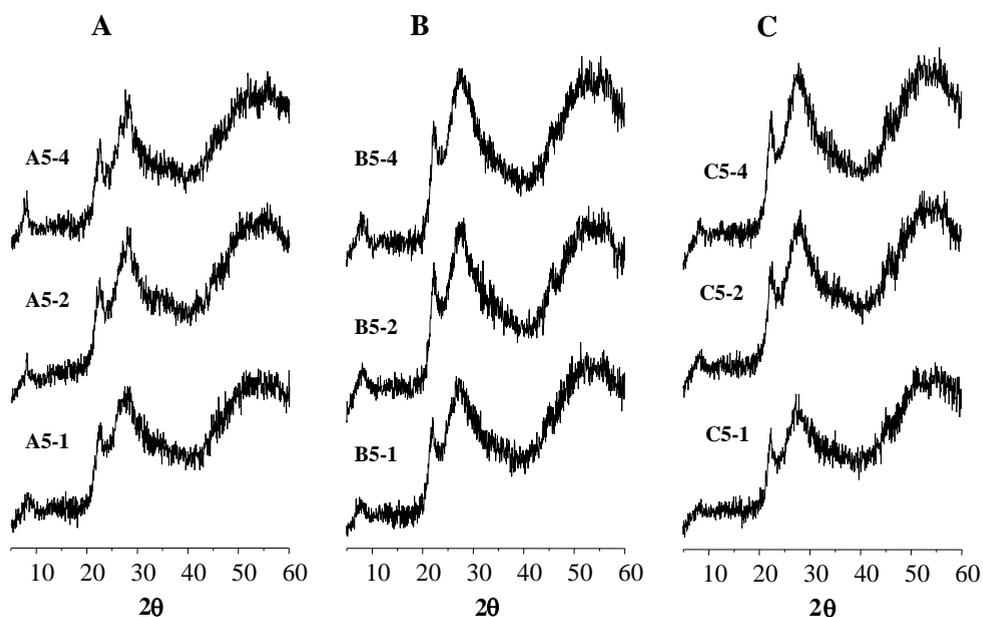


Figura 4.1: Difractogramas de rayos X de los catalizadores MoVTeNbO sin activar preparados por el método de reflujo A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1), 48 h (A5-2) y 96 h (A5-4); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1), 48 h (B5-2) y 96 h (B5-4); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1), 48h (C5-2) y 96h (C5-4).

En general estos materiales muestran baja cristalinidad, con la presencia de bandas anchas y poco intensas. El pico de difracción 2Θ alrededor de 22° se atribuye a la reflexión (0,0,1), típica de bronce de molibdeno, que está relacionada con una disposición laminar contigua entre planos de molibdenos en coordinación octaédrica. El espacio interlaminar en este tipo de bronce de Mo a lo largo del eje c, donde los planos de octaedros se unen compartiendo vértice, se corresponden con distancias $d = 4.0 \text{ \AA}$ [6, 7]. Las bandas de difracción centradas a $2\Theta = 10^\circ$ y a 27° estarían relacionados con la presencia de estructuras similares a heteropoliácidos o heteropolioxometalatos [8]. Por otro lado, las bandas anchas y la alta intensidad de difracción de fondo indican la formación de sólido amorfo que, como ya se ha comentado anteriormente [9], puede estar en parte relacionada con la presencia de oxalato en el gel de síntesis.

En la **Figura 4.2** se muestran los difractogramas de rayos-X de los materiales Mo-V-Te-Nb activados térmicamente a $600^\circ\text{C}/\text{N}_2$, los cuales presentan diferencias muy importantes en función tanto de la temperatura como del tiempo de síntesis.

En general, y al igual que en el caso de las muestras sin activar, los catalizadores tratados térmicamente muestran los dos picos de difracción $2\Theta = 22, 27.5^\circ$. Para la serie de catalizadores activados preparada a 80°C , **Figura 4.2A**, se observa principalmente la presencia de picos de difracción a $2\Theta = 7.6, 8.6, 12.3, 16.4, 22.2, 23.4$ y 24.9° relacionados con la fase M_5O_{14} [JCPDS: 00-031-1437]. Además, aparecen también otros picos de menor intensidad a $2\Theta = 21.7, 24.6, 26.2, 26.7, 30.5^\circ$, los cuales están relacionados con la fase $\text{TeM}_5\text{O}_{16}$ [JCPDS: 00-031-0874]. Dicha intensidad aumenta conforme se incrementa el tiempo de síntesis a reflujo

A partir de tiempos de síntesis de 48 h, en la serie a 80°C (catalizadores **A5-2d** y **A5-4d**), se observa también la aparición de un grupo de picos, $2\Theta = 6.7, 7.7, 8.9, 10.7, 22.2, 27.1, 29.3, 30.5$ y 34.4° , relacionados con la presencia de la fase $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ (M = Mo, V, Nb), también llamada fase M1.

Al aumentar la temperatura de síntesis (series B y C), la intensidad de los picos de difracción característicos de la fase M1 aumenta drásticamente, convirtiéndose en los más representativos de los DRX para estos catalizadores (**Figura 4.2B** y **Figura 5.2C**, respectivamente). En estos catalizadores también se observan, aunque de forma minoritaria, las difracciones relacionadas con las fases $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ y M_5O_{14} . Por otra parte, para el catalizador preparado a 100°C / 24horas, **B5-1d**, se observa un pico adicional, $2\theta = 24.9^\circ$, que no está presente en los demás catalizadores de esta serie y que está relacionado con la fase M_5O_{14} . Por tanto, las síntesis llevadas a cabo a 100°C y tiempos cortos de síntesis favorecen la formación de fases más oxidadas.

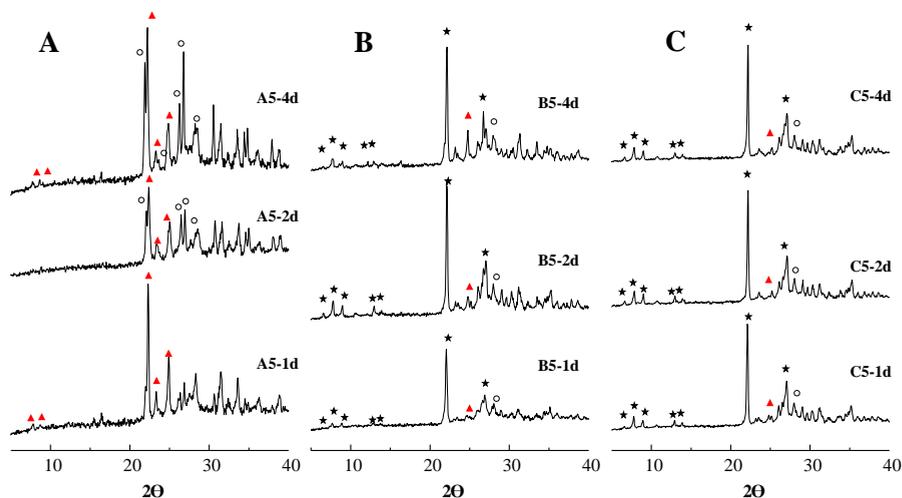


Figura 4.2: Difractogramas de rayos-X de los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O, preparados por el método de reflujo y activados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 : A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (**A5-1d**), 48 h (**A5-2d**) y 96 h (**A5-4d**); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (**B5-1d**), 48 h (**B5-2d**) y 96 h (**B5-4d**); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (**C5-1d**), 48h (**C5-2d**) y 96h (**C5-4d**). Símbolos: Fase M1 (★); M_5O_{14} (▲); $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (○).

Debemos señalar que en ningún caso se ha observado la fase M2 ($\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$), a pesar de que, de acuerdo con la bibliografía, esta fase si está presente de forma significativa en los catalizadores MoVTeNb preparados por co-precipitación [10].

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTaNb empleando el método de reflujo

Mediante el refinamiento de rayos X por el método de Rietveld se ha determinado la proporción de las diferentes fases cristalinas presentes en los catalizadores preparados. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2: Distribución (%) de fases cristalinas en los catalizadores mediante el refinamiento por Rietveld a partir de los difractogramas de rayos-X.

Catalizador	Mo ₅ O ₁₄	TeMo ₅ O ₁₆	M1	Amorfo
A5-1d	44.6	17.6	0.0	37.7
A5-2d	21.4	36.1	14.3	27.1
A5-3d	20.6	39.3	31.5	8.6
B5-1d	39.2	10.2	38.2	12.4
B5-2d	23.6	8.1	54.1	13.2
B5-4d	19.7	4.5	63.6	11.2
C5-1d	17.8	3.6	63.7	14.0
C5-2d	7.1	4.1	68.5	20.2
C5-4d	2.7	4.9	73.3	19.1

Los catalizadores preparados a 80°C (serie A), muestran principalmente estructuras cristalinas tipo M₅O₄, TeM₅O₁₆ y material amorfo. A tiempos cortos de reflujo, **A5-1d**, la fase mayoritaria es M₅O₄ (y fase amorfa), sin que se aprecie la formación de fase M1. Esta distribución cambia cuando se aumenta el tiempo de síntesis, disminuyendo el contenido de M₅O₁₄ (y amorfo) para dar lugar a la formación de la fase M1 y al aumento del contenido de TeM₅O₁₆ (M= Mo, V, Nb).

En general, la cuantificación de las fases mediante el método Rietveld confirma que al aumentar la temperatura de síntesis, disminuye el contenido de las fases con estructura Mo₅O₁₄ y TeMo₅O₁₆ en los catalizadores activados, y aumenta el contenido de fase M1. La tendencia en la variación de la proporción de las fases al

aumentar los tiempos de síntesis en las series B y C es similar a la serie A. El catalizador preparado a 100°C/24h, **B5-1d**, tiene mayor contenido de las fases M_5O_{14} y TeM_5O_{16} , siendo la formación de fase M1 relativamente baja. Aunque del mismo modo que para los catalizadores preparados a bajas temperaturas, el aumento del tiempo de síntesis favorece la formación de la fase M1 y una disminución de las fases M_5O_{14} y TeM_5O_{16} . Los catalizadores **B5-4d** y **C5-1d** presentan una composición de fases cristalinas casi idéntica, lo que sugiere que una menor temperatura de síntesis se ve compensada por un aumento del tiempo de síntesis dando lugar a composiciones equivalentes entre un catalizador preparado a 100 °C durante 96 h y otro a 110°C durante 24h. Por tanto, el incremento en 10°C de la temperatura de síntesis (de 100 a 110°C) indica un efecto directo sobre la cinética de formación de la fase M1 equivalente al efecto producido durante 72h en la síntesis a menor temperatura. Por otra parte, y respecto al contenido de fase amorfa en estos materiales, se puede concluir que, a partir de 100°C, se mantiene prácticamente constante para todos los catalizadores estudiados.

Una vez conocida la distribución de fases cristalinas y sólido amorfo presentes en cada uno de los materiales, se ha estudiado la morfología de estos sólidos mediante microscopía electrónica de barrido (FESEM). En la **Figura 4.3-A** se muestran las micrográficas FESEM de los sólidos sin activar, preparados a reflujo a 80°C (**A5-4**), 100°C (**B5-4**) y 110°C (**C5-4**) durante 96 h. En el sólido preparado a 80°C (**A5-4**), se observan cristales alargados, mientras que para los catalizadores preparados a temperaturas superiores, **B5-4** y **C5-4**, aumenta el diámetro y disminuye la longitud de los cristales. Además, para estos materiales, gran parte de los cristales que se observan aparecen formando agregados, la presencia de los cuales se incrementa al disminuir el tamaño de cristal como consecuencia del aumento en la temperatura de síntesis.

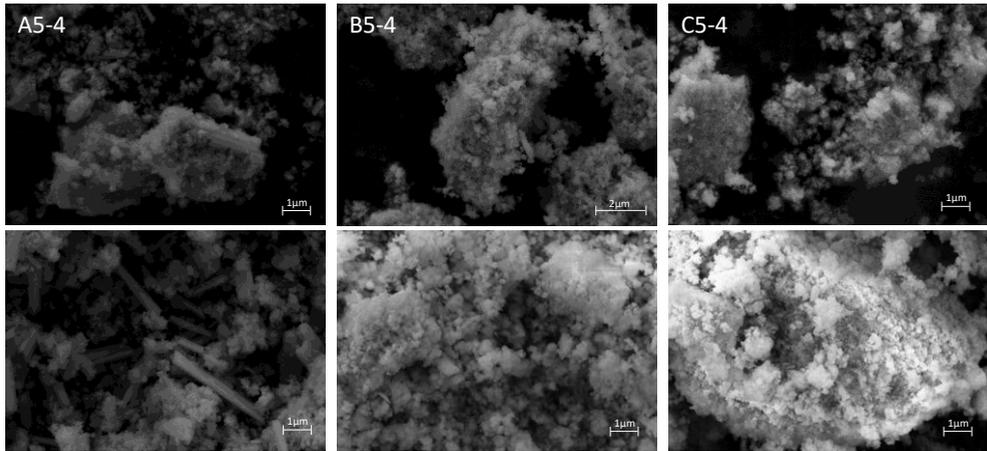


Figura 4.3-A: Imágenes FESEM de los precursores, antes de la activación térmica, preparados a un tiempo de síntesis de 96 horas empleando diferentes temperaturas de síntesis: 80°C (A5-4); 100°C (B5-4); y 110°C (C5-4).

Con el estudio de microscopía realizado a los materiales sin activar se ha podido comprobar como la temperatura tiene un efecto en el tamaño de partículas, siendo éstas más pequeñas cuanto mayor es la temperatura de síntesis.

Por otro lado, en la **Figura 4.3-B** se muestran las micrografías FESEM de los catalizadores activados a 600°C en corriente de N₂. Para este estudio comparativo, se ha excluido el catalizador preparado durante 96 h a 100°C y se ha incluido un catalizador preparado a reflujo a 110°C durante 24 h (**C5-1d**). De esta manera se puede discutir tanto el efecto de la temperatura como el efecto del tiempo de síntesis sobre los materiales preparados a una misma temperatura.

En general, los tamaños de cristal para los catalizadores activados siguen siendo mayores cuando la síntesis de los precursores se realiza a menores temperaturas. Sin embargo, con el tratamiento térmico a 600°C, los tamaños de cristal del catalizador **A5-4d** han disminuido respecto al material sin activar. Además, si se observan los dos catalizadores de la serie C, mayores tiempos de síntesis favorecen tamaños de

crystal aún menores, aunque aparentemente la morfología de ambos materiales, obtenidos a distintos tiempos de síntesis, es casi idéntica. Los cristales alargados, se corresponden con la morfología característica de la fase M1, y se encuentran mayoritariamente formando agregados o aglomerados de partículas.

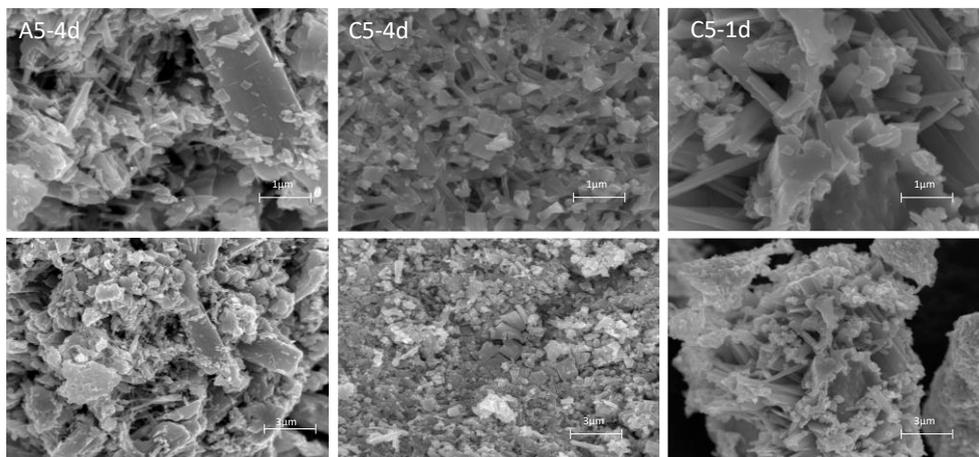


Figura 4.3-B: Imágenes FESEM de los catalizadores, tratados térmicamente a 600°C en corriente de N₂, obtenidos a partir de precursores preparados en un tiempo de síntesis de o de 96 horas a 80°C (A5-4d), 24h a 110°C (C5-1d) y de 96 horas a 110°C (C5-4d).

La espectroscopía de infrarrojo es otra de las técnicas que se puede emplear para identificar diferentes fases cristalinas, ya que cada fase cristalina presenta un espectro FT-IR característico. A continuación se describen las bandas más representativas para las fases cristalinas estudiadas en este apartado: las bandas de absorción a 918, 870, 807, 650 y 605 cm⁻¹ están asociadas con la fase M1, (XO)₂M₂₀O₅₆, mientras que las bandas a 924, 750, 560 y 450 cm⁻¹ están relacionadas con la presencia de fase M2, (X₂O)M₆O₁₈ (X= Sb o Te; M=Mo, V) [11, 12]. Por su parte, la fase TeMo₅O₁₆ se caracteriza por la presencia de bandas a 920, 802, 704 y 640 cm⁻¹, con un hombro a 765 cm⁻¹ [13].

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTaNb empleando el método de reflujo

En la **Figura 4.4** se muestran los espectros FT-IR de los catalizadores sin activar en la región de 1200-400 cm^{-1} .

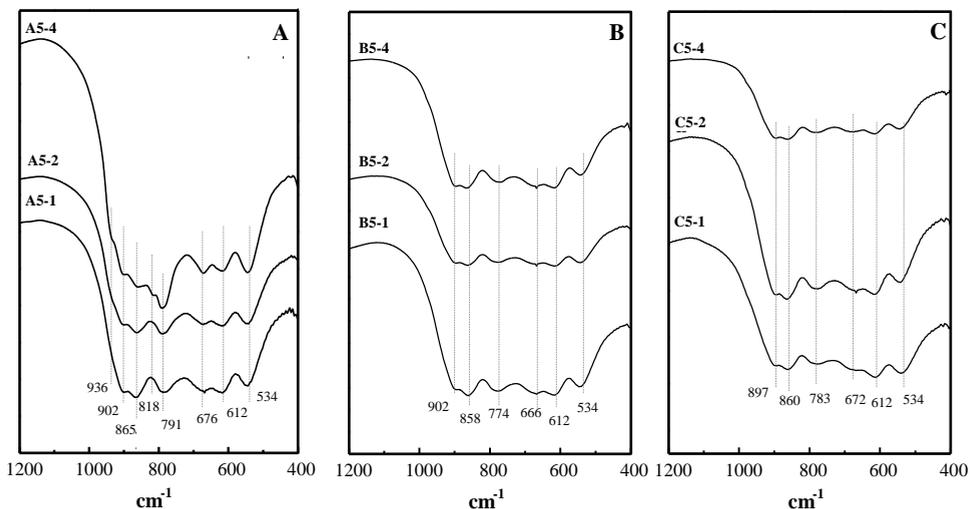


Figura 4.4: Espectros FTIR de los catalizadores MoVTaNbO sin activar preparados por el método de reflujo A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1), 48 h (A5-2) y 96 h (A5-4); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1), 48 h (B5-2) y 96 h (B5-4); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1), 48h (C5-2) y 96h (C5-4).

En general, no se observan grandes diferencias entre los espectros de los diferentes materiales. Así, en todos los casos, se observan bandas características a 900, 860, 780, 670 y 534 cm^{-1} . Ninguna de estas bandas se corresponde con las estructuras cristalinas descritas anteriormente (M1, M2 o $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$).

Por otra parte, en todas las muestras sin activar, también se han observado dos bandas de absorción a 1400 y 3150 cm^{-1} (no mostradas en la figura). La primera se relaciona con la vibración de deformación de los iones amonios, mientras que la segunda se debe a la vibración de tensión de enlaces N-H [14]. Estas bandas desaparecen en los espectros de IR de los sólidos después del tratamiento térmico de activación a alta

temperatura. También aparecen dos bandas típicas de los modos de vibración de los iones OH⁻ a 3145 cm⁻¹ y 1620 cm⁻¹, las cuales se aprecian tanto en las muestras sin activar como en las activadas, aunque en estas últimas con menor intensidad.

En la **Figura 4.5** se muestran los espectros FT-IR de los catalizadores de las tres series (A, B y C) activados térmicamente. No se observan grandes diferencias en las bandas presentes entre las distintas series de catalizadores o dentro de las mismas, aunque sí se pueden apreciar diferencias en las intensidades relativas. En general para todos los catalizadores se observan máximos a 870-890, 750-765, 625, 535 y 445 cm⁻¹, y dos hombros característicos a 690, 805 y 924 cm⁻¹. Sin embargo, los espectros presentan un solapamiento continuo de bandas dentro del rango de absorción entre 1000 y 400 cm⁻¹, por lo que no se puede descartar la presencia de bandas adicionales dentro de esta región de absorción.

El hombro a 924 cm⁻¹ se puede asociar con el enlace *M*-Ot (*M*= Mo, V; Ot=oxígeno terminal) [15], mientras que las bandas de adsorción a 870, 805, 750 y 625 cm⁻¹ se han relacionado con vibraciones asimétricas de enlace puente Mo-O-X (*X* = Mo, Te) [12].

Por otra parte, la banda a 750 cm⁻¹, también se ha asociado a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces Mo-Ob, (Ob, oxígeno no coordinado al Te en los canales hexagonales). Mientras que la banda a 450 cm⁻¹ está relacionada con la tensión asimétrica del enlace Mo-Oa-M (*M* = Mo,V) (Oa oxígeno coordinado al Te en los canales hexagonales).

En trabajos anteriores sobre este tipo de materiales se ha sugerido que las bandas a 925, 750, 560 y 450 cm⁻¹ son características de la fase M2 [11, 12]. Pese a que mediante la técnica de DRX no se ha detectado la presencia de la fase M2, los resultados de infrarrojo sugieren la formación de pequeños cristales de esta fase en todos los catalizadores activados térmicamente (**Figura 4.5**). Probablemente el tamaño de estos cristales de fase M2 sea nanométrico, lo que hace que sean

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

difícilmente identificables mediante DRX. Las vibraciones asociadas a los enlaces característicos de la fase M2 son claramente observadas por espectroscopía infrarroja.

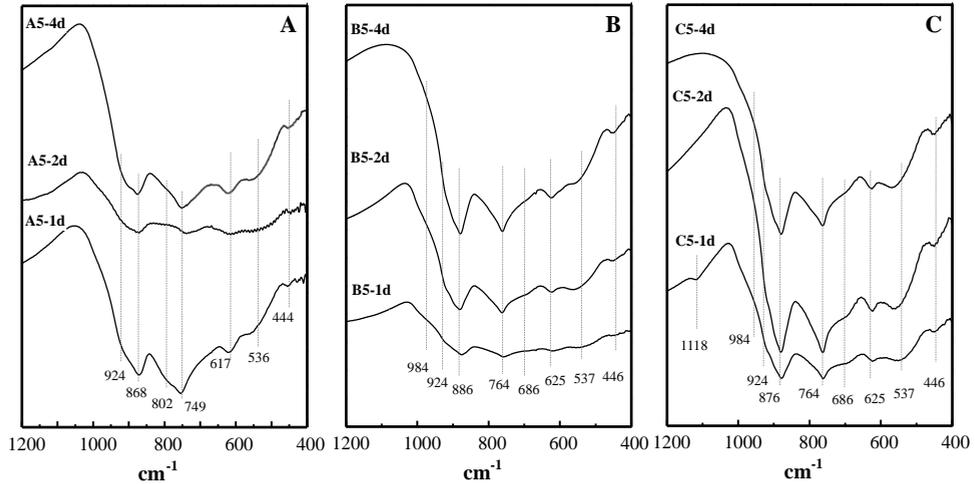


Figura 4.5: Espectros FTIR de los catalizadores MoVTeNbO activados térmicamente preparados por el método de reflujo **A)** temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1d), 48 h (A5-2d) y 96 h (A5-4d); **B)** temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1d), 48 h (B5-2d) y 96 h (B5-4d); **C)** temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1d), 48h (C5-2d) y 96h (C5-4d).

Los resultados obtenidos por FTIR también confirman la presencia de fase M1 [12], con un máximo de absorción característico alrededor de 870 cm^{-1} , el hombro de absorción alrededor de 920 cm^{-1} (común a las fases M2 y $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$), y los máximos a 805 y 650 cm^{-1} , siendo estos últimos comunes a la fase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, también presente en estos materiales de acuerdo con los resultados de DRX.

De manera complementaria al estudio por espectroscopía infrarroja, se ha llevado a cabo un estudio mediante espectroscopía Raman de los catalizadores antes y después

de la activación a alta temperatura. En la **Figura 4.6** se muestran los espectros de los precursores (precipitados obtenidos a reflujo, sin activar).

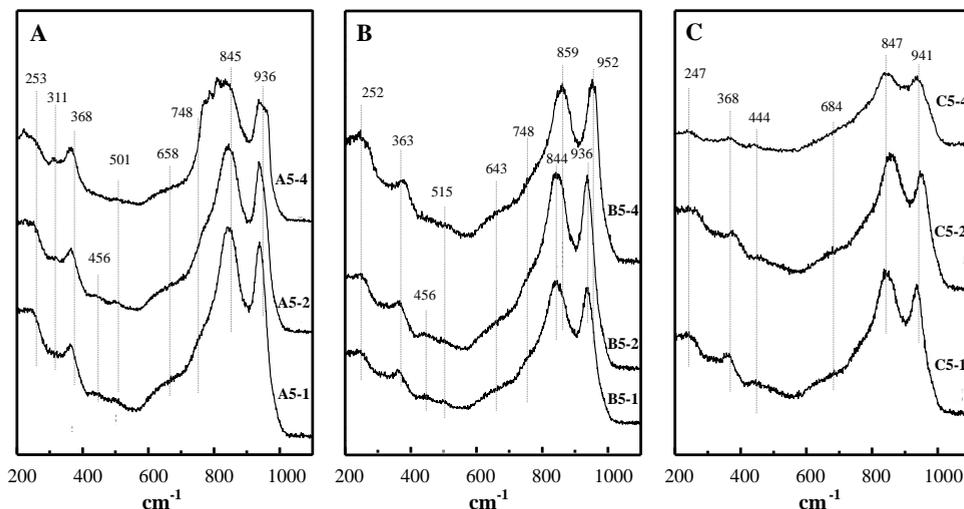


Figura 4.6: Espectros Raman de los catalizadores MoVTeNbO sin activar preparados por el método de reflujo A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1), 48 h (A5-2) y 96 h (A5-4); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1), 48 h (B5-2) y 96 h (B5-4); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1), 48h (C5-2) y 96h (C5-4).

En general, y al igual que se ha observado en el estudio por espectroscopía infrarroja, no se observan grandes diferencias en el número y posición de las bandas en los espectros de Raman de los diferentes materiales (preparados a reflujo a distintas temperaturas y/o tiempos de síntesis). En efecto, la mayoría de los espectros Raman obtenidos se caracterizan por la presencia de dos bandas mayoritarias en la zona de baja frecuencia (centradas a 250 y 365 cm^{-1}) y una banda de absorción a mayor frecuencia en la región entre 600 y 1000 cm^{-1} , dentro de la cual se encuentran principalmente dos máximos a 940 y 850 cm^{-1} y un hombro a 670 cm^{-1} . Para los sólidos preparados a 80°C (**Figura 4.6A**) el aumento del tiempo de síntesis induce

la aparición de una banda de baja intensidad alrededor de 311 cm^{-1} y un ensanchamiento de las bandas a 850 y 940 cm^{-1} (debido, posiblemente, al aumento de la intensidad de los hombros que aparecen a 780 y 960 cm^{-1} , respectivamente). Las bandas que aparecen en la región Raman a 770 - 880 cm^{-1} corresponden a los modos de tensión asimétrica de los enlaces puentes M-O-M (M = Mo, V), cuya componente simétrica aparece a bajas frecuencias, 470 cm^{-1} . Por otro lado, el aumento del tiempo de síntesis en los materiales preparados a 100°C (**Figura 4.6B**) da lugar a un desplazamiento de las bandas a 940 y 850 cm^{-1} hacia mayores frecuencias. Sin embargo, en los materiales preparados a 110°C (**Figura 4.6C**), la diferencia más significativa parece estar relacionada con la disminución de la intensidad de las bandas de absorción al aumentar el tiempo de síntesis.

En general, la mayoría de los espectros se caracterizan por la presencia de tres bandas mayoritarias en la zona de baja frecuencia, centradas a 240 , 340 y 470 cm^{-1} , y una banda de absorción a mayor frecuencia entre 600 y 1000 cm^{-1} (con máximos a 930 , 870 y 800 cm^{-1} y dos hombros a 670 cm^{-1} y a 990 cm^{-1}). Las bandas a mayores frecuencias, 980 - 1000 cm^{-1} , se asignan a los modos de vibración de los enlaces terminales Mo=O y V=O, mientras que las bandas a 800 y 650 cm^{-1} pueden asignarse a la formación de enlaces Nb-O-Nb [16].

Por otro lado, la diferencia más significativa entre los distintos espectros parece encontrarse en la intensidad relativa entre los picos a 870 y 800 cm^{-1} , si bien no se observa una correlación entre la intensidad relativa de ambas bandas y la variación de la temperatura y/o tiempo de síntesis. El catalizador preparado a $110^\circ\text{C}/96\text{h}$, **C5-4d**, presenta una banda intensa a 872 cm^{-1} con un hombro ancho a 800 cm^{-1} , similar al observado por otros autores en catalizadores Mo-V-Te-Nb-O [17-19]. Es importante indicar que la banda ancha a 470 cm^{-1} está relacionada con la presencia de la fase $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ (fase M1) [20].

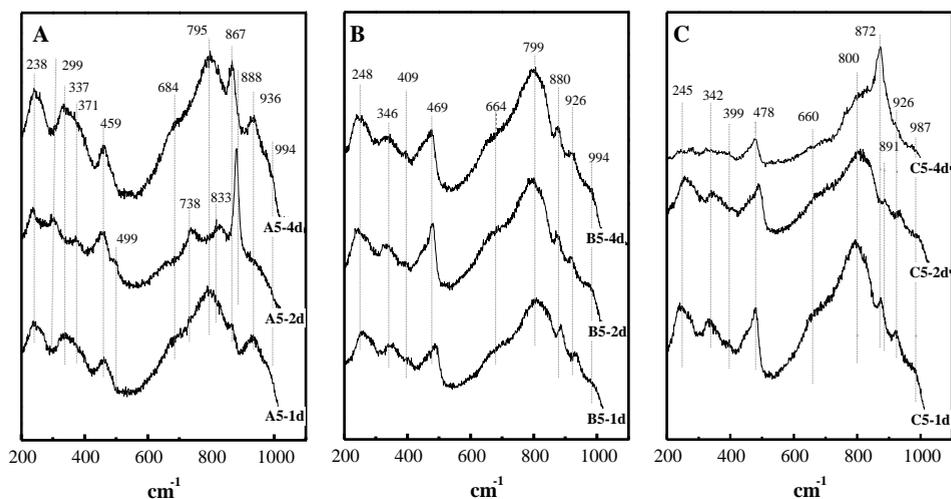


Figura 4.7: Espectros Raman de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo y activados térmicamente a 600°C. A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1d), 48 h (A5-2d) y 96 h (A5-4d); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1d), 48 h (B5-2d) y 96 h (B5-4d); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1d), 48h (C5-2d) y 96h (C5-4d).

Si se comparan estos espectros con los obtenidos en el caso de los materiales sin activar (**Figura 4.6**), se observa un aumento en el número de picos. Así, en la región de baja frecuencia, aparece una nueva banda a 470 cm^{-1} (**Figura 4.7**), la cual era prácticamente imperceptible en el material sin tratar térmicamente. A esto, le acompaña un desplazamiento de los picos a 250 y 365 cm^{-1} , en los materiales sin activar (**Figura 4.6**), hacia menores frecuencias (240 y 340 cm^{-1} , respectivamente) en los activados (**Figura 4.7**). Por otro lado, aunque la región de adsorción a mayor frecuencia se mantiene entre 600 y 1000 cm^{-1} para todos los materiales (activados y sin activar), el número de máximos que se observa es mayor después de la activación térmica, siendo la aparición de la banda mayoritaria con un máximo centrado a 800 cm^{-1} una de las características más significativas de esta activación a alta temperatura en atmósfera inerte de nitrógeno.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

Una vez identificadas y caracterizadas las fases cristalinas presentes en los materiales, se ha empleado la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para el estudio de la composición y estados de oxidación de los elementos presentes en la superficie del catalizador. En la **Tabla 4.3** se muestran las relaciones atómicas de los metales, a partir de los espectros de XPS de los estados nucleares Mo3d_{3/2}, V2p_{3/2}, Te3d_{3/2} y Nb3d_{3/2}, para algunos de los precipitados más característicos obtenidos a reflujo a varias temperaturas y tiempos de síntesis. De forma comparativa, se incluyen en la tabla las composiciones químicas globales de los sólidos determinadas por EDX y ICP-AES.

Tabla 4.3: Comparación entre las composiciones químicas obtenidas por XPS, ICP-AES y EDX para los precipitados de MoVTeNb sin tratar térmicamente.

<i>Catalizador</i>	<i>Mo/V/Te/Nb</i>		
	<i>ICP-AES</i>	<i>EDX</i>	<i>XPS</i>
A5-4	1/0.08/0.2/0.23	1/0.05/0.17/0.18	1/0.07/0.23/0.24
B5-2	1/0.14/0.24/0.26	1/0.13/0.21/0.27	1/0.10/0.26/0.30
B5-4	1/0.16/0.26/0.28	1/0.14/0.24/0.34	1/0.11/0.29/0.37
C5-1	1/0.17/0.25/0.29	1/0.16/0.21/0.3	1/0.09/0.29/0.37
C5-2	1/0.16/0.25/0.27	1/0.14/0.23/0.32	1/0.11/0.28/0.34
C5-4	1/0.17/0.22/0.24	1/0.15/0.21/0.27	1/0.13/0.27/0.31

En general, los cambios en la composición química observados en los materiales preparados por reflujo son similares tanto en superficie (XPS) como en la composición global (ICP y EDX). Observándose el cambio más drástico para el contenido de vanadio. Así, un aumento de la temperatura de síntesis de 80°C a 100°C favorece un aumento de la incorporación de vanadio en el precipitado obtenido a reflujo, detectado tanto por XPS como por ICP-AES y EDX. La relación molar V/Mo

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

se mantiene en los sólidos preparados a 110°C (serie C), mientras que para Te y Nb, los cambios son más graduales, aumentando la concentración de ambos a medida que la temperatura de síntesis pasa de 80 a 100°C. Además, para los sólidos preparados a 100°C (serie B) también se aprecia un aumento en el contenido de Te y Nb favorecido con el incremento del tiempo de síntesis. Sin embargo, esta tendencia se invierte para los catalizadores preparados a 110°C, en los que las relaciones Te/Mo y Nb/Mo disminuyen al aumentar el tiempo de síntesis.

En la **Tabla 4.4** se muestran las relaciones atómicas de los elementos en superficie, determinadas por XPS, para los catalizadores obtenidos después de la activación a alta temperatura de los precipitados sintetizados a reflujo a varias temperaturas y tiempos de síntesis. A modo comparativo se incluyen también en la tabla las composiciones químicas totales de los sólidos, determinadas por EDX.

Tabla 4.4: Composición química y configuración electrónica de los elementos en superficie determinada por XPS para los catalizadores MoVTeNb, comparada con la composición total determinada por EDX.

<i>Muestra</i>	<i>Mo/V/Te/Nb</i> (EDX)	<i>Mo/V/Te/Nb</i> (XPS)	<i>XPS</i>			
			<i>Mo⁺⁶/Mo</i>	<i>V⁺⁴/V</i>	<i>Te⁺⁴/Te</i>	<i>Nb⁺⁵/Nb</i>
A5-4d	1/0.08/0.17/0.2	1/0.09/0.34/0.26	1	0.88	1	1
B5-2d	1/0.14/0.18/0.26	1/0.09/0.38/0.25	1	0.55	0.68	1
B5-4d	1/0.16/0.21/0.28	1/0.09/0.36/0.27	0.51	0.83	0.55	0.77
C5-1d	1/0.18/0.10/0.22	1/0.09/0.38/0.29	1	0.16	0.73	0.67
C5-2d	1/0.18/0.22/0.24	1/0.1/0.32/0.28	1	0.64	1	1
C5-4d	1/0.18/0.19/0.25	1/0.09/0.36/0.26	1	0.83	0.94	1

En general, la composición química en la superficie de los materiales activados a 600°C es similar en todos los casos. Sin embargo se observan algunas diferencias entre las composiciones en superficie (XPS) y las composiciones globales (EDX). La diferencia más significativa está en el aumento del contenido total de vanadio con la temperatura de síntesis del precursor, cambio que no se ve reflejado en la composición de la superficie (donde la relación V/Mo permanece constante para todos los catalizadores). Algo similar ocurre con el telurio, cuyo contenido en la composición global (EDX) aumenta con el incremento del tiempo de síntesis, mientras que no se observan cambios apreciables en la superficie del catalizador.

En cuanto a la configuración electrónica de los elementos en superficie, es importante mencionar el aumento del contenido de V^{+4} a medida que se incrementa el tiempo de síntesis (independiente de la temperatura de reflujo). En efecto, para los materiales preparados con un tiempo de síntesis de 4 días, un 85% del vanadio en superficie está como V^{+4} (independientemente de la temperatura de síntesis). De manera que, aunque las composiciones en superficie de los catalizadores no sean muy diferentes entre sí, es posible justificar cambios en las propiedades superficiales en función de estas diferencias en el estado de oxidación del vanadio.

Como se ha observado por XPS, el estado de oxidación de los elementos en superficie puede ser un factor clave en las propiedades catalíticas de estos materiales. Por lo tanto, se van a estudiar más en profundidad las propiedades redox de los catalizadores activados, mediante la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta visible (RD-UV-vis). En la **Figura 4.8** se han representado los espectros UV-visible, de los catalizadores. En general, se observa la presencia de una banda ancha de absorción a 250-450 nm, la cual está relacionada con la presencia de metales en estados de oxidación elevados (Mo^{+6} , V^{+5} , Nb^{+5}). La absorción a 350-450 nm también se ha relacionado con la presencia de octaedros VO_6 con varias disposiciones. En el caso del molibdeno, las bandas de adsorción asociado a un

estado de oxidación Mo^{+5} aparece con una banda intensa a 500-600 nm [21] Mientras que, la absorción en la región 600-750 nm es característica de la presencia de cationes V^{+4} .

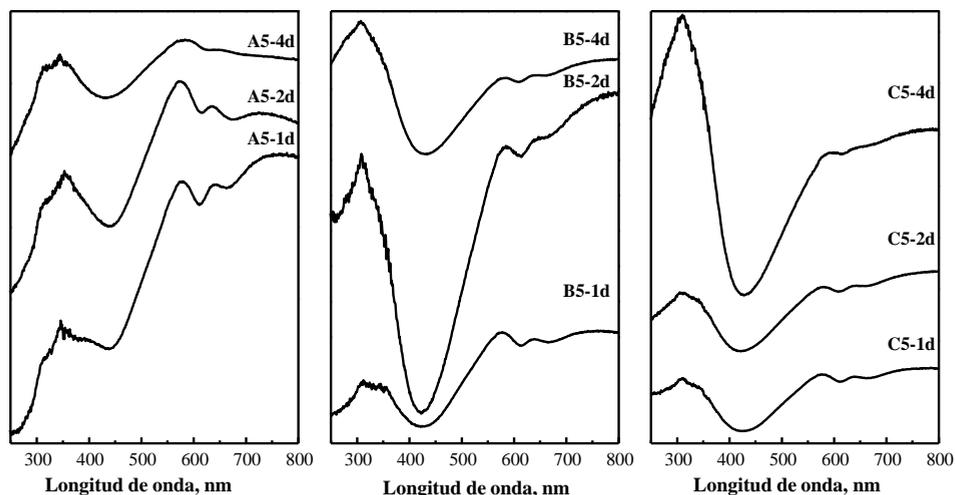


Figura 4.8: Espectros DR-UV-vis de los catalizadores MoVTaNbO preparados por el método de reflujo y activados térmicamente en corriente de N_2 . A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (**A5-1d**), 48 h (**A5-2d**) y 96 h (**A5-4d**); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (**B5-1d**), 48 h (**B5-2d**) y 96 h (**B5-4d**); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (**C5-1d**), 48h (**C5-2d**) y 96h (**C5-4d**).

A partir de los espectros de UV-vis convencionales no es posible determinar con exactitud la naturaleza de las especies de vanadio en cada uno de los catalizadores, debido a la anchura y solapamiento de las bandas de las distintas especies de cationes metálicos. Sin embargo, a partir de los espectros UV-vis es posible calcular la energía en el borde de absorción, usando para ello las curvas Kubelka-Munk (cuando se cumple que $[\text{F}(\text{R}_\infty)\text{h}\nu]^{1/2} = 0$) [22, 23]. En efecto, existe una relación entre los valores de energía y los potenciales redox de los materiales, de manera que, valores

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTenNb empleando el método de reflujo

de energía pequeños corresponden con potenciales de reducción altos (mayor tendencia para adquirir electrones y por tanto mayor capacidad oxidante).

En la **tabla 4.5** se muestran las energías en el borde de absorción, calculadas para las tres series de catalizadores. En general, se observa que el valor de esta energía aumenta conforme aumenta el tiempo y la temperatura de síntesis del precipitado precursor a partir del cual se obtiene el catalizador activado.

Tabla 4.5: Valores de energía de absorción en el borde determinados a partir de las curvas Kubelka-Munk.

Catalizador	Ecuación $[F(R_{\infty})/hv]^{1/2}$ vs eV	Energía de absorción (eV)
A5-1d	$y = 0.817x + 1.782$	-2.18
A5-2d	$y = 1.067x + 0.856$	-0.8
A5-4d	$y = 0.914x + 0.567$	-0.62
B5-1d	$y = 1.5021x - 0.2134$	0.14
B5-2d	$y = 3.4145x - 3.9743$	1.16
B5-4d	$y = 2.5367x - 4.0162$	1.58
C5-1d	$y = 4.6851x - 11.246$	0.94
C5-2d	$y = 2.2965x - 2.7601$	1.07
C5-4d	$y = 4.6851x - 11.246$	1.88

Es importante indicar que para los catalizadores sin activar, no hay diferencias importantes en el valor de energía obtenido (resultados no mostrados), debido, probablemente, a la presencia de moléculas de agua formando parte de la estructura de los sólidos, como se observa en los espectros de FTIR. Al realizar el tratamiento térmico de activación a alta temperatura, dicha agua se elimina, entre otras cosas, y

se obtienen los catalizadores que presentan valores de energía con marcadas diferencias entre sí.

En la **Figura 4.9** se muestran los espectros de UV de reflectancia difusa en función de la energía, y las respectivas funciones Kubelka-Munk extrapoladas al eje de abscisas que permiten calcular la energía del borde de absorción de los catalizadores estudiados. En general, se observa que el incremento en la temperatura de síntesis a la que se obtiene el precursor favorece un aumento de la energía del borde de absorción del catalizador resultante. Así, se observan valores de energía de absorción negativos (< 0) entre -2.8 y -0.62 eV para la serie de catalizadores preparados a 80°C (serie A); valores de energía de absorción entre 0 y 2 eV para los materiales preparados a 100°C (serie B); y valores de energía entre 1 y 2 eV para los obtenidos a 110°C (serie C).

Estudios similares se han llevado a cabo con catalizadores basados en óxidos de tungsteno [24], en los que se afirmaba que la región de bajas energías está relacionada con la formación de WO_3 , donde el tungsteno presenta su mayor estado de oxidación, mientras que mayores potenciales están ligados a fenómenos de reducción. Por tanto, un comportamiento similar puede estar pasando también con los catalizadores de molibdeno, de manera que los materiales preparados a bajas temperaturas o tiempos de síntesis cortos pueden presentar energías bajas debido a la presencia de óxidos con alto estado de oxidación del molibdeno, como MoO_3 o la fase Mo_5O_{14} , comparado con fases más reducidas como la fase M1, mayoritaria en las series de catalizadores preparados a temperaturas de reflujo más altas (series B y C).

Por lo tanto, estos resultados sugieren que el aumento de la temperatura de síntesis favorece un aumento de la presencia de cationes con estados de oxidación más reducidos, probablemente debido a la reducción parcial de Mo^{+6} y de V^{+5} a Mo^{+5} y V^{+4} , respectivamente.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTenbO empleando el método de reflujo

Sin embargo, no solo la temperatura tiene influencia sobre el estado de oxidación de las especies. Así, si se comparan entre sí los resultados de la **Tabla 4.5** se puede observar que los catalizadores preparados durante 24 h presentan energías del borde de absorción más bajas, es decir, potencial de reducción más alto en comparación con los catalizadores de la misma serie preparados a tiempos de síntesis más altos.

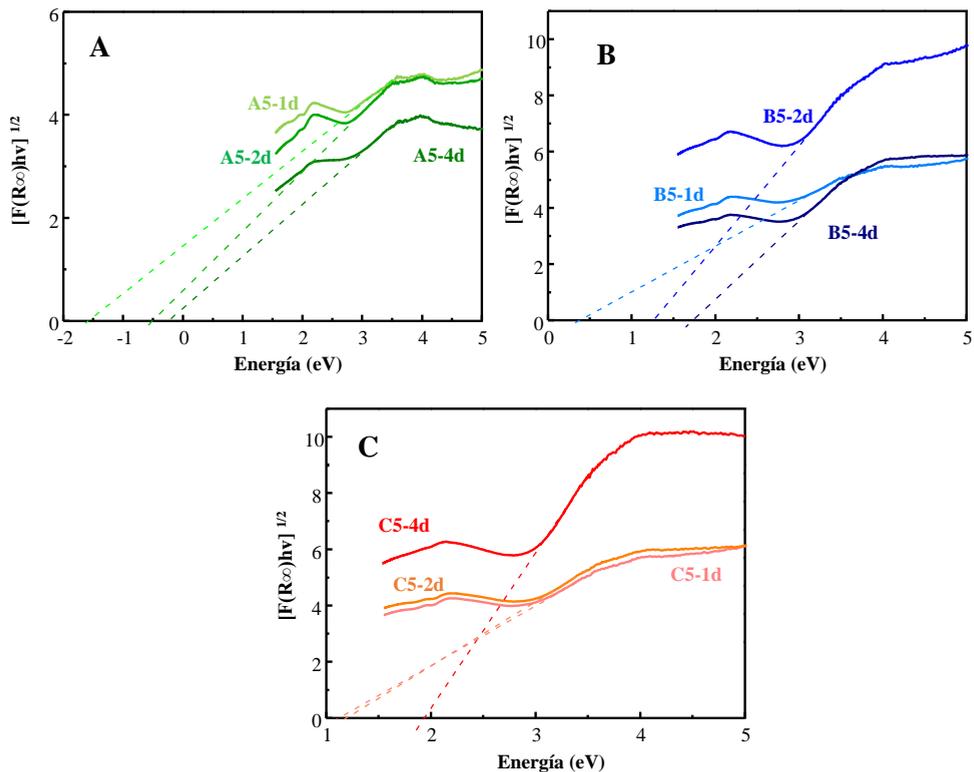


Figura 4.9: Curvas $[F(R_{\infty})hv]^{1/2}$ de los catalizadores MoVTenbO preparados por el método de reflujo y activados térmicamente en corriente de N_2 . A) Empleando una temperatura de síntesis de $80^{\circ}C$ y tiempo de síntesis de 24 horas (A5-1d), 48 horas (A5-2d) y 96 horas (A5-4d); B) empleando una temperatura de síntesis de $100^{\circ}C$ y tiempo de síntesis de 24 horas (B5-1d), 48 horas (B5-2d) y 96 horas (B5-4d) y C) empleando una temperatura de síntesis de $110^{\circ}C$ y tiempo de síntesis de 24 horas (C5-1d), 48 horas (C5-2d) y 96 horas (C5-4d).

Así pues, los materiales preparados con tiempos de síntesis de 24h presentan la mayor tendencia para aceptar electrones y por tanto los estados de oxidación más altos dentro de una misma serie, mientras que un aumento del tiempo de síntesis favorece una disminución de los estados de oxidación de los cationes metálicos que componen el catalizador.

El análisis mediante XPS y RD-Uv-vis nos ha proporcionado información acerca de la dependencia, con las condiciones de síntesis, de los estados de oxidación superficial y global, respectivamente, en los óxidos metálicos de Mo-V-Te-Nb obtenidos mediante el método de reflujo.

Por otra parte, y dadas las diferentes propiedades redox que presentan estos catalizadores, parece aconsejable llevar a cabo un estudio reducción a temperatura programada (TPR-H₂), **Figura 4.10**. Los catalizadores preparados a 80°C presentan temperaturas de reducción mayores que los materiales preparados a temperaturas de síntesis superiores. Para el catalizador preparado a 80°C/24h (**A5-1d**) se observa una banda a 500°C, pero además presenta bandas de reducción a mayores temperaturas (aunque algunas no se ven dado que el experimento sólo se ha realizado hasta 700°C).

Con el aumento del tiempo de síntesis, los TPR de los catalizadores de la serie A (preparados a 80°C) muestran bandas u hombros a 501, 603 y 638 °C, sin cambios apreciables en la posición de los máximos de reducción mayoritarios, aunque sí disminuye la resolución de las bandas debido al solapamiento de las mismas (**Figura 4.10-a**, muestra **A5-4d**). Esto está probablemente relacionado con el aumento en el número de fases cristalinas a partir de tiempos de síntesis superiores a 24h, como se pudo comprobar con los estudios de DRX.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

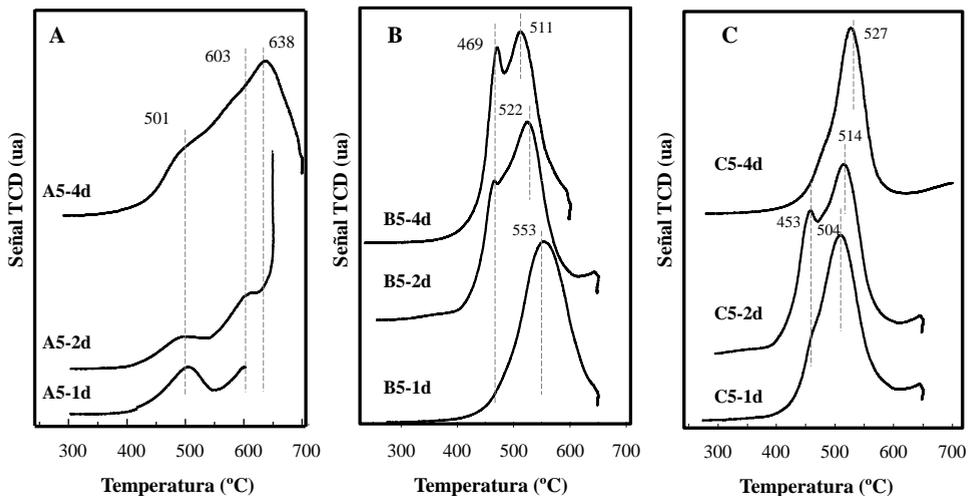


Figura 4.10: Perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo y activados térmicamente en corriente de N_2 . A) temperatura de síntesis de $80^\circ C$ y tiempo de síntesis de 24h (A5-1d), 48 h (A5-2d) y 96 h (A5-4d); B) temperatura de síntesis de $100^\circ C$ y tiempo de síntesis de 24 h (B5-1d), 48 h (B5-2d) y 96 h (B5-4d) y C) temperatura de síntesis de $110^\circ C$ y tiempo de síntesis de 24h (C5-1d), 48h (C5-2d) y 96h (C5-4d).

Como se ha visto anteriormente por FESEM, los tamaños de cristal de los catalizadores de la serie preparada a $80^\circ C$ son mayores que los observados en materiales preparados a temperaturas de síntesis mayores, hecho que puede dificultar la reducción del cristal y mostrar temperaturas de reducción superiores. Además, en general, las especies con el estado de oxidación más alto (tanto Mo^{+6} como V^{+5}) se reducen con mayor facilidad cuando están formando parte del óxido mixto que si se encuentran como óxidos puros MoO_3 y V_2O_5 [25]. Por lo tanto, los resultados de TPR confirman la presencia de especies más oxidadas en los catalizadores preparados a $80^\circ C$.

En el caso de los catalizadores preparados a 100°C (**Figura 4.10b**) se puede apreciar una única banda de reducción (a 553 °C) para el catalizador preparado a un tiempo de síntesis de 24 h (**B5-1d**). A medida que aumenta el tiempo de síntesis se observa la aparición de una banda a 469 °C, y un desplazamiento de la banda a 553 °C hacia menores temperaturas (522 °C y 511 °C para los catalizadores **B5-2d** y **B5-4d**, respectivamente). Es decir, los materiales de la serie a 100°C son más fácilmente reducibles cuanto más largos son los tiempos de síntesis.

Por último, en los catalizadores preparados a 110 °C (**Figura 4.10c**) se observa una tendencia de reducibilidad de los catalizadores ligeramente opuesta a la observada para la serie B. Así, la temperatura del máximo de reducción a 504 °C que aparece para el catalizador preparado a 24h se desplaza a temperaturas más altas, 514 °C y 527 °C, para los catalizadores preparados a 48h y 96h, respectivamente. Además, el hombro que sugiere la presencia de especies de mayor reducibilidad, alrededor de 453°C, en los catalizadores **B5-1d** (24h) y **B5-2d** (48h), desaparece casi por completo para el catalizador **B5-4d** (preparado a 96 h).

En la **Tabla 4.6** se muestra la cantidad de H₂ absorbida durante los experimentos TPR (medida en condiciones estándar) por unidad de área de cada catalizador, así como las temperaturas de los máximos de reducción. Los catalizadores preparados a mayores tiempos de síntesis, independientemente de la temperatura empleada, presentan mayores consumos de hidrógeno, confirmando que se trata de materiales más oxidados, de acuerdo con los resultados de UV-visible (**Figura 4.9**).

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTaNb empleando el método de reflujo

Tabla 4.6: Resultados TPR-H₂ de los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O preparados por el método de reflujo.

Catalizador	TPR-H ₂	
	T. reducción (°C)	mmol _{H2} /m _{CAT} ²
<i>A5-1d</i>	503	0.06
<i>A5-2d</i>	603	-
<i>A5-4d</i>	636	0.12
<i>B5-1d</i>	553	6.60
<i>B5-2d</i>	524	18.8
<i>B5-4d</i>	511	39.3
<i>C5-1d</i>	509	14.0
<i>C5-2d</i>	514	29.7
<i>C5-4d</i>	527	36.1

4.2.2 Propiedades catalíticas

4.2.2.1 Oxidación parcial de propano a ácido acrílico

En la **tabla 4.7** se muestran los resultados catalíticos (conversión de propano y selectividad a los productos mayoritarios de reacción) obtenidos durante la oxidación de propano sobre los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O preparados por el método de reflujo a distintas temperaturas y tiempos de síntesis (y empleando metavanadato amónico como fuente de vanadio). De forma comparativa, se incluyen los resultados catalíticos obtenidos con un catalizador preparado por el método hidrotermal (**HT-MVTN**), y otro catalizador preparado por el método de co-precipitación (**Slurry-MVTN**). En algunos casos se ha variado el tiempo de contacto, W/F, para poder comparar la selectividad a ácido acrílico a diferentes conversiones de propano para una misma temperatura.

En general, la conversión de propano y la selectividad a ácido acrílico dependen de las condiciones de síntesis utilizadas en la preparación del precursor del catalizador. Así, los catalizadores derivados de precursores preparados a 80°C (serie A), no muestran apenas actividad para la oxidación de propano, lo que está en consonancia con el hecho de que en estos catalizadores la presencia de la fase M1 es prácticamente inapreciable por difracción de rayos X (**Figura 4.2**).

Con el aumento de la temperatura de síntesis (series B y C), los catalizadores muestran mejores propiedades catalíticas, con el aumento de la conversión de propano y, en especial, con selectividades a ácido acrílico mayores del 70% (y en algunos casos del 85%). Debemos recordar que, en estos catalizadores, se observó la presencia de la fase M1 por DRX. Por otra parte, en los casos más efectivos, se alcanzan conversiones de propano similares a las obtenidas con el catalizador optimizado preparado por el método de co-precipitación, y superiores a las obtenidas con el catalizador preparado hidrotermalmente.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

Tabla 4.7: Resultados catalíticos para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico (catalizadores preparados por el método de reflujo con V^{+4}).

Catalizador	W/F ^a	T (°C) ^b	Conv. (%)	S _{AA} (%)	S _{C3=} (%)	S _{HAc} (%)	S _{Cox} (%)	RAA (%)
<i>A5-1d</i>	814	368	0.4	70.4	3.5	0	19.7	0.3
<i>A5-2d</i>	814	395	0.7	53.4	4.9	0	40.6	0.4
<i>A5-4d</i>	814	380	3.7	32.6	43.8	0.9	22.7	1.2
<i>B5-1d</i>	203	378	0.4	39.9	34	0.1	22.9	0.2
	814	371	9.9	84.3	0.5	1.9	13.4	8.4
<i>B5-2d</i>	203	374	3.8	72.2	6.7	1.8	18.2	2.7
	814	380	29.5	74.5	6.1	2.8	16.6	22.0
<i>B5-4d</i>	203	379	10.8	81.9	4.4	1.9	11.6	8.8
	814	380	27.2	70.8	4.9	2.9	20.4	19.3
<i>C5-1d</i>	407	387	12.4	78.4	4.3	0.9	21.6	9.7
	814	388	27.7	80.0	0.6	1.6	17.7	22.2
<i>C5-2d</i>	407	375	10.2	70.3	1.3	2.5	24.4	7.2
	814	380	29.8	70.7	4.42	3.2	20.6	21.1
<i>C5-4d</i>	203	380	16.5	83.9	3.9	1.3	10.6	13.8
	407	374	24.4	79.0	0.4	2.7	17.8	19.3
	814	380	54.9	76.1	2.0	2.7	19.1	42.5
<i>HT-MVTN</i>	203	372	11.4	84.4	0.2	2.2	12	9.6
<i>Slurry-MVTN</i>	203	380	37.7	84.1	1.1	1.4	12.3	32.1

a) Tiempo de contacto $g_{CAT} h (mol_{C_3H_8})^{-1}$; b) Temperatura de lecho a una determinada temperatura de horno.

Por tanto, y a partir de los resultados obtenidos, la conversión de propano y la formación de ácido acrílico parece estar directamente relacionada con la cantidad de fase M1 que presenta el catalizador. En la **Figura 4.11** se muestra, comparativamente, la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano para catalizadores preparados por diferentes métodos, empleando tiempos de contacto, W/F, de 203 y 814 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}(\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$. En este caso, para alcanzar las diferentes conversiones de propano, se ha variado la temperatura de reacción entre 340 y 420°C.

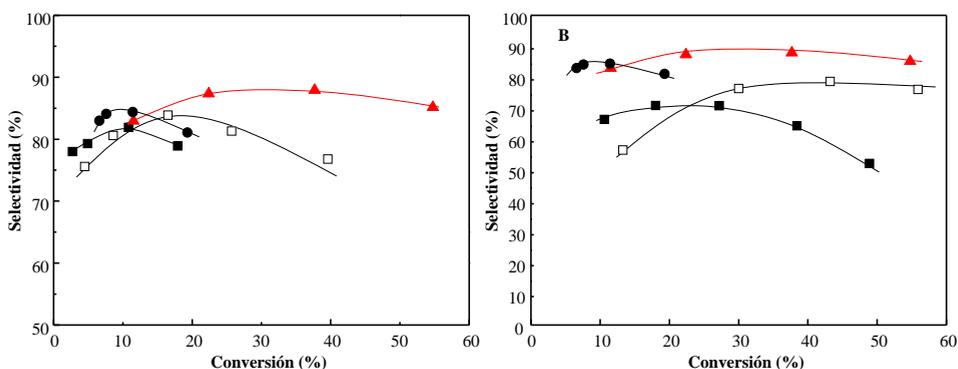


Figura 4.11: Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano a tiempo de contacto (A) $W/F=203 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}(\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$ ó (B) $W/F=814 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}(\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$ para los catalizadores: (□) C5-4d; (■) B5-4d; (●) HT-MVTN; (▲) Slurry-MVTN. Mezcla de reacción con relación molar $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 4/8/30/58$.

Si comparamos la selectividad a ácido acrílico que se obtiene a diferentes tiempos de contacto, modificando la cantidad de catalizador (**Figura 4.11B**), se observa que, en general, ésta es menor a bajos tiempos de contacto, y aumenta cuando se trabaja a tiempos de contacto más altos. Este hecho se debe a que la temperatura de reacción requerida para alcanzar una determinada conversión de propano es menor al aumentar el tiempo de contacto. Por tanto, temperaturas de reacción más bajas parecen favorecer una menor descomposición del ácido acrílico, mejorando así la selectividad a acrílico a mayores conversiones de propano.

De los catalizadores estudiados, el preparado mediante el método de co-precipitación (Slurry-MVTN) es el que presenta mejores propiedades catalíticas, no sólo porque se alcancen mayores selectividades a ácido acrílico, sino porque además no se aprecia una pérdida importante de la selectividad con la conversión de propano.

Aunque el catalizador obtenido hidrotérmicamente, HT-MVTN, presenta selectividades iniciales a ácido acrílico similares a las que se observan para el catalizador Slurry-MVTN, ésta disminuye al aumentar la conversión de propano. En cambio, para el catalizador óptimo preparado a reflujo a 110 °C/96h (catalizador C5-4d) la selectividad a ácido acrílico, aunque es menor a conversiones iniciales, mejora considerablemente al aumentar la conversión de propano, y al contrario del catalizador HT-MVTN, la selectividad se mantiene alta (alrededor del 80 %), muy próxima a la del catalizador Slurry-MVTN (alrededor del 85 %), para todo el rango de conversiones de propano estudiado (hasta una conversión del 60 %).

Es importante indicar que, a menores tiempos de contacto, se necesitan temperaturas de reacción más altas para alcanzar conversiones de propano similares a las obtenidas para tiempos de contacto mayores, por lo que es importante intentar comparar resultados para conversiones similares en condiciones de reacción óptimas. En este sentido, no se observan diferencias para la descomposición del ácido acrílico a altas conversiones de propano entre el catalizador Slurry-MVTN y el catalizador C5-4d preparado en condiciones óptimas (**Figura 4.11B**). Por lo tanto, aunque los catalizadores preparados por el método de reflujo, en las condiciones óptimas de síntesis, pueden presentar propiedades catalíticas para la oxidación selectiva de propano similares a las del mejor catalizador conocido hasta ahora, (método de co-precipitación), debe tenerse en cuenta el cambio en las condiciones de reacción: a conversiones de propano por encima del 40% obtenidas a bajas temperaturas y altos tiempos de contacto.

Por último en la **Figura 4.12** se muestra comparativamente la relación entre la conversión de propano y el tiempo de síntesis empleado en la preparación del catalizador (para las tres temperaturas de síntesis estudiadas).

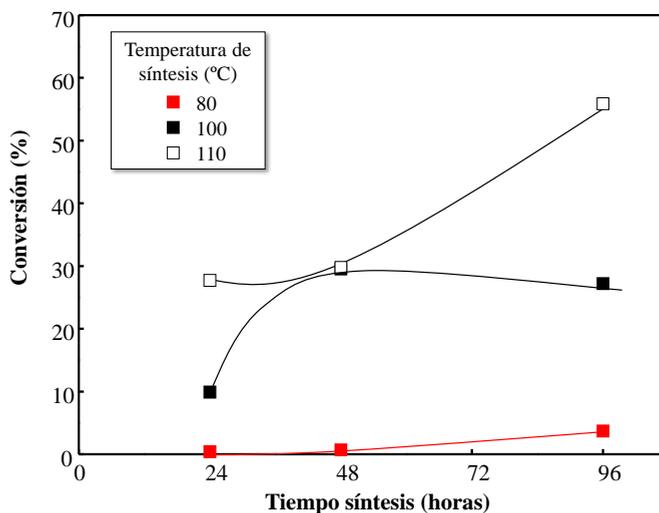


Figura 4.12: Evolución de la conversión de propano sobre los catalizadores óxidos de MoVTeNb en función de los diferentes tiempos de síntesis (24, 48 y 96 h) empleados en la síntesis a reflujo del precursor catalítico y a diferentes temperaturas de síntesis: 80, 100 y 110°C. Condiciones de reacción: tiempo de contacto $W/F=814 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$, y temperatura de reacción de 380°C.

Los materiales preparados a 80°C no muestran actividad catalítica, mientras que los catalizadores preparados a mayores temperaturas, son más activos, independientemente del tiempo de síntesis. La serie de catalizadores preparada a 100°C muestra un máximo de actividad para el material preparado en 48 horas, mientras que para los catalizadores preparados a 110°C la conversión de propano aumenta con el tiempo de síntesis. Por tanto, podemos concluir que existe un tiempo de síntesis óptimo, el cual viene determinado por la temperatura de síntesis.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTenNb empleando el método de reflujo

4.2.2.2 Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno

Otra reacción de interés para el empleo de estos catalizadores es la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano a etileno. En la **Tabla 4.8** se muestran los resultados catalíticos obtenidos con los diferentes catalizadores preparados por el método de reflujo. Comparativamente, se incluyen los resultados catalíticos obtenidos con dos catalizadores optimizados preparados por el método hidrotermal (**HT-MVTN**) y de co-precipitación (**Slurry-MVTN**).

Tabla 4.8: Resultados catalíticos para la DHO de etano de los catalizadores preparados por el método de reflujo.

Catalizador	W/F	T (°C) ^a	Conv. (%)	S _{C2=} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	RAA (%)
<i>A5-1d</i>	160	424	0.9	94.8	3.1	2.1	0.9
<i>A5-2d</i>	160	412	0.9	94.5	2.8	1.7	0.8
<i>A5-4d</i>	160	424	4.3	94.6	2.8	1.8	4.1
<i>B5-1d</i>	160	424	7.9	96.0	2.6	1.4	7.6
<i>B5-2d</i>	160	430	19.8	94.8	3.4	1.8	18.8
<i>B5-4d</i>	160	430	26.8	94.2	3.9	1.9	24.2
<i>C5-1d</i>	160	431	19.3	94.2	3.2	1.8	18.4
<i>C5-2d</i>	160	431	26.3	94.4	3.8	1.8	24.8
<i>C5-4d</i>	160	424	33.8	93.9	3.5	2.5	31.7
<i>HT-MVTN</i>	160	426	37.2	93.1	4.7	2.1	34.7
<i>Slurry-MVTN</i>	160	433	56.38	93.2	4.4	2.4	52.6

a) Temperatura en el interior del lecho cuando la temperatura del horno es 420°C.

De manera similar a lo observado para la oxidación parcial de propano la serie de catalizadores preparada a 80°C es prácticamente inactiva para la DHO de etano. Además, tanto el aumento del tiempo como de la temperatura de síntesis, favorece la obtención de catalizadores que presentan una conversión de etano mayor. Por tanto, para el caso concreto de la DHO de etano, también parece crucial la presencia de fase M1. No obstante, cabe destacar que la selectividad a etileno es similar en todos los casos, y siempre por encima del 93%, hecho que parece indicar que en el caso de la DHO de etano, sólo la conversión del mismo (y no la selectividad a etileno) depende de la presencia de la fase M1.

En la **Figura 4.13** se muestra como varía la conversión de etano en función del tiempo y la temperatura de la síntesis a reflujo del precursor catalítico.

A partir de los resultados catalíticos es posible afirmar que un catalizador preparado por el método de reflujo, a 110°C durante 96 h (**C5-4d**) puede alcanzar conversiones similares (32%) a las obtenidas con un catalizador preparado por el método hidrotermal (35%), aunque algo inferior a la observada para el catalizador preparado por el método de co-precipitación (56.4%).

Por otra parte, y dado que la selectividad a etileno no varía con las condiciones de síntesis, podemos concluir que, probablemente, la presencia de otras fases cristalinas (aunque minoritarias) no tiene influencia en la selectividad a etileno. Es decir, que las fases no selectivas en la oxidación parcial de propano a ácido acrílico, no afectan a la descomposición de etileno durante la DHO de etano a etileno.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTaNb empleando el método de reflujo

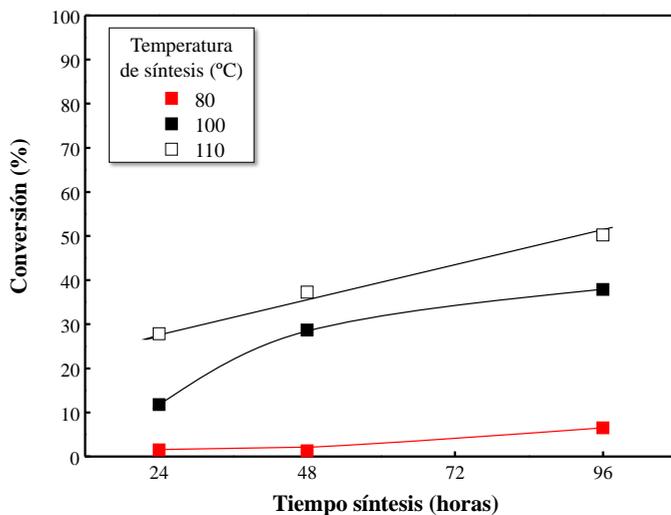


Figura 4.13: Evolución de la conversión de etano con los catalizadores óxidos de MoVTaNb en función de los diferentes tiempos de síntesis (24, 48 y 96 h) empleados en la precipitación a reflujo del precursor catalítico a diferentes temperaturas de síntesis: 80, 100 y 110°C. Condiciones de reacción: $W/F=160 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_6})^{-1}$, y temperatura de reacción de 440°C.

4.2.3 Conclusiones

Empleando el método de reflujo ha sido posible sintetizar catalizadores que presentan la fase M1 de forma mayoritaria. Además, mediante la optimización de los diferentes parámetros de síntesis (tiempo y temperatura de reflujo), ha sido posible la obtención de materiales con una proporción de fase M1 alta, fase cristalina responsable de la reacción de oxidación parcial de propano a ácido acrílico y de la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

Uno de los parámetros estudiados ha sido la temperatura de síntesis, pudiéndose observar como el aumento de la misma favorece selectivamente la formación de la fase M1. Además, si se consideran los resultados obtenidos por el refinamiento Rietveld (**Tabla 4.2**), se puede concluir que el contenido de fase M1 para los catalizadores preparados a 96 h, aumenta con la temperatura de síntesis, siendo la cantidad de fase M1 un 32% para 80°C (**A5-4d**), un 63.6% para 100°C (**B5-4d**) y un 73.3% para 110°C (**C5-4d**).

En menor medida, también el aumento del tiempo de síntesis tiene un efecto positivo en la formación de la fase M1. Este hecho es más significativo en la serie de catalizadores preparados a 80°C (**Serie A**) donde para 24 h de reflujo (**A5-1d**) no se aprecia apenas la presencia de fase M1, mientras que con el aumento del tiempo de síntesis a 96 h (**A5-4d**) se obtiene un catalizador con un contenido del 32% de dicha fase. Esto indica que, a pesar de que las condiciones de síntesis no son las más favorables debido a la baja temperatura de reflujo, el aumento del tiempo de síntesis es crítico en la formación de la fase de interés.

Siguiendo esta línea, y para comprobar la influencia positiva del tiempo de síntesis, se preparó un catalizador a 110°C durante 144 horas (**C5-6d**). Sin embargo, el catalizador obtenido bajo estas condiciones presenta, mayoritariamente, la fase M2 (**Figura 4.14**), por lo que existe un máximo relativo para el tiempo de síntesis para el cual la fase M1 es metaestable. Por lo tanto, y a la vista de estos resultados, se

puede concluir que las condiciones óptimas de síntesis se alcanzan con una temperatura de síntesis de 110°C y un tiempo de síntesis de 4 días (catalizador **C5-4d**).

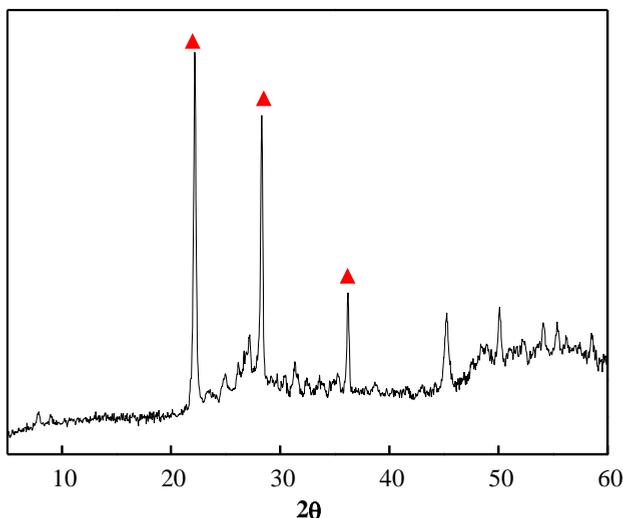


Figura 4.14: Catalizador MoVTaNb preparado por el método de reflujo durante 144 horas a 110°C. ▲ Fase M2.

Por otro lado, cabe resaltar la importancia de las propiedades redox en estos materiales. Mediante la técnica de UV-visible se ha determinado que el catalizador que presenta mayor contenido de fase M1 (**C5-4d**) tiene un potencial de reducción menor, es decir, está parcialmente reducido en comparación con el resto de catalizadores preparados a menor temperatura y tiempo de síntesis. Este hecho también se observa mediante estudios de TPR, ya que este mismo catalizador es el que mayores temperaturas de reducción presenta. En este sentido, se debe tener en cuenta que el tamaño de cristal también puede influir en la reducibilidad del catalizador. En el caso de los catalizadores preparados a 110°C (**Serie C**) el material preparado durante 24 horas a reflujo presenta temperaturas de reducción mayores, posiblemente debido a la presencia de partículas de mayor tamaño.

En cuanto a las propiedades catalíticas, los catalizadores con mayores contenidos de fase M1 son los más activos y selectivos en las dos reacciones objeto de estudio. No obstante, la presencia de otras fases cristalinas tiene un efecto diferente sobre la selectividad dependiendo de la reacción estudiada. Para la reacción de oxidación parcial de propano, la obtención de ácido acrílico depende no sólo de la presencia de la fase M1 sino también de la presencia/ausencia de otras fases. Así, la fase M1 es la encargada de transformar el alcano en propileno y éste en ácido acrílico, pero la presencia de otras fases cristalinas (M_5O_{14} , $TeMo_5O_{16}$) puede favorecer la combustión de los intermedios de reacción. Mientras que la presencia de la fase M2 no parece tener ningún efecto negativo. Sin embargo, durante la DHO de etano, sólo la fase M1 tiene un efecto catalítico claro en la formación de etileno, mientras que ninguna de las otras fases cristalinas tiene un efecto catalítico importante (ni en la conversión de etano ni en la combustión de etileno). Por tanto, y para una conversión de etano constante, se observan pocos cambios en la selectividad a etileno con las condiciones de síntesis del catalizador.

4.3 DESARROLLO DE CATALIZADORES Mo-V-Te-Nb-O MEDIANTE EL MÉTODO DE REFLUJO EMPLEANDO PRECURSOR DE V(IV)

En función del método de síntesis empleado en la preparación de catalizadores óxidos de MoVTeNb, la naturaleza de las sales metálicas puede ser un factor determinante en las propiedades catalíticas de estos materiales. Por lo que respecta a la fuente de vanadio, la preparación de catalizadores sintetizados por coprecipitación se lleva a cabo con sales de V^{5+} (generalmente metavanadato amónico, MVA), mientras que la síntesis hidrotermal se lleva a cabo con sales de V^{4+} (VO_2).

Esta correspondencia entre precursor y método de preparación no es arbitraria, y un cambio en el precursor dirige a la síntesis de materiales con otra distribución de fases cristalinas, y por tanto con propiedades catalíticas diferentes. Sin embargo, se ha propuesto que, independientemente del precursor de vanadio (VOSO_4 o MVA), es posible ajustar las condiciones de síntesis de un mismo método de preparación para optimizar la formación mayoritaria de la fase M1 [26]. Así pues, en este apartado, se va a abordar la síntesis a reflujo empleando una sal de V^{4+} (VOSO_4). Los resultados obtenidos con estos materiales serán comparados con los obtenidos para materiales sintetizados a reflujo pero empleando MVA.

Para este estudio se ha preparado, por un lado, una serie de tres catalizadores MoVTaNb, preparados durante 96 h a reflujo (capítulo 3, apartado 3.2), empleando tres temperaturas de síntesis diferentes: 80, 100 y 110°C. Los precursores obtenidos (sin activar térmicamente) serán nombrados como A4-4, B4-4 y C4-4, mientras que los materiales activados térmicamente a 600°C/ N_2 serán nombrados como A4-4d, B4-4d y C4-4d, respectivamente. Por otro lado, y dado que a diferencia del metavanadato amónico (MVA), el VOSO_4 no contiene amonios, se ha preparado una segunda serie de MoVTaNb a reflujo (110°C durante 96h, empleando VOSO_4) pero añadiendo distintas cantidades de amonio: i) el contenido de iones amonio equivalente a la síntesis con MVA (muestra **C4-NH3**); y ii) el doble de iones amonio (muestra **C4-2NH3**).

4.3.1 Caracterización físico-química de los catalizadores

En la **Tabla 4.9** se muestran las características de los catalizadores preparados por el método de reflujo, a 96 h, con una relación MoVTaNb de 1/0.3/0.16/0.16, y empleando VOSO_4 como fuente de vanadio (IV).

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

Tabla 4.9: Características de los catalizadores óxidos de MoVTeNb preparados por el método de reflujo empleando fuente de $(V^{+4})^a$.

Catalizador	Composición Mo/V/Te/Nb ^b	Temperatura de síntesis	Ajuste Amonio	pH final	ABET (m ² /g)	Fases cristalinas ^c
A4-4	1/0.15/0.18/0.11	80°C	-	3.1	2.0	TeMo ₅ O ₁₆ , Mo ₅ O ₁₄ , M1
B4-4	1/0.2/0.19/0.12	100°C	-	2.4	3.0	TeMo ₅ O ₁₆ , Mo ₅ O ₁₄ , M1
C4-4	1/0.17/0.14/0.15	110°C	-	2.2	2.7	TeMo ₅ O ₁₆ , Mo ₅ O ₁₄ , M1
C4-NH3	1/0.17/0.14/0.17	110°C	NH ₄ OH	3.0	6.2	TeMo ₅ O ₁₆ , Mo ₅ O ₁₄ , M1
C4-2NH3	1/0.17/3.79/3.55	110°C	NH ₄ OH	2.6	6.2	TeMo ₅ O ₁₆ , Mo ₅ O ₁₄ , M1,M2
C4-MA ^d	1/0.17/0.22/0.14	110°C	Cloruro de metilamonio ^d	2.0	9.8	TeMo ₅ O ₁₆ , Mo ₅ O ₁₄ , M1

a) Preparados todos ellos a reflujo durante 96 h con una relación atómica Mo/V/Te/Nb de 1/0.3/0.16/0.16 en el gel de síntesis; b) composición química determinada por AES-ICP; c) fases cristalinas determinadas mediante DRX; d) síntesis preparada con cloruro de metilamonio como fuente de amonios.

En la **Figura 4.15** se muestran los difractogramas de rayos X (DRX) de los precursores obtenidos a reflujo durante 96 horas a diferentes temperaturas de síntesis. Los tres precipitados muestran difracciones mayoritarias a valores $2\theta = 8.2, 21.7, 22.5, 26.7, 27.9$ y 28.5° . La presencia de difracción de fondo, de intensidad significativa, o bandas anchas de difracción sobre las cuales emergen los picos principales (a partir de $2\theta = 20^\circ$) también es común a los tres precipitados. Sin embargo, más allá de las similitudes, existe una diferencia considerable en la

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

intensidad de los picos de difracción entre los tres precipitados obtenidos. Esta intensidad es máxima para el sólido obtenido a 80°C y disminuye para todos los demás al aumentar la temperatura de síntesis.

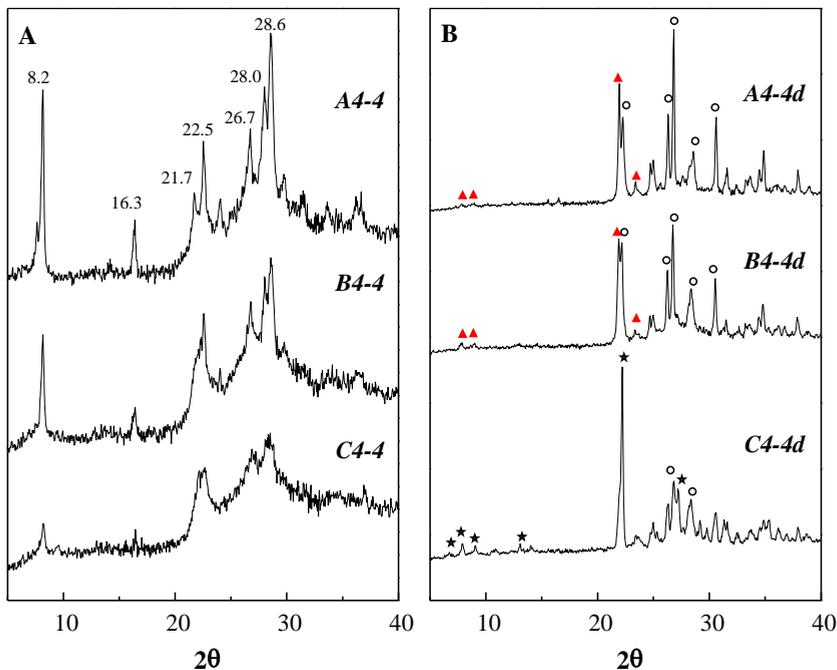


Figura 4.15: Difractogramas de rayos X de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo empleando VO_2SO_4 como fuente de vanadio, durante cuatro días de síntesis a diferentes temperaturas. A) Precursores: **A4-4** (80°C), **B4-4** (100°C), **C4-4** (110°C) y B) Catalizadores activados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 : **A4-4d** (80°C), **B4-4d** (100°C), **C4-4d** (110°C). Símbolos: \circ Fase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, \blacktriangle Mo_5O_{14} , * Fase M1.

En general, una intensidad menor del pico de difracción sugiere una disminución de la cristalinidad. En este sentido, para el sólido preparado a mayor temperatura (110°C), la pérdida de cristalinidad es tal que el máximo para la mayoría de los picos queda englobado dentro de las bandas anchas de difracción presentes. Estas bandas, causadas por reflexiones de rayos X en múltiples direcciones debido a la presencia de sólido con baja periodicidad atómica, también se encuentran para los precipitados

obtenidos a temperaturas más altas. Por lo tanto, mientras que el DRX de la muestra sintetizada a 110°C (**Figura 4.15A**, catalizador **C4-4d**) sugiere la presencia de un sólido mayoritariamente amorfo, los patrones de difracción de los catalizadores preparados a 100 y 80°C sugieren una mezcla de fase amorfa y sólido cristalino, siendo este último mayoritario para el precipitado obtenido a la temperatura de síntesis más baja (**Figura 4.15A**, catalizador **A4-4d**).

Dado que, en general, se observa una disminución de intensidad de todos los picos de difracción al aumentar la temperatura de síntesis, parece razonable pensar que estos picos de difracción podrían deberse a la formación de una única fase cristalina. Debido a que el DRX del precipitado obtenido a 80°C es el que presenta la mayor intensidad y resolución de picos, se ha tomado como referencia para la búsqueda de una fase cristalina con estructura análoga.

El pico a 8.2° es el más característico de todos los precipitados obtenidos a reflujo a distintas temperaturas, siendo a su vez el pico con 100% de intensidad relativa en el DRX de la muestra con mayor contenido de fase cristalina (A4-4, 80°C). Aunque con una menor intensidad relativa, este pico se encuentra en polioxometalatos tipo Keggin [27] con NH_4^+ y/o H^+ como cationes de compensación. De hecho, el patrón de difracción más similar al del precipitado cristalino de referencia ha resultado ser el de un heteropolioxomolibdato (HPM) reportado recientemente [28], donde especies piramidales TeO_3^{2-} ocupan cavidades de una estructura con forma de cápsula formada por dos semiesferas de poliedros de Mo y V, una de las cuales presenta estructura tipo Keggin. A diferencia de un HPM con estructura puramente Keggin, el DRX del HPM con estructura derivada de la estructura Keggin presenta una intensidad 100% para el pico a 8.2°, junto con picos mayoritarios a 7.6, 16.5, 26.7 y 27.9°, del mismo modo que el precipitado cristalino a 80°C (**A4-4**). Por otro lado, los picos a 21.7 y 22.5°, mayoritarios en el precipitado, aunque también se encuentran en el mencionado HPM derivado de Keggin, resultan minoritarios. Esta

disparidad entre algunas de las intensidades relativas de difracción impide asignar inequívocamente la estructura de dichos precipitados como isoforma del citado derivado Keggin [28].

El tratamiento en corriente de N_2 de los precipitados obtenidos a reflujo a diferentes temperaturas, da lugar a los catalizadores que serán evaluados para las reacciones de oxidación selectiva de etano y propano. En la **Figura 4.15B** se muestran los difractogramas de rayos X de estos catalizadores, los cuales son completamente diferentes a los de los precipitados obtenidos directamente a reflujo. Así pues, el número y la intensidad de las reflexiones es significativamente mayor en el caso de los catalizadores activados a alta temperatura, lo que indica un aumento de la cristalinidad (menor contenido de sólido amorfo) y del número de fases. Aunque, a simple vista, los DRX de estos catalizadores pueden parecer muy diferentes entre sí, el análisis de los difractogramas mediante el método Rietveld muestra que los tres catalizadores presentan las mismas fases cristalinas mayoritarias: TeM_5O_{16} , M_5O_{14} y $(Te_2O)M_{20}O_{56}$ o fase M1 ($M= Mo, V, Nb$). La relación entre el contenido de cada fase para cada uno de los catalizadores se muestra en la **Tabla 4.11**, donde se observa que la cantidad de fase M1 es mayor al aumentar la temperatura de síntesis y, siendo máxima (66%) para el catalizador **C4-4d**. Por otro lado, el contenido de las fases $TeMo_5O_{16}$ y Mo_5O_{14} presenta una tendencia opuesta, siendo el catalizador **A4-4d** ($80^\circ C$) el que muestra el máximo contenido de ambas fases cristalinas. La dependencia del contenido de fase M1 con la temperatura síntesis, es pues, similar a la observada para los materiales preparados con un reactivo de V^{5+} (MVA) del apartado 4.2.

Sin embargo, el contenido absoluto de fase M1 en los catalizadores preparados con $VOSO_4$ es menor que el observado en los catalizadores preparados con MVA (para temperaturas y tiempos de síntesis equivalentes). Esta diferencia podría deberse, al menos en parte, al mayor contenido de iones amonio en la disolución cuando la

síntesis se lleva a cabo con MVA. Para comprobar la influencia de la concentración de iones amonio en la síntesis a reflujo sobre la formación de la fase M1 se prepararon dos catalizadores con VO_2 : i) con un contenido de iones amonio equivalente a la síntesis con MVA (**C4-NH3**); y ii) con el doble de iones amonio (**C4-2NH3**). Los DRX de los precursores obtenidos a reflujo y de los correspondientes catalizadores (activados a 600°C en N_2) se muestran en la **Figura 4.16**. En el caso del catalizador **C4-NH3-4d** (preparado con VO_2 y una cantidad de amonios equivalente al uso de MVA) el contenido de fase M1 aumenta respecto al catalizador sin amonios (**C4-4d**, **Tabla 4.11**), siendo comparable a la cantidad de fase M1 presente en el catalizador equivalente preparado con MVA (**C5-4d**, ver **Tabla 4.2**). Estos resultados sugieren cierta influencia de los iones amonio en la obtención de catalizadores con altos contenidos de fase M1.

Sin embargo, en el caso de la muestra preparada con el doble de concentración de iones amonio (**C4-2NH3-4d**), el contenido de fase M1 se ve reducido un 20% con respecto al catalizador preparado en ausencia de iones amonio adicionales (muestra **C4-4d**). Esto se debe a que, debido al efecto reductor de los amonios durante la etapa de activación térmica, se favorece la formación de fases más reducidas (y distintas a la fase cristalina deseada).

Finalmente se sintetizó un catalizador equivalente empleando cloruro de metilamonio en lugar de hidróxido amónico y manteniendo el resto de condiciones de síntesis idénticas a las de la muestra **C4-NH3-4**. El precipitado que se obtuvo se separó en dos partes equitativas, cada una de las cuales fue sometida a un tratamiento térmico diferente. Por un lado, se realizó el tratamiento térmico convencional, a 600°C en N_2 , que dio lugar a la muestra **C4-MA-4d**. Por otro lado, y con el fin de eliminar el carbono proveniente de ion metilamonio y neutralizar así el efecto reductor, se realizó un tratamiento previo en aire a 300°C , seguido del tratamiento térmico a 600°C en N_2 , dando lugar a la muestra **C4-MA-4AN**. En la **Figura 4.17** se

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

muestran los difractogramas de rayos X del precipitado preparado a reflujo con metilamonio y de los dos catalizadores derivados tras los respectivos tratamientos de activación a alta temperatura. Con fines comparativos, en la **Figura 4.17** se han incluido también los difractogramas de los catalizadores preparados con amoníaco.

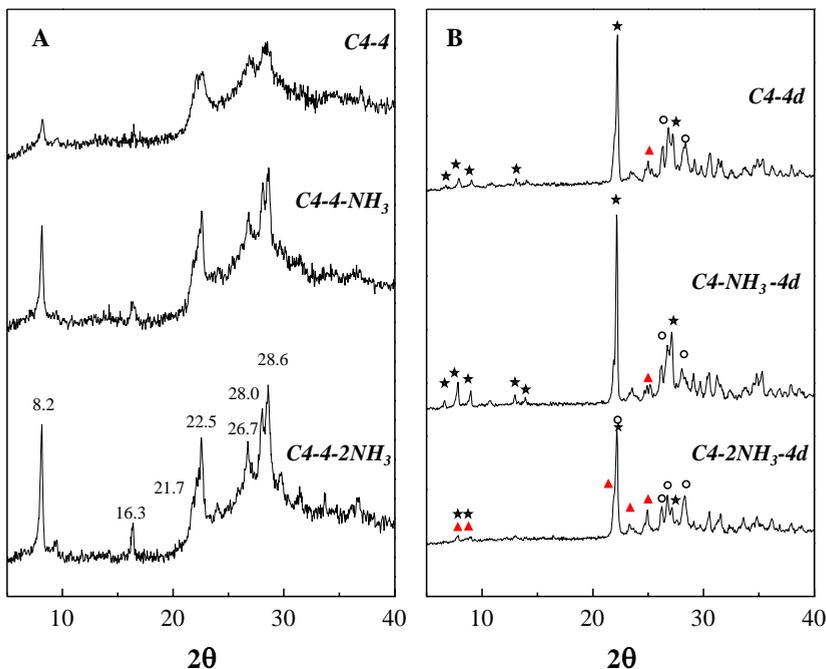


Figura 4.16: Difractogramas de rayos X de los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O preparados por el método de reflujo (a 110°C/ 96 horas empleando $VOSO_4$) y distintas fuentes de amonios (hidróxido amónico o metilamonio): A) Precipitados B) Catalizadores activados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 ($C4-NH_3-4d$, $C4-MA-4d$); o un tratamiento de calcinación en aire a 300°C previo a la activación a 600°C en N_2 ($C4-MA-4AN$). Símbolos: Fase HPM (mayoritarias) (●); Fase HPM (minoritaria) (■); Fase $TeMo_5O_{16}$ (○); Mo_5O_{14} (▲); Fase MI (*) ; MoO_2 (◆).

Comparando los resultados obtenidos mediante los distintos tratamientos de activación térmica del sólido preparado con cloruro de metilamonio, se puede observar que: i) la fase MI no se encuentra presente en el catalizador obtenido

mediante la activación a 600 °C en N₂, y ii) una calcinación en aire previa al tratamiento a 600 °C en N₂ da lugar a la formación mayoritaria de fase M1. Como se ha comentado anteriormente, la presencia de compuestos orgánicos (como el metilamonio) ejerce un efecto reductor durante la activación a alta temperatura (si la atmósfera es inerte) favoreciendo la formación de fases más reducidas distintas a la fase M1.

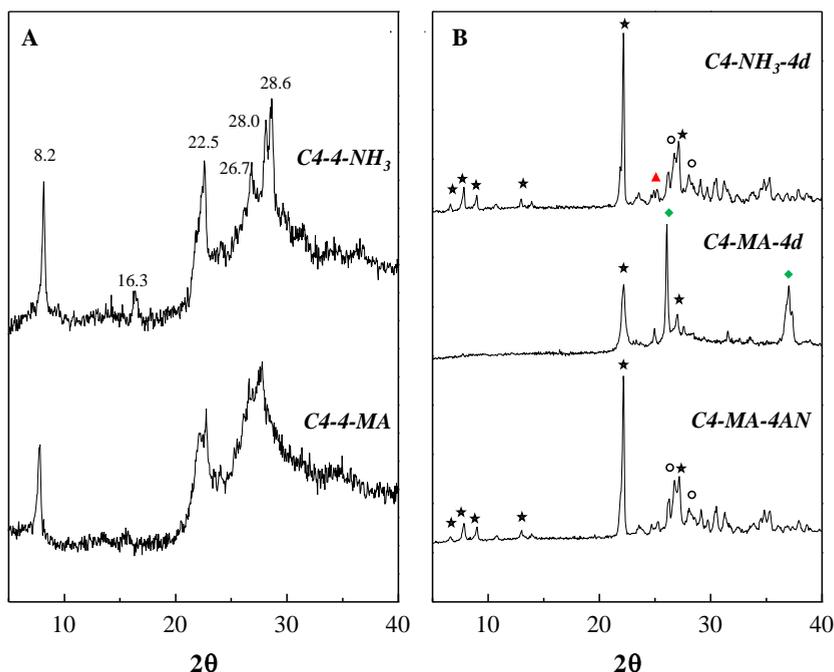


Figura 4.17: Difractogramas de rayos X de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo a 110°C durante 96 horas empleando VOSO₄ y distintas fuentes de amonios (hidróxido amónico, NH₃ o metilamonio): A) Precipitados B) Catalizadores activados térmicamente a 600°C en corriente de N₂; (C4-NH3-4d, C4-MA-4d) o un tratamiento de calcinación en aire a 500°C previo a la activación a 600°C en N₂ (C4-MA-4AN) Símbolos: ● Fase HPM (mayoritarias), ■ Fase HPM (minoritaria), ○ Fase TeMo₅O₁₆, ▲ Mo₅O₁₄, * Fase M1, ◆ MoO₂.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

Sin embargo, un tratamiento previo de calcinación en aire, favorece la eliminación de las especies orgánicas (en forma de óxidos de carbono), evitando así la reducción del sólido durante la activación a alta temperatura en atmósfera inerte. Según estos resultados (**Tabla 4.10**) el catalizador preparado con metilamonio, activado tras el pre-tratamiento en aire, da lugar a un contenido de fase M1 similar al catalizador equivalente preparado con amoníaco (**C4-NH3-4d**).

Tabla 4.10: Cuantificación por método Rietveld de las fases cristalinas mayoritarias presentes en los DRX de los catalizadores obtenido con $VOSO_4 (V^{+4})^a$.

Catalizador	Mo ₅ O ₁₄	TeMo ₅ O ₁₆	M1	Amorfo
A4-4d	34.5	40.1	14.2	11
B4-4d	20.1	30.2	27.3	22.3
C4-4d	12.5	11.8	66.1	9.6
C4-NH3-4d	9	10	76.7	4.3
C4-2NH3-4d^b	20.4	15.9	44.6	8.1
C4-MA-4AN	1.8	12.3	73.2	12.6

a) Preparados con una relación atómica Mo/V/Te/Nb de 1/0.3/0.16/0.16 en el gel de síntesis; b) los DRX de este catalizador indican la presencia de MoO₂ (JCPDS: **65-5787**).

Por otra parte, los precipitados o precursores de los catalizadores óxidos de MoVTeNb, obtenidos a diferentes temperaturas de reflujo empleando VOSO₄ como fuente de vanadio, fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener información acerca de la morfología de las partículas que los componen (**Figura 4.18**).

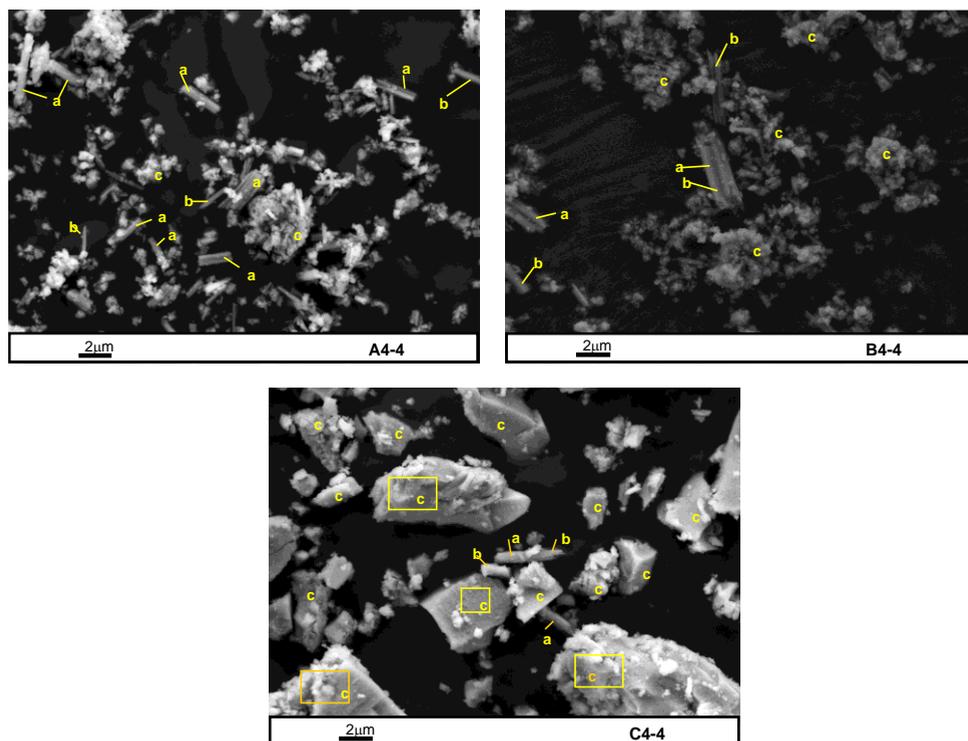


Figura 4.18: Micrografías SEM de los precipitados obtenidos a reflujo, empleando reactivo de V^{4+} ($VOSO_4$), durante 96h a diferentes temperaturas: 80°C (A4-4), 100°C (B4-4) y 110°C (C4-4).

El análisis total y local de la composición química de los distintos sólidos fue realizado mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDX) sobre las áreas seleccionadas, empleando SEM (**Figura 4.18**). En el precipitado obtenido a 80 °C se observa claramente una mezcla de cristales alargados y agregados de partículas con forma indefinida o amorfa. Una mezcla similar se observa en las micrografías SEM de la muestra preparada a 110 °C, aunque con una menor presencia de cristales y mayor cantidad de agregados amorfos. Finalmente, en el precipitado a 110 °C apenas se observan cristales con forma de bastón, y las micrografías muestran mayoritariamente partículas de tamaño microscópico con aspecto de aglomerado.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTenNb empleando el método de reflujo

La mezcla de cristales alargados y partículas de aspecto amorfo observada por SEM, así como la disminución del número de cristales al aumentar la temperatura de la síntesis de reflujo utilizada para obtener los respectivos sólidos, se corresponde con los resultados de DRX, donde se observa una similar dependencia entre el contenido de fase cristalina y la temperatura de síntesis (**Figura 4.15**). Los análisis de EDX sobre zonas seleccionadas por SEM reflejan dos tipos diferentes de composiciones químicas, ambas con el Mo como especie mayoritaria (**Tabla 4.11**).

Tabla 4.11: Composición química de áreas seleccionadas en las micrografías SEM de la Figura 4.14, de los precipitados obtenidos a reflujo a distintas temperaturas.

Precipitado (temperatura)	EDX				EDX				
	Área total ^a				Áreas seleccionadas ^b				
	Mo	V	Te	Nb	Area	Mo	V	Te	Nb
A4-4 (80°C)	1.00	0.11	0.18	0.03	<i>a</i>	1.00	0.00	0.18-0.19	0.00
					<i>b</i>	1.00	0.01-0.04	0.17-0.20	0.01-0.05
					<i>c</i>	1.00	0.11-0.13	0.16-0.18	0.10-0.13
B4-4 (100°C)	1.00	0.20	0.19	0.08	<i>a</i>	1.00	0.00	0.18-0.21	0.00
					<i>b</i>	1.00	0.02-0.05	0.16-0.18	0.00-0.05
					<i>c</i>	1.00	0.17-0.22	0.14-0.19	0.07-0.15
C4-4 (110°C)	1.00	0.19	0.17	0.13	<i>a</i>	1.00	0.00	0.17-0.18	0.00
					<i>b</i>	1.00	0.03-0.05	0.16-0.17	0.00-0.03
					<i>c</i>	1.00	0.15-0.21	0.14-0.20	0.10-0.19

a) Análisis EDX del área total observada en micrografías SEM de la Figura 4.18. *b)* Rango de composición química encontrado por EDX de las diferentes partículas marcadas en las respectivas micrografías SEM de la Figura 4.18. Composiciones normalizadas al Mo.

Por un lado, e independientemente de la temperatura de reflujo empleada, se observan, para cristales alargados con forma de bastón composiciones ricas en Mo y

Te (con relaciones atómicas Te/Mo de 0.16-0.20. El contenido en V o Nb en estos cristales puede ser completamente nulo o muy bajo (no superiores a 0.04).

Por otro lado, se observan relaciones atómicas de V, Te y Nb similares, comprendidas entre 0.10 y 0.20 (normalizadas a Mo), tanto para los agregados amorfos en los precipitados obtenidos a 80 y 100 °C, como para los aglomerados de la muestra preparada a 110 °C.

Es importante indicar que el oxígeno se encuentra como elemento mayoritario en todos los análisis EDX de los sólidos observados por SEM. Sin embargo, debido a que el oxígeno es un elemento relativamente ligero, su cuantificación por EDX no es fiable. La alta dispersión de los resultados de O es inherente a la técnica EDX. Por tanto, la relación atómica referente al oxígeno no se ha incluido en las composiciones químicas

En la **Figura 4.19** se muestran las micrografías de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, Field emission scanning electronic microscopy). En todos los casos, los cristales presentan forma de agujas. En el caso del catalizador preparado a 100°C (**B4-4d**) se observan cristales de gran tamaño pero que no se corresponden con la composición de la fase M1. Además, sobre la superficie de dichos cristales, se observa adherida una capa de otro material, que podría tratarse de un material sólido amorfo. El catalizador preparado a 110°C (**C4-4d**) presenta mayoritariamente cristales muy pequeños en comparación con el resto de catalizadores, con composición similar a la estequiométrica de la fase M1. Sin embargo, el catalizador preparado con mayor contenido de iones amonio (**C4-NH3-4d**), muestra los cristales de fase M1 de mayor tamaño, por lo que la presencia de iones amonio en síntesis parece favorecer una mayor cristalización de la fase M1.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

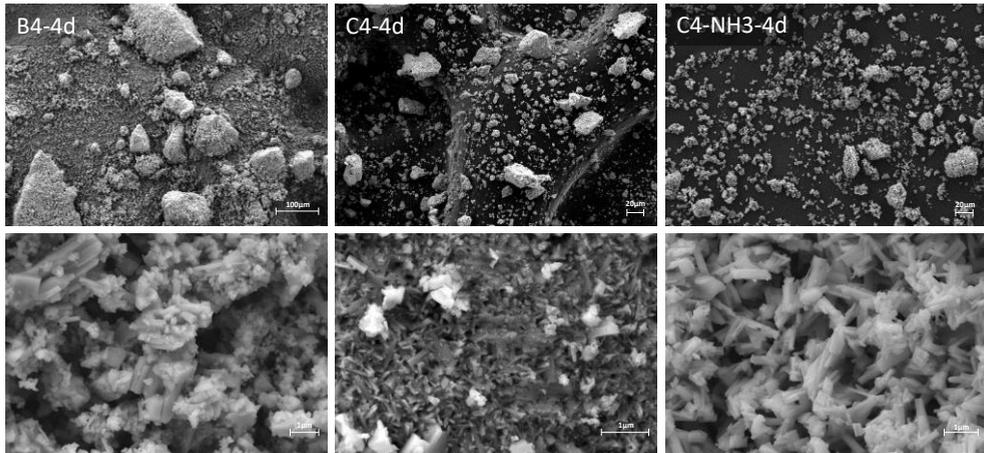


Figura 4.19: Micrografías FESEM de los materiales activados térmicamente. Catalizadores preparados por el método de reflujo, empleando $VOSO_4$ como fuente de vanadio. A una temperatura de $100^\circ C$ (**B4-4d**), a una temperatura de $110^\circ C$ (**C4-4d**) y a una temperatura de $110^\circ C$ empleando hidróxido amónico como fuente de amonios (**C4-NH3-4d**).

En la **Tabla 4.12** se muestran comparativamente los resultados de las composiciones químicas globales (EDX) y superficiales (XPS) de los materiales obtenidos. Es posible observar como la relación Te/Mo en la estructura de los materiales preparados es muy similar en todos los casos, mientras que se observan variaciones notables en los contenidos de V y Nb. En el caso del vanadio, el contenido es más bajo en el material preparado a $80^\circ C$, aunque el contenido de Nb aumenta con el incremento de la temperatura de síntesis. Es importante indicar que la incorporación de la cantidad adecuada de iones amonio en la síntesis parece favorecer la incorporación de Nb en la estructura del sólido.

Por otro lado, se observa que la composición global de la partícula (“bulk”) (determinada por ICP o EDX) no es igual a la composición superficial de los materiales (XPS). En general, para la mayoría de los materiales sin activar se obtiene un contenido total de vanadio en la estructura superior al observado en superficie.

Sin embargo, ocurre lo contrario con el contenido de Nb, el cual es mayor en la superficie del sólido.

Tabla 4.12: Composición de los precursores por reflujo empleando V^{+4} mediante las técnicas de XPS y EDX.

Catalizador	Mo/V/Te/Nb ^a	
	EDX	XPS
A4-4	1/0.11/0.18/0.03	n.d
B4-4	1/0.20/0.19/0.08	1/0.12/0.16/0.16
C4-4	1/0.21/0.20/0.14	1/0.12/0.19/0.16
C4-NH3-4	1/0.16/0.20/0.16	1/0.14/0.23/0.23
C4-2NH3-4	1/0.20/0.19/0.10	1/0.12/0.17/0.17
C4-AMINA-4	1/0.21/0.17/0.12	1/0.12/0.16/0.16

a) Composiciones normalizadas a Mo.

Algo similar ocurre para los catalizadores activados térmicamente a 600°C (**Tabla 4.13**), en los que la presencia de niobio en las capas superficiales del catalizador es también mayor que en la partícula, mientras que en el caso del vanadio se observa una situación inversa.

En la **Figura 4.20** se muestran los espectros FT-IR en la zona 1200-400 cm^{-1} de los materiales obtenidos directamente de la síntesis a reflujo. En todos los casos se observa absorción en el mismo rango entre 470 y 1100 cm^{-1} . Además, también se aprecia la presencia de bandas centradas a 1615 y 1400 cm^{-1} (fuera del rango mostrado), asociadas a vibraciones de enlaces O-H y N-H de especies H_2O y NH_4 , respectivamente, en todos los precipitados.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

El espectro IR con mayor resolución se obtiene para el precipitado a 80°C, en comparación con el resto de sólidos obtenidos a mayor temperatura, con dos bandas muy intensas a 790 y 820 cm^{-1} , junto con bandas más débiles a 545, 670 y 940 cm^{-1} .

Tabla 4.13: Composición de los catalizadores tratados térmicamente a 600°C en N_2 mediante las técnicas de XPS y EDX.

Catalizador	Mo/V/Te/Nb ^a	
	EDX	XPS
B4-4d	1/0.14/0.15/0.08	1/0.10/0.20/0.21
C4-4d	1/0.17/0.18/0.08	1/0.11/0.26/0.17
C4-NH3-4d	1/0.20/0.17/0.16	1/0.11/0.27/0.23
C4-2NH3-4d	1/0.20/0.19/0.15	1/0.12/0.17/0.16
C4-AMINA-4AN	1/0.22/0.13/0.20	1/0.10/0.20/0.21

a) Composiciones normalizadas a Mo.

Al aumentar la temperatura de síntesis, todas estas bandas se van integrando gradualmente dentro del amplio espectro de absorción del precipitado obtenido, comprendido entre 470 y 1100 cm^{-1} . Este comportamiento es similar al que se observa para los picos de difracción relacionados con la presencia de una fase cristalina en DRX. Por lo tanto, estas bandas de absorción IR están probablemente relacionadas con la fase cristalina observada por DRX (**Figura 4.14, a**) e identificada por SEM-EDX como cristales con forma de bastón con composición rica en Mo y Te y apenas presencia de V y Nb. Efectivamente, estas bandas especialmente intensas en el sólido obtenido a 80°C, con máximos a 545, 670, 790, 820 y 940 cm^{-1} , están fuertemente relacionadas con modos de vibración en óxidos y polioxometalatos.

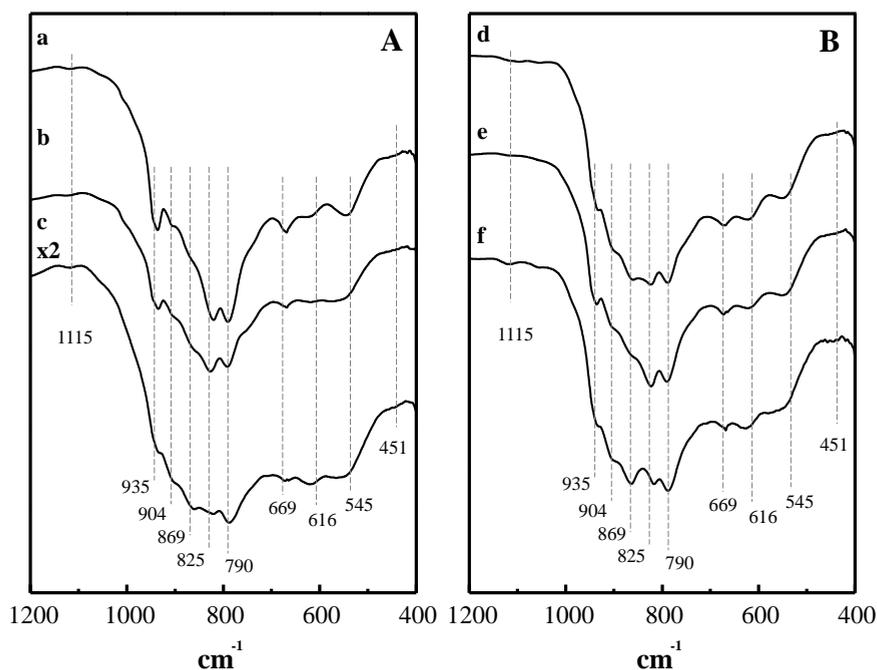


Figura 4.20: Espectros FT-IR de los precursores de los catalizadores preparados por el método de reflujo durante 96 horas, empleando V^{+4} . A) Materiales preparados sin amonios a diferentes temperaturas: 80°C (a), 100°C (b), 110°C (c). B) Materiales preparados empleando diferentes fuentes de amonios: hidróxido amónico (d), doble cantidad de hidróxido amónico (e), cloruro de metilamonio (f).

Para la muestra A4-4, la cual presenta mayor contenido de fase cristalina, el espectro de FTIR es bastante similar al que presenta el polioxometalato de MoVTe con estructura derivada de Keggin (182758-ICSD) con un patrón DRX con posiciones de pico análogas a las del difractograma de esta misma muestra (A4-4) [28]. La pérdida de resolución del espectro de IR, asociada al solapamiento de bandas por el aumento de la temperatura de síntesis de los precipitados, es consistente con una pérdida de periodicidad atómica o disminución del grado de cristalinidad.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTaNb empleando el método de reflujo

Este efecto se observa también en los espectros Raman de dichos sólidos (**Figura 4.21**). En ellos se aprecia como los picos a 819 y 992 cm^{-1} (estrechos e intensos en los precipitados a 80 y 100°C), desaparecen completamente para el sólido sintetizado a 110°C (quedando tan solo la banda de absorción ancha entre 600 y 1000 cm^{-1} , común a los tres precipitados).

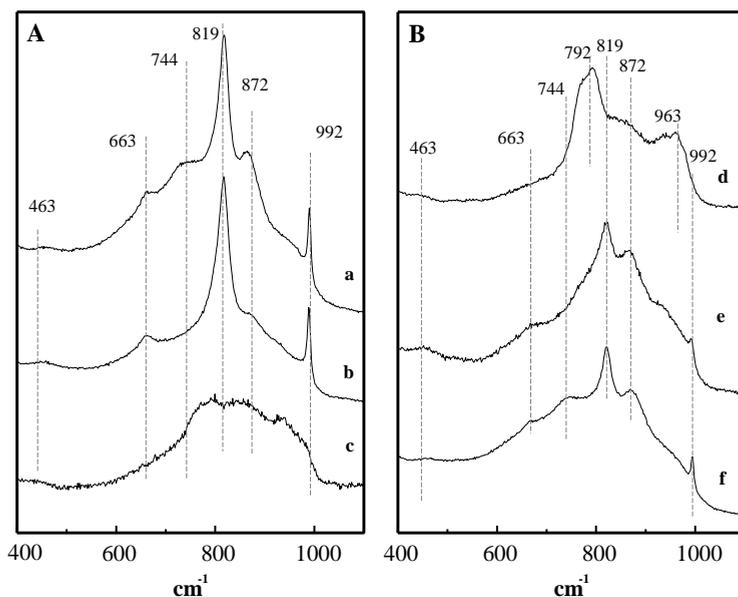


Figura 4.21: Espectros Raman de los precursores de los catalizadores preparados por el método de reflujo durante 96 horas, empleando V^{+4} . A) Materiales preparados sin amonios a diferentes temperaturas 80°C (a), 100°C (b), 110°C (c). B) Materiales preparados empleando diferentes fuentes de amonios: hidróxido amónico (d), doble cantidad de hidróxido amónico (e), cloruro de metilamonio (f).

Las tres bandas Raman con máximos de absorción a 663, 819 y 992 cm^{-1} , observadas en los sólidos preparados a 80 y 100°C, están descritas como características de los enlaces M-O [29]. En el caso de los catalizadores preparados con doble contenido de hidróxido amónico o cloruro de metilamonio (**Figura 4.21B**, espectros e y f) también aparecen bandas similares a 665, 819 y 992 cm^{-1} .

En la **Figura 4.22** se muestran los espectros Raman de los catalizadores MoVTaNb activados térmicamente. En general, se puede observar como la banda a 817 cm^{-1} va desapareciendo conforme aumenta la temperatura de síntesis (y aumenta el contenido de fase M1 en los catalizadores) (**Figura 4.22A**).

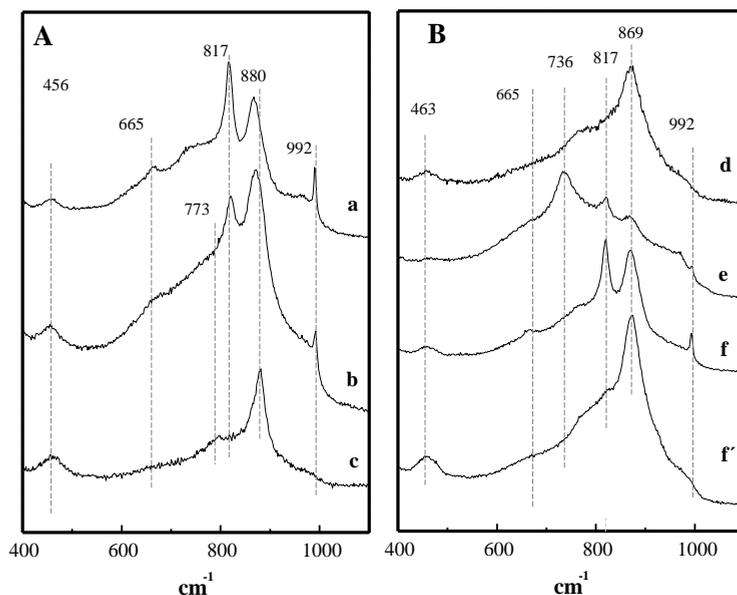


Figura 4.22: Espectros Raman de los catalizadores calcinados a 600°C en nitrógeno preparados por el método de reflujo durante 96 horas empleando V^{+4} . A) Materiales preparados sin amonios a diferentes temperaturas 80°C (a), 100°C (b), 110°C (c). B) Materiales preparados empleando diferentes fuentes de amonios: hidróxido amónico (d), doble cantidad de hidróxido amónico (e), cloruro de metilamonio (f), cloruro de metilamonio y calcinado en aire previamente (g).

En el caso de los catalizadores preparados con la incorporación adicional de iones amonio en el gel de síntesis, la banda a 817 cm^{-1} sólo aparece en los sólidos que no fueron sometidos a una pre-activación en aire, antes de llevar a cabo la activación térmica en N_2 a 600°C (**Figura 4.22B**, espectro f).

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

Por otra parte, y para conocer cómo afectan las condiciones de síntesis al estado de oxidación global del catalizador (y a la posible presencia de especies parcialmente reducidas), en la **Figura 4.23** se muestran los espectros de Reflectancia Difusa (UV-vis) de los catalizadores tratados térmicamente: i) materiales preparados a diferentes temperaturas de síntesis (**Figura 4.23 A**), y ii) materiales preparados con diferentes concentraciones de iones amonio en el gel de síntesis (**Figura 4.23 B**).

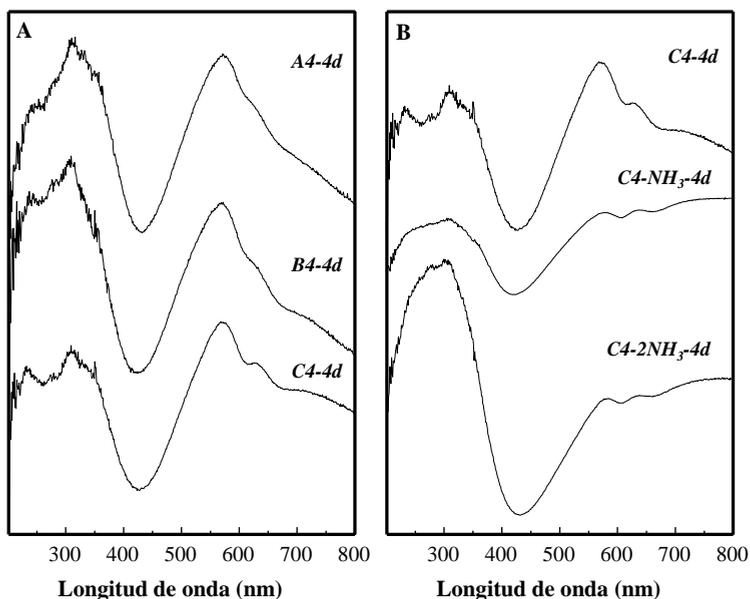


Figura 4.23: Espectros UV-vis de los catalizadores MoVTeNb preparados por el método de reflujo durante cuatro días, variando la temperatura de síntesis (A) o la presencia de iones amonio en el gel de síntesis (B): A) Temperatura de síntesis: 80°C (A4-4d), 100°C (B4-4d), o 110°C (C4-4d). B) Presencia de iones amonio en el gel de síntesis: sin iones amonio (C4-4d), incorporando iones amonio (C4-NH₃-4d), incorporando el doble de iones amonio (C4-2NH₃-4d).

Para el caso de los catalizadores preparados a diferentes temperaturas, se observa que el aumento de la temperatura de síntesis favorece un aumento de la intensidad

relativa de las bandas entre 600-700 nm, la cual está relacionada con la presencia de especies V^{+4} [21, 30]. Por tanto, un aumento de la temperatura de síntesis favorece la formación de catalizadores que presentan fases cristalinas en las cuales el vanadio se encuentra más reducido.

Por otro lado, en el caso de los catalizadores preparados con diferentes contenidos de iones amonio en el gel de síntesis, el contenido de especies V^{+4} es similar en los tres casos. Sin embargo, considerando la intensidad de la banda a 250-400nm, el catalizador preparado sin iones amonio parece que presenta una mayor intensidad, y por tanto, una mayor concentración de especies oxidadas (Mo^{+6} , V^{+5} , Nb^{+5}).

Mediante la ecuación de Kubelka-Munk se han calculado los potenciales de reducción de estos catalizadores. En la **Figura 4.24** se muestra la representación de los datos tratados de acuerdo con la ecuación de Kubelka-Munk. Como se comentó anteriormente, para el cálculo de las energías de adsorción en el borde, es necesario obtener la ecuación de la recta donde la representación Kubelka-Munk es lineal. De manera que, el valor de la energía de adsorción en el borde se obtiene cuando el valor de $[F(R_{\infty})/hv]^{1/2}$ es cero.

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

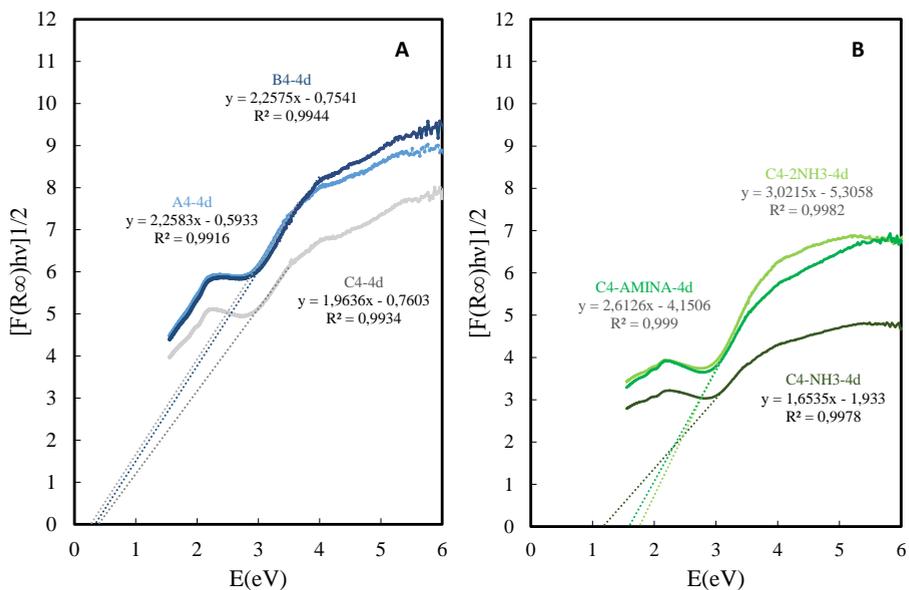


Figura 4.24: Curvas $[F(R_{\infty})hv]^{1/2}$ de los catalizadores MoVTeNbO activados térmicamente en corriente de N_2 preparados por el método de reflujo empleando $VOSO_4$. A) Modificando la temperatura de síntesis: 80°C (A4-4d), 100°C (B4-4d) y 110°C (C4-4d). B) Variando el contenido en amonios: C4-NH3-4d; C4-2NH3-4d (doble de amonios); C4-AM-4d (ajuste con cloruro de metilamonio).

En la **Tabla 4.14** se muestran las rectas correspondientes a la zona lineal, de las que se obtienen los valores de la energía (valores altos de energía indican valores de potenciales de reducción bajos). En general, se observa un aumento de la energía de adsorción con el aumento de la temperatura de síntesis que, en términos de reducibilidad, quiere decir que al aumentar la temperatura de síntesis el potencial de reducción del catalizador final disminuye. Por lo tanto, a la vista de estos resultados se puede concluir que los catalizadores más reducidos son los preparados a temperaturas de síntesis más altas. Esto se confirma también por la naturaleza de las fases cristalinas que presentan los catalizadores, $TeMo_5O_{16}$ y Mo_5O_{14} (fases más oxidadas que la fase M1) para el catalizador preparado a 80°C. Sin embargo, y a

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

pesar de que el aumento de la temperatura de síntesis favorece la presencia de una mayor concentración de especies V^{4+} , estos catalizadores presentan estados de oxidación relativamente altos.

Tabla 4.14: Valores de energía de absorción en el borde determinados a partir de las curvas Kubelka-Munk y resultados TPR.

Catalizador	$[F(R_{\infty})/hv]^{1/2}$ vs eV	Energía absorción (eV)	Potenciales reducción (1/eV)	TPR	
				Temperatura máx. (°C)	Consumo H ₂ mmolH ₂ /m ²
<i>A4-4d</i>	$y = 2.2583x - 0.5933$	0.26	3.84	574.5	2.79
<i>B4-4d</i>	$y = 2.2575x - 0.7541$	0.33	3.03	574.4	2.23
<i>C4-4d</i>	$y = 1.9636x - 0.7603$	0.39	2.56	504.8	2.63
<i>C4-NH3-4d</i>	$y = 1.6535x - 1.933$	1.17	0.85	493.9	1.29
<i>C4-2NH3-4d</i>	$y = 3.0215x - 5.3058$	1.76	0.57	526	1.08
<i>C4-AM-4AN</i>	$y = 2.6126x - 4.1506$	1.59	0.63	536.5	0.73

Por otro lado, cuando se aumenta el contenido de iones amonio en el gel de síntesis, se observa que las energías obtenidas para dichos materiales aumentan considerablemente. Es decir, la incorporación de iones amonio a la síntesis favorece la presencia de fases cristalinas más reducidas. En el caso del catalizador en el que se añaden el doble de amonios se reduce tanto que por DRX se observa incluso la presencia de la fase MoO₂.

Por tanto, la obtención de fase M1 mediante el método de reflujo empleando como fuente de vanadio VOSO₄, está optimizada a temperaturas de síntesis altas (110°C), pero, además, se necesita la presencia de un agente reductor que ayude a la formación de la fase deseada. A su vez, es importante controlar el contenido de dicho agente

reductor (en este caso iones amonio) para controlar los estados de oxidación promedio de los elementos, en especial del vanadio.

Con el fin de entender mejor la reducibilidad de los catalizadores, también se ha realizado un estudio de reducción a temperatura programada (TPR-H₂). En la **Figura 4.25** se muestran los espectros TPR-H₂ de las dos series de catalizadores preparadas por el método de reflujo con VO₅O₄, que sirven para estudiar la influencia de la temperatura y del contenido de amonio.

En general, se observa que un aumento de la temperatura de síntesis favorece una disminución de la temperatura del máximo de reducción, el cual se desplaza de 632 a 493°C (**Figura 4.25A**). Mediante refinamiento por Rietveld se ha visto como el aumento de la temperatura favorece la formación de M1 y la desaparición progresiva de Mo₅O₁₄ y TeMo₅O₁₆. Así, tanto para el catalizador preparado a 80°C (**A4-4d**) como para el preparado a 100°C (**B4-4d**), la aparición del máximo de reducción a mayores temperaturas está relacionada con la presencia de Mo₅O₁₄ y TeMo₅O₁₆. Mientras que para el catalizador preparado a 100°C se observa la presencia de un hombro a 493°C, máximo que se observa mayoritariamente en el TPR del catalizador preparado a 110°C, el cual debe estar relacionado con la reducción de la fase cristalina M1 (fase mayoritaria en el sólido sintetizado a 110°C).

En la **Figura 4.25B**, se muestran los catalizadores preparados con diferentes contenidos de iones amonio en el gel de síntesis. En el caso del catalizador preparado con una cantidad de amonios igual a la que contiene la síntesis con metavanadato amónico (catalizador **C4-NH3-4d**), se puede observar el máximo de reducción a 493°C, relacionado con la fase M1. Se observa además otra banda menos intensa a 522°C. Sin embargo, en el caso del catalizador preparado sin iones amonio (**C4-4d**), es posible observar una banda ancha que abarca los dos máximos de reducción. Este efecto puede deberse al tamaño de cristal (mayor en el caso del material preparado sin iones amonio). Por otra parte, cuando se aumenta el contenido de hidróxido

amónico en el gel de síntesis, la banda se ensancha considerablemente, aumentando la temperatura a la que aparece el máximo de reducción. De manera que, el catalizador con doble contenido de hidróxido amónico (**C4-2NH3-4d**) parece estar más reducido.

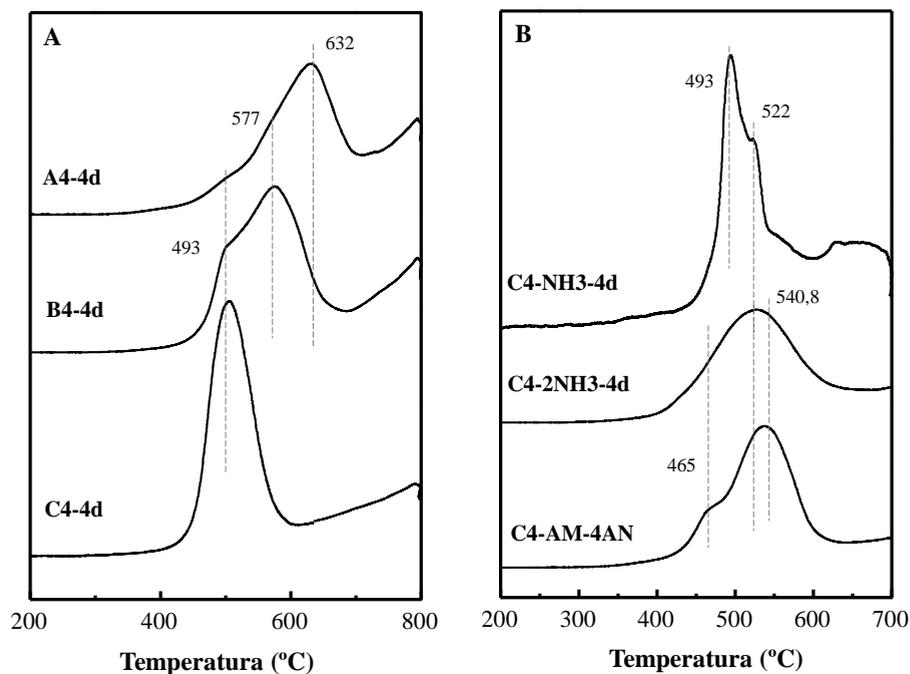


Figura 4.25: Espectros TPR para los catalizadores MoVTeNb sintetizados por el método de reflujo empleando VO_2SO_4 y tratados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 : A) modificando la temperatura de síntesis; B) modificando el contenido de iones amonio en el gel de síntesis.

Por otro lado, la sustitución de hidróxido amónico por cloruro de metilamonio como fuente de iones amonio, también favorece de forma similar la formación de la fase M1. Así, el espectro TPR para el catalizador preparado con cloruro de metilamonio es muy similar al que se obtiene cuando se incorpora hidróxido amónico: con la presencia de una banda menos intensa a bajas temperaturas (alrededor de 465°C) y

la banda más ancha y más intensa a mayor temperatura (alrededor de 541°C). La presencia de la banda a bajas temperaturas se puede relacionar con la mayor formación de fase M1, ya que ésta está parcialmente reducida.

Por tanto, a partir de los resultados de TPR-H₂ se puede asociar la aparición de un pico de reducción con máximo a alrededor de 490°C con la presencia de fase M1. En la **Tabla 4.14** se muestra el consumo de hidrógeno y los potenciales de reducción para cada uno de los catalizadores. De acuerdo con estos resultados se puede establecer una relación entre los potenciales de reducción y el consumo de hidrógeno por m², siendo los catalizadores que presentan mayores potenciales de reducción los que consumen mayor cantidad de hidrógeno. Esto es así en todos los casos excepto para el catalizador preparado con cloruro de metilamonio (**C4-AM-4d**) cuyo consumo de hidrógeno es menor al esperado, debido probablemente a su mayor área superficial presenta (ver **Tabla 4.10**).

4.3.2 Propiedades catalíticas de los óxidos MoVTaNb preparados a reflujo empleando un reactivo de V⁴⁺

4.3.2.1 Oxidación parcial de propano a ácido acrílico

En primer lugar se discutirán los resultados catalíticos para la reacción de oxidación selectiva de propano sobre los catalizadores óxidos de MoVTaNb, preparados a reflujo durante 96h a distintas temperaturas de síntesis, y empleando reactivo de vanadio V⁴⁺ (VOSO₄). En la **Tabla 4.15** se resumen los resultados catalíticos para la serie de catalizadores preparados a distintas temperaturas de síntesis, así como aquellos preparados con iones amonio, a 110°C.

En ambas series se ha empleado el método de reflujo y VOSO₄ como fuente de vanadio. Comparativamente se incluyen los resultados catalíticos obtenidos para los

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTenb empleando el método de reflujo

catalizadores Mo-V-Te-Nb-O preparados por el método hidrotermal (HT-MVTN) y por el método de co-precipitación (Slurry-MVTN).

Tabla 4.15: Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propano sobre los. Catalizadores óxidos MoVTenb preparados a reflujo empleando $VOSO_4 (V^{4+})$.

Catalizador	W/F	T (°C)	Conv. (%)	S _{AA} (%) ^a	S _{C3=} (%)	S _{HAc} (%)	S _{Cox} (%)	RAA (%) ^b
<i>A4-4d</i>	407	375	9.7	28.4	16.5	0	48	2.8
<i>B4-4d</i>	407	372	21.2	64.9	1.2	3.9	28.6	13.9
<i>C4-4d</i>	407	391	18.5	74.9	0.8	2.2	20.9	14
<i>C4-NH3-4d</i>	407	380	56.7	83.2	2.1	2.8	11.7	47.1
<i>C4-2NH3-4d</i>	407	372	29.9	66.9	0.9	2.2	29.9	20
<i>HT-MVTN</i>	203	372	11.4	84.4	0.2	2.2	12	9.6
<i>Slurry-MVTN</i>	203	380	37.7	84.1	1.1	1.4	12.3	32.1

a) Ácido acrílico (AA); propeno (C3=); ácido acético (HAc); óxidos de carbono (COx); ^b) RAA= rendimiento a ácido acrílico.

En la **Figura 4.26** se muestran los resultados catalíticos, pudiéndose observar que, en general, en el rango de temperaturas de reacción estudiado (340-400°C), la conversión de propano aumenta con la temperatura de reacción (**Figura 4.26 A**). Además, el catalizador sintetizado mediante reflujo a 110°C presenta una conversión de propano superior a la observada para los catalizadores preparados a menor temperatura de síntesis. Estos resultados en consonancia con los diferentes contenidos de fase M1 en el catalizador.

Por otro lado, la variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano (**Figura 4.26 B**) también diferente en cada caso. Así, el catalizador

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

sintetizado a 80 °C (**A4-4d**) muestra una selectividad a ácido acrílico (AA) muy inferior a la observada con los catalizadores preparados a 100°C (**B4-4d**) y 110 °C (**C4-4d**). En efecto, a conversiones iniciales, la selectividad a AA para el catalizador **A4-4d** es alrededor de un 20%, mientras que para los catalizadores **B4-4d** y **C4-4d** está alrededor del 50 %. A mayores conversiones de propano, la selectividad a AA del catalizador **A4-4d** aumenta hasta un valor de aproximadamente el 30% (para una conversión de propano de 10-15 %), a partir de la cual la selectividad decae gradualmente hasta llegar a un 10 % para una conversión de propano del 40 %.

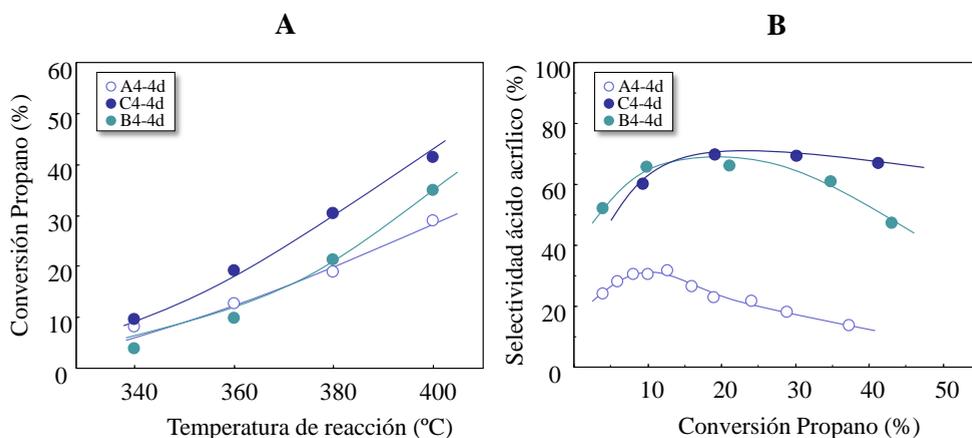


Figura 4.26: *Propiedades catalíticas para la reacción de oxidación de propano de los catalizadores activados, preparados a reflujo a distintas temperaturas de síntesis: 80°C (A4-4d), 100°C (B4-4d), 110°C (C4-4d). A) Variación de la conversión de propano con la temperatura de reacción a tiempo de contacto $W/F=814 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$. B) Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano. Mezcla de reacción $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 4/8/30/58$.*

En el caso de los catalizadores **B4-4d** y **C4-4d**, la selectividad a AA aumenta hasta aproximadamente un 70% para una conversión de propano del 20%. Para conversiones mayores, la selectividad a AA empieza a disminuir gradualmente para el catalizador sintetizado a 100°C. Sin embargo, con el catalizador sintetizado a

110°C, la selectividad se mantiene relativamente constante con la conversión de propano.

Respecto a los catalizadores preparados con una fuente de iones amonio en el gel de síntesis, el catalizador **C4-NH3-4d**, es el que ha mostrado mayor actividad catalítica y mayor selectividad a AA (alcanzando conversiones de propano del 56% y selectividad a ácido acrílico del 83%). Sin embargo, este efecto positivo en la actividad y selectividad no se ha observado cuando se duplicó el contenido de hidróxido amónico en la síntesis (catalizador **C4-2NH3-4d**). Estos resultados parecen indicar que el empleo de un exceso de hidróxido amónico en la síntesis hace caer la conversión de propano, lo cual puede estar relacionado con la menor formación de fase M1, como se ha comentado anteriormente.

En la **Figura 4.27** se muestra la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano para los catalizadores preparados con diferentes contenidos de amonio. El catalizador preparado sin amonio, **C4-4d**, muestra una conversión de propano relativamente baja, aunque la selectividad a ácido acrílico es alta (alrededor del 75%). La mejora de la conversión se obtiene por la adición de una fuente de amonios en la síntesis, siendo el catalizador preparado con hidróxido amónico, **C4-NH3-4d**, (catalizador preparado con una concentración igual a la empleada cuando la síntesis se lleva a cabo con MVA), el que mejores resultados presenta.

Por otro lado, el catalizador preparado con hidróxido amónico en el gel de síntesis presenta rendimientos mayores a los obtenidos con los catalizadores preparados con metavanadato amónico. En este sentido, para un tiempo de contacto, W/F, de 406 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$, el catalizador preparado con V^{+4} presenta mayor conversión (56.7%) que el catalizador preparado con V^{+5} (29.0%). Además los valores de conversión de propano del catalizador **C4-NH3-4d** son comparables a los obtenidos para el catalizador **C5-4d** (54.9%), pero empleando un tiempo de contacto inferior

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

(de 400 y 800 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h mol}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{-1}$, respectivamente). Este indica que el catalizador **C4-NH3-4d** es mucho más activo que el catalizador **C5-4d**.

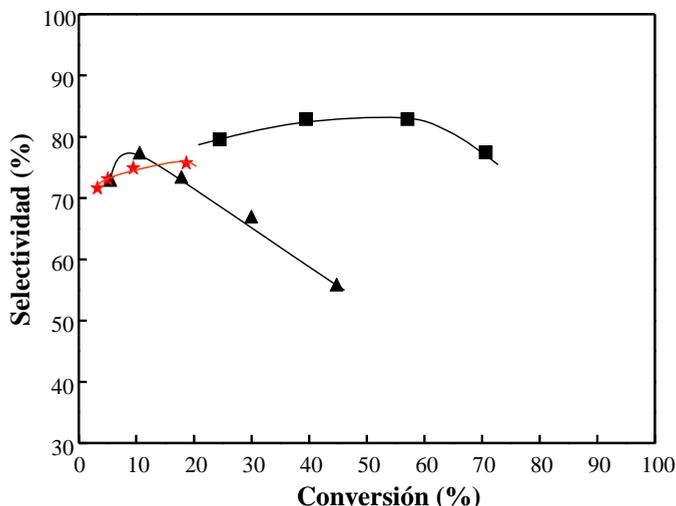


Figura 4.27: Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión para los catalizadores * **C4-4d**, ■ **C4-NH3-4d**, ▲ **C4-2NH3-4d**. Condiciones de reacción (A): $W/F=406 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$; $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 4/8/30/58$.

En la **Figura 4.28** se presentan los resultados catalíticos para los dos mejores catalizadores preparados por reflujo, con MVA y VOSO_4 como fuente de vanadio. Se puede observar que, a cualquiera de las temperaturas de reacción empleadas, el catalizador preparado con VOSO_4 muestra una producción de ácido acrílico mayor que el catalizador preparado a reflujo con MVA.

Por otra parte, la selectividad a ácido acrílico es similar en ambos casos, mientras que la conversión de propano es prácticamente el doble para los catalizadores preparados con V^{+4} .

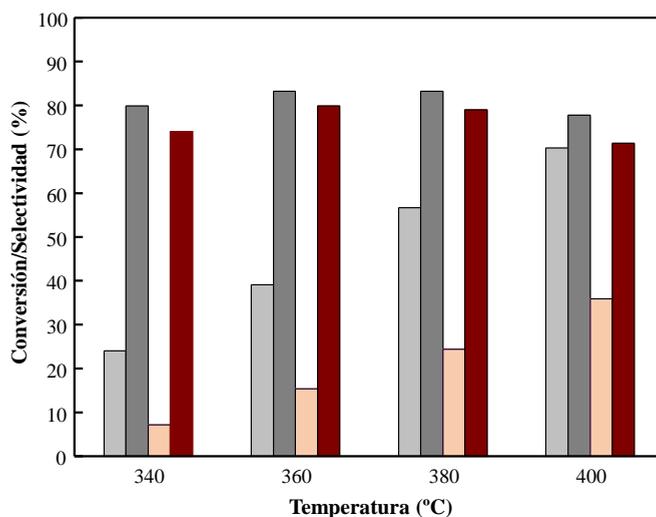


Figura 4.28: Variación de la conversión de propano (■, □) y de la selectividad a AA (■, □) con la temperatura de reacción para los catalizadores: **C4-NH3-4d** (■, □) y **C5-4d** (■, □). Catalizadores preparados a 110°C/96h con MVA (**C5-4d**) o con VOSO₄ y amoníaco (**C4-NH3-4d**). Condiciones de reacción: $W/F=406 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$; $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 4/8/30/58$.

4.3.2.2 Deshidrogenación oxidativa de etano (DHO)

Por otro lado, los catalizadores preparados por el método de reflujo empleando VOSO₄ como fuente de vanadio también fueron probados en la DHO de etano, los resultados se muestran en la **Tabla 4.16**.

Tal y como se ha observado para la reacción de oxidación parcial de propano a ácido acrílico, los catalizadores preparados con VOSO₄ muestran mejores resultados catalíticos (en términos de conversión de etano y selectividad a etileno) que los catalizadores preparados con MVA. Así, para la reacción de DHO de etano, el catalizador que ha sido preparado con el doble de hidróxido amónico en la síntesis, **C4-2NH3-4d**, tiene la mitad de conversión (24.7%) que el catalizador preparado con un contenido de hidróxido amónico similar al incorporado en la síntesis con MVA,

4. Síntesis de óxidos mixtos MoVTeNb empleando el método de reflujo

C4-NH3-4d, (54.2%). De modo que se puede relacionar la mayor o menor conversión de propano con el contenido de fase M1 en el catalizador tratado térmicamente. Esta serie de catalizadores presenta también elevadas selectividades a etileno (superiores al 90%), de modo que el contenido de otras fases cristalinas no parece tener influencia en la selectividad a etileno.

Tabla 4.16: Resultados catalíticos para la DHO de etano de los catalizadores preparados por el método de reflujo.

Catalizador	W/F	T (°C) ^a	Conv. (%)	Sc ₂₌ (%)	Sc _o (%)	Sc _{o2} (%)	RAA (%)
<i>A4-4d</i>	160	426	3.5	89.8	3.7	6.4	3.1
<i>B4-4d</i>	160	430	14.4	93.4	2.2	4.5	13.4
<i>C4-4d</i>	160	428	19.4	94.7	1.8	3.5	18.3
<i>C4-NH3-4d</i>	160	429	54.2	92.4	2.7	4.8	50.1
<i>C4-2NH3-4d</i>	160	429	25.7	92.5	2.2	5.3	23.7
<i>HT-MVTN</i>	160	426	37.2	93.1	4.7	2.1	34.7
<i>Slurry-MVTN</i>	160	433	56.38	93.2	4.4	2.4	52.6

a) Temperatura en el interior del lecho cuando la temperatura del horno es 420°C.

En este punto es importante indicar que el catalizador preparado con cloruro de metilamonio en el gel de síntesis (catalizador **C4-AMINA-4d**) presenta también rendimientos a etileno elevados (58,4%). De manera que, la presencia de iones amonio o metilamonio durante la síntesis parece crucial para la preparación de catalizadores más efectivos. Sin embargo, no se observa diferencias significativas

entre el catalizador preparado con hidróxido amónico o cloruro de metilamonio en el gel de síntesis.

Si se comparan los resultados catalíticos de los catalizadores preparados por el método de reflujo con los obtenidos para materiales preparados hidrotermalmente o co-precipitación (**Tabla 4.16**), se observa que los materiales preparados por reflujo son más activos que aquellos preparados por el método hidrotermal (34.7%) y llegan a alcanzar rendimientos a etileno similares a los alcanzados con catalizadores preparados por co-precipitación (52.6%). De modo que el método de síntesis desarrollado/optimizado parece efectivo para la obtención de catalizadores con propiedades catalíticas adecuadas.

En la **Figura 4.29** se muestra la variación de la selectividad con la conversión para los catalizadores preparados por el método de reflujo con y sin fuente de amonios. En general, la adición de hidróxido amónico o cloruro de metilamonio en el gel de síntesis favorece la obtención de materiales que presentan mayores conversiones de etano. Por otro lado, el catalizador preparado con doble contenido de hidróxido amónico presenta conversiones de etano y selectividades incluso menores que el catalizador preparado en ausencia de iones amonio. Por tanto, la presencia de amonios durante la síntesis es importante pero se debe controlar su concentración con el fin de optimizar la síntesis de estos materiales.

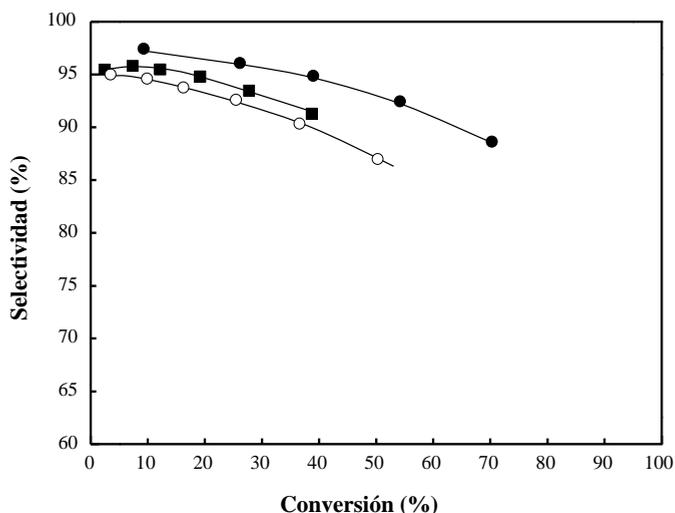


Figura 4.29: Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano para los catalizadores preparados por el método de reflujo durante 96 horas a 110°C: sin iones amonio, **C4-4d** (■); ajustando con hidróxido amónico, **C4-NH3-4d** (●); ajustando con un contenido doble de hidróxido amónico, **C4-2NH3-4d** (○). Condiciones de reacción: $W/F = 160 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h } (\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_6})^{-1}$, $\text{C}_2/\text{O}_2/\text{Inerte} = 9/7/84$.

En la **Figura 4.30** se muestran, de forma comparativa, los resultados obtenidos con los catalizadores más efectivos para: i) oxidación parcial de propano a ácido acrílico (a 380°C); y, ii) deshidrogenación oxidativa de etano a etileno (a 420°C).

En general, el catalizador preparado por el método de reflujo, a 100°C/96h, empleando MVA (catalizador **C5-4d**) ha mostrado una conversión de propano o etano inferior a los otros dos catalizadores: el preparado a reflujo (con VOSO_4 y NH_4OH en el gel de síntesis (catalizador **C4-NH3-4d**) y el catalizador preparado por co-precipitación (**slurry-MVTN**).

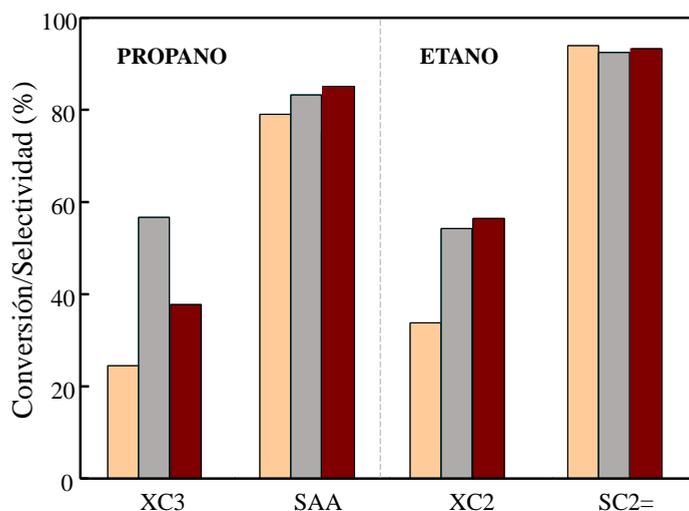


Figura 4.30: Conversión de propano obtenida a una temperatura de 380°C y un tiempo de contacto de 406 g h mol⁻¹_{C₃H₈} y selectividad a ácido acrílico. Conversión de etano obtenida a una temperatura de 420°C y un tiempo de contacto de 160 g h mol⁻¹_{C₂H₆}. Para los catalizadores obtenidos por el método de reflujo durante 96 horas de síntesis a 110°C empleando: ■ MVA (C5-4d), ■ VOSO₄+NH₃ (C4-NH3-4d). A modo comparativo se muestran los resultados del catalizador preparado por el método de co-precipitación (*slurry-MVTN*) (■), para la oxidación parcial de propano probado a un tiempo de contacto 203 g_{CAT} h (mol_{C₃H₈})⁻¹.

En cualquier caso el catalizador **C4-NH3-4d** presenta conversiones mayores para la reacción de DHO de etano, alcanzando rendimientos similares a los obtenidos por el catalizador preparado por co-precipitación.

4.3.3 Conclusiones

En el apartado 4.3 se ha estudiado el efecto de la temperatura de reflujo (a 80, 100 y 110 °C) sobre la síntesis de catalizadores óxidos de Mo-V-Te-Nb empleando un reactivo de V^{4+} ($VOSO_4$).

Al emplear $VOSO_4$ como precursor de vanadio para este tipo de síntesis, además de los correspondientes reactivos de Mo, Te y Nb (sección experimental), se obtienen precipitados con una mezcla de fase cristalina y fase amorfa, donde la proporción entre ambas depende fuertemente de la temperatura de reflujo. En efecto, la caracterización mediante diferentes técnicas (XRD, SEM, IR y Raman) confirmó que el contenido de fase amorfa en el precipitado aumenta con la temperatura de reflujo, mientras que lo contrario ocurre con la fase cristalina, cuya presencia es mayor cuanto menor es la temperatura de síntesis.

Mediante análisis local por EDX se ha determinado que, independientemente de la temperatura de síntesis, la composición de las partículas de fase cristalina presenta una relación Te/Mo de aproximadamente 0.20, donde el contenido de V y Nb (como V/Mo y Nb/Mo) puede variar de una a otra entre 0 y 0.04. Mientras que en las partículas de sólido amorfo el contenido de V, Te y Nb es muy similar, con relaciones atómicas Me/Mo entre 0.10 y 0.20. Esto sugiere que la fase cristalina presenta una estructura basada en Mo y Te, donde V y Nb pueden incorporarse hasta una pequeña cantidad ($X/Mo = 0.05$) a partir de la cual la micropartícula cristalina se vuelve inestable, descomponiéndose en nanopartículas que forman agregados de carácter amorfo debido a la pérdida de periodicidad atómica. En este sentido, se ha observado que el aumento de la temperatura de síntesis induce una mayor incorporación de V y Nb en la fase cristalina de Mo-Te, favoreciendo su descomposición y transformación en una fase amorfa de Mo-V-Te-Nb. La estructura de la fase cristalina se ha asociado con la de un heteropoliácido derivado de Keggin.

La activación a 600°C en N₂ de los precipitados obtenidos a reflujo durante 96h a diferentes temperaturas (entre 80-110°C) empleando reactivos de V⁴⁺ (VOSO₄) da lugar a óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb donde las fases cristalinas (Te₂O)M₂₀O₅₆ o fase M1 (M= Mo, V, Nb), M₅O₁₄, TeM₅O₁₆ representan aproximadamente un 90% de su composición.

La actividad catalítica de estos óxidos mixtos ha sido evaluada para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico y la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno con resultados muy interesantes, tanto en términos de conversión de alcano (propano o etano) y de selectividad a productos deseados (ácido acrílico o etileno).

El comportamiento catalítico específico de estos materiales está especialmente relacionado con el contenido de fase (Te₂O)M₂₀O₅₆ (fase M1), para el cual se ha observado una fuerte dependencia con la temperatura de síntesis a reflujo de los precipitados precursores de dichos catalizadores. De modo que el contenido de fase M1 es mayor cuando se aumenta la temperatura de reflujo.

Esta dependencia se ha relacionado con el contenido de fase amorfa de Mo-V-Te-Nb en el precipitado (precursor del catalizador), el cual se ve favorecido al aumentar la temperatura de síntesis.

Por lo tanto, las mejores propiedades catalíticas para la oxidación parcial de propano se observan para el catalizador sintetizado a una temperatura de reflujo de 110°C (**C4-4d**), el cual muestra el mayor contenido de fase M1, con una selectividad a ácido acrílico del 70% para conversiones de hidrocarburo superiores al 40%.

La comparación de estos nuevos resultados con los obtenidos en el apartado 4.2, donde el reactivo de vanadio empleado era metavanadato amónico, ha permitido conocer la influencia de la naturaleza de la fuente de vanadio en la síntesis y propiedades catalíticas de este tipo de materiales. Así, los catalizadores preparados con MVA muestran un mayor contenido de fase M1 (73%) que sus equivalentes

preparados con VOSO_4 (66%), y un mayor rendimiento en la formación de ácido acrílico. Las diferencias encontradas entre ambas series de materiales preparadas con reactivo de V^{4+} o V^{5+} , se deben parcialmente a la presencia o ausencia de iones amonio en el gel de síntesis. En este sentido, la presencia de iones amonio en el reactivo de V^{5+} (metavanadato amónico) parece jugar un papel importante en el aumento de la formación de fase M1 en estos catalizadores.

Por otra parte, la síntesis a reflujo incorporando VOSO_4 y distintos contenidos de iones amonio en el gel de síntesis confirmó la influencia de las especies amonio en la formación de fase activa M1, lo que es determinante en las propiedades catalíticas de estos materiales. Así, un contenido de iones amonio equivalente a la empleada en la síntesis con MVA, mejoró sustancialmente la formación de fase M1 en el catalizador preparado con VOSO_4 . Sin embargo, un exceso de iones amonio condujo a una mayor formación de fases más reducidas no deseadas, distintas de la fase M1, con el consecuente empeoramiento de las propiedades catalíticas.

Para el catalizador preparado con VOSO_4 y contenidos de iones amonio equivalentes a los empleados en la síntesis del material con MVA, se alcanzó una selectividad a AA del 83% para una conversión de propano del 57%. El hecho de que estos resultados sean significativamente superiores a los obtenidos para el catalizador equivalente preparado con MVA (**C5-4d**), con una selectividad del 79% a AA para una conversión del 24.4%, sugiere que la mejora del comportamiento catalítico no se debe únicamente a la presencia de iones amonio en el gel de síntesis sino que, además, juega un papel importante el estado de oxidación del vanadio.

Por otro lado, la presencia de iones amonio en el gel de síntesis no parecen tener ningún efecto sobre la selectividad a etileno para la DHO de etano del catalizador final. Sin embargo, sí que se observa una mejora importante de la conversión de etano, siendo 19.4% para **C4-4d** (sin amonios) y aumentando hasta 54.2 % para **C4-NH3-4d** (con amonios). Éste último resultado también supone una mejora con

respecto al catalizador preparado con MVA, **C5-4d**, con el cual se alcanza una conversión de etano del 33.8%.

Por lo tanto, podemos concluir que mediante el empleo del método de síntesis de reflujo es posible obtener catalizadores óxidos de MoVTeNb altamente activos y selectivos para las reacciones de oxidación parcial de etano y propano objeto de estudio. Además, se ha podido optimizar el método de síntesis en función de la temperatura y el tiempo a reflujo, de las sales de vanadio empleadas y el contenido de iones amonio en el gel de síntesis. Esto demuestra el gran potencial y efectividad del método de reflujo para la optimización y desarrollo de este tipo de materiales con respecto a los métodos convencionales de co-precipitación y síntesis hidrotermal.

4.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ramli, I.; Hitam, C. K. N. L. C. K.; Ahangar, H. A.; Abdullah, A. H., *Orient. J. Chem.* **29** (2013) 9-16
- [2] Ramli, I.; Botella, P.; Ivars, F.; Pei Meng, W.; Zawawi, S. M. M.; Ahangar, H. A.; Hernández, S.; Nieto, J. M. L., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **342-343** (2011) 50-57
- [3] Ushikubo, T.; Nakamura, H.; Koyasu, Y.; Wajiki, S. US Patent 5380933(1995)
- [4] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayo, A.; Umezawa, T.; Kiyono, K.; Sawaki, T. EP Patent 0529853 A2(1992)
- [5] López Nieto, J. M.; Botella, P.; Vazquez, M. I.; Dejoz, A., *Chemical Communications* (2002) 1906-1907
- [6] Ueda, W.; Oshihara, K., *Applied Catalysis A: General* **200** (2000) 135-143
- [7] Thorsteinson, E. M.; Wilson, T. P.; Young, F. G.; Kasai, P. H., *Journal of Catalysis* **52** (1978) 116-132
- [8] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **184** (2002) 335-347
- [9] Ivars, F.; Botella, P.; Dejoz, A.; Nieto, J. M. L.; Concepcion, P.; Vazquez, M. I., *Top. Catal.* **38** (2006) 59-67
- [10] Solsona, B.; López Nieto, J. M.; Oliver, J. M.; Gumbau, J. P., *Catalysis Today* **91-92** (2004) 247-250
- [11] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B., *Catalysis Letters* **78** (2002) 383-387
- [12] Ivars, F.; Solsona, B.; Rodríguez-Castellón, E.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* **262** (2009) 35-43
- [13] Dimitriev, Y.; Dimitrov, V.; Bart, J. C. J.; Arnaudov, M., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **479** (1981) 229-240
- [14] Huo, L.; Zhao, H.; Mauvy, F.; Fourcade, S.; Labrugere, C.; Pouchard, M.; Grenier, J.-C., *Solid State Sciences* **6** (2004) 679-688
- [15] Zakharova, G. S.; Taeschner, C.; Volkov, V. L.; Hellmann, I.; Klingeler, R.; Leonhardt, A.; Buechner, B., *Solid State Sci.* **9** (2007) 1028-1032
- [16] Koudelka, L.; Pospíšil, J.; Mošner, P.; Montagne, L.; Delevoye, L., *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 129-133
- [17] Popova, G. Y.; Andrushkevich, T. V.; Dovlitova, L. S.; Aleshina, G. A.; Chesalov, Y. A.; Ishenko, A. V.; Ishenko, E. V.; Plyasova, L. M.; Malakhov, V. V.; Khramov, M. I., *Appl. Catal., A* **353** (2009) 249-257
- [18] Popova, G. Y.; Andrushkevich, T. V.; Chesalov, Y. A.; Plyasova, L. M.; Dovlitova, L. S.; Ishenko, E. V.; Aleshina, G. I.; Khramov, M. I., *Catal. Today* **144** (2009) 312-317
- [19] Solsona, B.; Vazquez, M. I.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepcion, P.; Lopez Nieto, J. M., *J. Catal.* **252** (2007) 271-280
- [20] Yang, X.; Zhang, W.; Feng, R.; Ji, W.; Au, C.-T., *Catal. Lett.* **124** (2008) 288-296
- [21] Garcia-Gonzalez, E.; Lopez Nieto, J. M.; Botella, P.; Gonzalez-Calbet, J. M., *Chemistry of Materials* **14** (2002) 4416-4421
- [22] Kim, H.; Youn, M. H.; Jung, J. C.; Song, I. K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **252** (2006) 252-255
- [23] Youn, M. H.; Kim, H.; Jung, J. C.; Song, I. K.; Barteau, K. P.; Barteau, M. A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **241** (2005) 227-232

- [24] Iribarren, A.; Rodríguez-Gattorno, G.; Ascencio, J. A.; Medina, A.; Torres-García, E., *Chem. Mater.* **18** (2006) 5446-5452
- [25] Yang, X.-J.; Feng, R.-M.; Ji, W.-J.; Au, C.-T., *Journal of Catalysis* **253** (2008) 57-65
- [26] Ivars, F.; Solsona, B.; Hernández, S.; López Nieto, J. M., *Catalysis Today* **149** (2010) 260-266
- [27] Zhang, Z.; Sadakane, M.; Murayama, T.; Sakaguchi, N.; Ueda, W., *Inorganic Chemistry* **53** (2014) 7309-7318
- [28] Corella-Ochoa, M. N.; Miras, H. N.; Kidd, A.; Long, D.-L.; Cronin, L., *Chemical Communications* **47** (2011) 8799-8801
- [29] Dieterle, M.; Mestl, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 822-826
- [30] Oliver, J. M.; López Nieto, J. M.; Botella, P.; Mifsud, A., *Applied Catalysis A: General* **257** (2004) 67-76

CONCLUSIONES

GENERALES

Las conclusiones generales más relevantes obtenidas a partir de los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral han sido las siguientes:

Ha sido posible la obtención de catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Ga con la presencia mayoritaria de la fase cristalina M1, un bronce ortorrómbico con estequiometría $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ (M= Mo, V, Nb, Ga), con Ga incorporado tanto en la estructura (mediante incorporación de una sal de galio en el gel de síntesis hidrotermal), como en la superficie (mediante impregnación a volumen de poro de una disolución acuosa de nitrato de galio). Los sólidos preparados con contenidos de vanadio altos (V/Mo = 0.6, Serie A), presentan un máximo de incorporación de galio correspondiente a una relación atómica Ga/Mo de 0.06, independientemente del contenido de galio en el gel de síntesis.

En el caso de catalizadores preparados mediante la sustitución de vanadio por galio en el gel de síntesis (relación (V+Ga)/Mo = 0.6, serie B), ha sido posible duplicar el contenido de galio en la estructura del catalizador, lo que sugiere cierta competencia entre el vanadio y el galio por las mismas posiciones estructurales (octaédricas). En este sentido, se ha demostrado por EDX-HRTEM que la incorporación del Ga tiene lugar de forma extremadamente selectiva en la estructura de la fase M1.

A partir del refinamiento por Rietveld se puede concluir que los catalizadores Mo-V-Te, con o sin Ga, preparados con menores contenidos de vanadio, son los que presentan mayores contenidos de la fase cristalina M1.

Además, se ha demostrado que la incorporación de Ga mediante impregnación húmeda de un óxido de Mo-V-Te con fase M1 mayoritaria, tiene lugar exclusivamente en la superficie del sólido, pudiendo descartarse que presente efecto estabilizador o desestabilizador de la estructura cristalina tras el tratamiento de activación a alta temperatura.

En general, la incorporación de Ga en óxidos de Mo-V-Te, tanto a través del gel de síntesis como por impregnación, disminuye drásticamente la concentración de centros ácidos de la superficie del catalizador, siendo este efecto mayor a medida que aumenta el contenido de galio incorporado.

Por lo que respecta a la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de oxidación parcial de propano a ácido acrílico, se puede concluir que, la incorporación de galio no parece afectar a la conversión de propano pero si a la selectividad a ácido acrílico. Sólo en el caso de los catalizadores preparados por impregnación de galio en la superficie del material, se observó una mejora considerable tanto en la conversión de propano como en la selectividad a ácido acrílico (alcanzándose una conversión de propano de 28% y una selectividad a ácido acrílico de 58%).

La incorporación de otros metales (Al o Nb), por impregnación de un óxido mixto Mo-V-Te con estructura de fase M1, también favorece una mejora del comportamiento catalítico de estos materiales, incluso superior a la observada para el galio. Así, en el caso de la incorporación de niobio, se alcanzó una selectividad a ácido acrílico del 61% para una conversión de propano de 40%.

Se han estudiado, además, las propiedades catalíticas en la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano de los catalizadores óxidos mixtos Mo-V-Te-O, con estructura M1 como fase cristalina mayoritaria, preparados con o sin Ga, Al o Nb. En este caso, la incorporación de un metal promotor no parece mejorar las propiedades catalíticas para la DHO de etano del catalizador Mo-V-Te-O sin promotor. Estos resultados sugieren que ni la presencia de otras fases cristalinas diferentes a la fase M1, como Mo_5O_{14} o $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, ni la presencia de centros ligeramente ácidos en la superficie del catalizador, que juegan un papel negativo en la selectividad a ácido acrílico (mayoritariamente implicados en procesos de combustión), afectan a la descomposición de etileno.

Por otro lado se ha realizado el estudio de la síntesis de materiales Mo-V-Te-Nb-O, por reflujo del gel de síntesis y posterior tratamiento térmico a 600°C en N₂, con el fin de optimizar algunos parámetros de síntesis: tiempo de síntesis, temperatura de síntesis, precursor de vanadio, presencia de iones amonio, o tratamiento térmico final. Así, se ha optimizado la preparación de estos materiales empleando una sal de V⁵⁺ (metavanadato amónico, MVA) como precursor de vanadio, obteniéndose catalizadores que presenta mayoritariamente la fase M1. Así, es posible optimizar la síntesis de estos materiales, optimizando la temperatura de reflujo (80°C a 110°C) y/o los tiempos de síntesis (24h a 96h), llegando a preparar materiales con unas propiedades catalíticas prometedoras (en términos de conversión de propano y selectividad a ácido acrílico), respecto de materiales preparados de acuerdo con otros métodos de síntesis publicados anteriormente.

También se ha optimizado la preparación de estos materiales empleando una sal de vanadio V⁴⁺ (sulfato de vanadilo, VOSO₄). En este caso, la síntesis de los materiales mejora (en términos de la formación de la fase M1 y de las propiedades catalíticas) cuando se incorpora al gel de síntesis una concentración adecuada de iones amonio, independientemente de la naturaleza de la sal de amonio utilizada (bien como hidróxido amónico o como cloruro de metilamonio).

Los materiales sintetizados mediante este método de síntesis optimizado presentan excelentes propiedades catalíticas tanto para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico como para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno. Además, se observa un gran paralelismo entre la actividad catalítica para la oxidación de propano o la DHO de etano y la cantidad de fase cristalina M1 presente en el catalizador. Como se observó en el caso de los catalizadores Mo-V-Te-O promovidos con Ga, Al o Nb, las diferencias en selectividad a ácido acrílico se pueden explicar en función de la cantidad de fase M1 respecto de otras fases (en especial, aquellas basadas en Mo₅O₁₄ y TeMo₅O₁₆). Sin embargo, la presencia minoritaria de fases cristalinas

diferentes de la fase M1, tienen una influencia muy pequeña sobre la selectividad de etileno, siempre y cuando la fase M1 sea la fase cristalina mayoritaria.

ANEXO I

ÍNDICE FIGURAS Y TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig	Nombre Figura	Pag
1.1	Distribución de los principales productos derivados del etileno y del ácido acrílico.	4
1.2	Costes de producción de etileno dependiendo de la materia prima utilizada.	10
1.3	Sistemas catalíticos utilizados para la oxidación selectiva de alcanos a olefinas o productos oxigenados.	13
1.4	Conversión de etano frente a selectividad de etileno de los catalizadores estudiados para la ODH de etano que mayores rendimientos presentan.	20
1.5	Estructuras de los catalizadores más estudiados para la oxidación parcial de alcanos: a) fase M1, MoVTe(Sb)NbO; b) VPO, pirofosfato de vanadilo; c) estructura keggin del ácido molibdofosfórico; d) VSbO ₄ fase rutilo.	22
1.6	Mecanismo Mars Van Krevelen.	24
1.7	Estructuras propuestas para las fases M1 y M2.	26
1.8	Mecanismo propuesto para los catalizadores MoVTeNb en la oxidación parcial de propano a AA.	27
2.1	Sistema de reacción donde se pueden ver la bomba perfusora (1), caudalímetros (2), bala (3), controladores de temperatura (4), el horno (5), salida de gases hacia el cromatógrafo (6) y el cromatógrafo (7). B) Reactor de cuarzo, cargado con catalizador (2).	66

	Se puede ver la placa porosa (3) y la vaina donde esta introducido el termopar coaxial (1).	
3.1	Difractogramas del óxido mixto MoVTe preparado por el método HT sin promotor a) antes del tratamiento térmico, b) tratado térmicamente a 600°C/N ₂ . M1 = Te ₂ M ₂₀ O ₅₇ ; M2= Te _{0.33} MO _{3.3} (M = Mo, V); TeMo ₅ O ₁₆ [JCPDS: 31-874]; MoO ₃ [JCPDS: 05-508]; VOMoO ₄ [JCPDS: 18-582]; M ₅ O ₁₄ (M = Mo, V) [JCPDS: 31-1437].	79
3.2	Difractogramas de rayos X de los precursores MoVTe preparados con diferentes composiciones: a) A-0, b) A-0.04, c) A-0.08, d) A-0.12, e) B-0, f) B-0.15, g) B-0.3, h) C-0.17.	80
3.3	Difractogramas de rayos X de los catalizadores MoVTe tratados térmicamente a 600°C en corriente de N ₂ y preparados con diferentes composiciones: a) A-0, b) A-0.04, c) A-0.08, d) A-0.12, e) B-0, f) B-0.15, g) B-0.3, h) Ga/B-0, i) C-0.17. ○Te ₂ M ₂₀ O ₅₇ (fase M1), ■ Te _{0.33} MO _{3.33} (fase M2), ●TeMo ₅ O ₁₆ , ▲VOMoO ₄ , □ M ₅ O ₁₄ , Δ MoO ₃	82
3.4	Distribución de las fases cristalinas que componen los catalizadores preparados, obtenidas mediante refinamiento por Rietveld.	83
3.5	Micrografías HRTEM de cristales M1, tomadas a los largo de los ejes de zona (a) [1 0 0], (b) [1 1 0] y (c) [0 0 1]. La celda unidad proyectada está remarcada en la figura (c).	85
3.6	Espectros Raman de los óxidos mixtos MoVTeO-X tratados térmicamente a 600°C en corriente de N ₂ : a) A-0, b) A-0.04, c) A-0.08, d) A-0.12, e) B-0, f) B-0.15, g1, g2, g3) B-0.3, h) Ga/B-0.	87

3.7	Espectros FT-IR de los óxidos mixtos MoVTeO-X tratados térmicamente a 600°C en corriente de N ₂ : a) A-0, b) A-0.04, c) A-0.08, d) A-0.12, e) B-0, f) B-0.15, g1, g2, g3) B-0.3, h) Ga/B-0.	89
3.8	Espectros XPS correspondientes a los niveles principales (Mo 3d, V2p _{3/2} , Te3d _{5/2} , y Ga2p _{3/2}) de los catalizadores tratados térmicamente a 600°C/N ₂ : A-0; A-0.08; A-0.12; B-0; B-0.15; Ga/B-0 y C-017.	91
3.9	Espectros TPD-NH ₃ de las dos series de catalizadores MoVTeO tratados térmicamente. Izquierda: Serie A; Derecha: Serie B.	93
3.10	Espectros TPD-NH ₃ de los catalizadores de la serie B. Eligiendo los espectros para una masa molecular de 15.	94
3.11	Variación de la selectividad a AA con la conversión de propano, durante la oxidación parcial a 380°C sobre catalizadores MoVTeO dopados con diferentes contenidos de Ga. a) Serie A, preparada con una relación Mo/V/Te/Ga = 1/0.6/0.17/x, b) Serie B, preparada con una relación Mo/(V+Ga)/Te = 1/0.6/0.17.	97
3.12	Difractogramas de rayos X del catalizador MoVTe preparado por el método HT y tratado térmicamente a 600°C/N ₂ B-0 ; y de los catalizadores impregnados y tratados térmicamente a 450°C/N ₂ .	104
3.13	Espectros Raman de los catalizadores preparados por impregnación. a) Nb/B-0. b) Al/B-0; C) 2Ga/B-0. d) Ga/B-0. e) B-0.	105
3.14	Espectros TPD-NH ₃ (A) y TPR-H ₂ (B) de los catalizadores impregnados: a) Nb/B-0. b) Al/B-0; C) 2Ga/B-0. d) Ga/B-0. e) B-0.	107
3.15	Conversión de propano frente a la selectividad a ácido acrílico para los catalizadores impregnados: ● Nb/B-0, ■ Al/B-0, ▲ Ga/B-0,	111

	$\Delta 2Ga/ B-0$; a modo comparativo se han incluido los catalizadores * B-0 y \circ Nb-HT. Condiciones de reacción: $W/F = 200 \text{ g}_{\text{CAT}} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1} \text{ h}$, relación molar alimento: $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 4/8/30/58$.	
4.1	Difractogramas de rayos X de los catalizadores MoVTenbO sin activar preparados por el método de reflujo A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1d), 48 h (A5-2d) y 96 h (A5-4d); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1d), 48 h (B5-2d) y 96 h (B5-4d); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1d), 48h (C5-2d) y 96h (C5-4d).	123
4.2	Difractogramas de rayos-X de los catalizadores MoVTenbO, preparados por el método de reflujo y activados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 : A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1d), 48 h (A5-2d) y 96 h (A5-4d); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1d), 48 h (B5-2d) y 96 h (B5-4d); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1d), 48h (C5-2d) y 96h (C5-4d). Símbolos: Fase M_5O_{14} (\blacktriangle); Fase M1 (\star); $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (\circ).	125
4.3A	Imágenes FESEM de los precursores, antes de la activación térmica, preparados a un tiempo de síntesis de 96 horas empleando diferentes temperaturas de síntesis: 80°C (A5-4); 100°C (B5-4); y 110°C (C5-4).	128
4.3B	Imágenes FESEM de los catalizadores, tratados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 , obtenidos a partir de precursores preparados en un tiempo de síntesis de 96 horas pero a diferentes temperaturas de síntesis: 80°C (A5-4d) y 110°C (C5-4d). A modo	129

comparativo, se incluyen las imágenes FESEM del catalizador preparado a 110°C y tiempo de síntesis de 24h (C5-1d).	
4.4	Espectros FTIR de los catalizadores MoVTeNbO sin activar preparados por el método de reflujo A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1), 48 h (A5-2) y 96 h (A5-4); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1), 48 h (B5-2) y 96 h (B5-4); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1), 48h (C5-2) y 96h (C5-4)
	130
4.5	Espectros FTIR de los catalizadores MoVTeNbO activados térmicamente preparados por el método de reflujo A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1d), 48 h (A5-2d) y 96 h (A5-4d); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1d), 48 h (B5-2d) y 96 h (B5-4d); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1d), 48h (C5-2d) y 96h (C5-4d).
	132
4.6	Espectros Raman de los catalizadores MoVTeNbO sin activar preparados por el método de reflujo A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1), 48 h (A5-2) y 96 h (A5-4); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1), 48 h (B5-2) y 96 h (B5-4); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1), 48h (C5-2) y 96h (C5-4).
	133
4.7	Espectros Raman de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo y activados térmicamente a 600°C. A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1d), 48 h (A5-2d) y 96 h (A5-4d); B) temperatura de síntesis de
	135

100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1d), 48 h (B5-2d) y 96 h (B5-4d); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1d), 48h (C5-2d) y 96h (C5-4d).

- 4.8** Espectros DR-UV-vis de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo y activados térmicamente en corriente de N₂. A) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1d), 48 h (A5-2d) y 96 h (A5-4d); B) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1d), 48 h (B5-2d) y 96 h (B5-4d); C) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1d), 48h (C5-2d) y 96h (C5-4d). 139
-

- 4.9** Curvas $[F(R_{\infty})hv]^{1/2}$ de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo y activados térmicamente en corriente de N₂. A) empleando una temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 1día (A5-1d), 2 días (A5-2d) y 4 días (A5-4d); B) empleando una temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 1día (B5-1d), 2 días (B5-2d) y 4 días (B5-4d). C) empleando una temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 1día (C5-1d), 2 días (C5-2d) y 4 días (C5-4d). 142
-

- 4.10** Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo y activados térmicamente en corriente de N₂. a) temperatura de síntesis de 80°C y tiempo de síntesis de: 24h (A5-1d), 48 h (A5-2d) y 96 h (A5-4d); b) temperatura de síntesis de 100°C y tiempo de síntesis de: 24 h (B5-1d), 48 h (B5-2d) y 96 h (B5-4d); c) temperatura de síntesis de 110°C y tiempo de síntesis de: 24h (C5-1d), 48h (C5-2d) y 96h (C5-4d). 144
-

-
- 4.11** Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión para los catalizadores □ C5-4d, ■ B5-4d, ● HT-MVTN, ▲ Slurry-MVTN. Condiciones de reacción (A): $W/F=203 \text{ gcat}\cdot\text{h}\cdot(\text{molC}_3\text{H}_8)^{-1}$; $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 4/8/30/58$. En la figura B se muestran los resultados catalíticos a unas condiciones diferentes de reacción: $W/F=814 \text{ gcat}\cdot\text{h}\cdot(\text{molC}_3\text{H}_8)^{-1}$, para los catalizadores preparados por el método de reflujo, □ C5-4d, ■ B5-4d. 149
-
- 4.12** Evolución de la conversión de propano a diferentes tiempos de síntesis, 24, 48 y 96 horas, empleando diferentes temperaturas de síntesis 80, 100 y 110°C. Condiciones de reacción: $W/F=814 \text{ gcat}\cdot\text{h}\cdot(\text{molC}_3\text{H}_8)^{-1}$, temperatura de reacción: 380°C. 151
-
- 4.13** Evolución de la conversión de etano a diferentes tiempos de síntesis, 24, 48 y 96 horas, empleando diferentes temperaturas de síntesis 80, 100 y 110°C. Condiciones de reacción: $W/F=160 \text{ gcat}\cdot\text{h}\cdot(\text{molC}_2\text{H}_6)^{-1}$, temperatura de reacción: 440°C. 154
-
- 4.14** Catalizador MoVTeNb preparado por el método de reflujo durante 144 horas a 110°C. 156
-
- 4.15** Difractogramas de rayos X de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo empleando VO_2 como fuente de vanadio, durante cuatro días de síntesis a diferentes temperaturas: A) Precursores; A4-4 (80°C), B4-4 (100°C), C4-4 (110°C) y B) Catalizadores activados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 ; A4-4d (80°C), B4-4d (100°C), C4-4d (110°C). Símbolos: ○ Fase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, ▲ Mo_5O_{14} , * Fase M1. 160
-
- 4.16** Difractogramas de rayos X de los materiales MoVTeNbO preparados por el método de reflujo a 110°C durante 96h empleando 164
-

	<p>VOSO₄ y una cantidad de iones amonio equivalente a las síntesis con MVA, C4-NH₃-4, o doble, C4-4-2NH₃. Comparativamente se incluye la muestra preparada en ausencia de iones amonio (C4-4 y C4-4d). n el gel de síntesis: A) Precipitados; B) Catalizadores activados térmicamente a 600°C en corriente de N₂. Símbolos: ● Fase HPM (mayoritarias), ■ Fase HPM (minoritaria), ○ Fase TeMo₅O₁₆, ▲ Mo₅O₁₄, * Fase M1.</p>	
<p>4.17</p>	<p>Difractogramas de rayos X de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo a 110°C durante 96 horas empleando VOSO₄ y distintas fuentes de amonios (amoníaco, NH₃ o metilamonio, MA): A) Precipitados B) Catalizadores activados térmicamente a 600°C en corriente de N₂; (C4-4-NH₃-d, C4-4-MA-d) o un tratamiento de calcinación en aire a 500°C previo a la activación a 600°C en N₂ (C4-4-MA-AN) Símbolos: ● Fase HPM (mayoritarias), ■ Fase HPM (minoritaria), ○ Fase TeMo₅O₁₆, ▲ Mo₅O₁₄, * Fase M1, ◆ MoO₂.</p>	<p>165</p>
<p>4.18</p>	<p>Micrografías SEM de los precipitados obtenidos a reflujo, empleando reactivo de V⁴⁺ (VOSO₄), durante 96h a diferentes temperaturas: 80°C (A4-4d), 100°C (B4-4) y 110°C (C4-4d).</p>	<p>167</p>
<p>4.19</p>	<p>Micrografías FESEM de los materiales activados térmicamente. Catalizadores preparados por el método de reflujo, empleando VOSO₄ como fuente de vanadio. A una temperatura de 100°C, B4-4d, a una temperatura de 110°C, C4-4d y a una temperatura de 110°C empleando amoníaco como fuente de amonios, C4-NH₃-4d.</p>	<p>170</p>
<p>4.20</p>	<p>IR de los precursores de los catalizadores preparados por el método de reflujo durante 96 horas, empleando V⁺⁴. A) Materiales</p>	<p>173</p>

	preparados sin amonios a diferentes temperaturas 80°C (a), 100°C (b), 110°C (c). B) Materiales preparados empleando diferentes fuentes de amonios amoniaco (d), doble cantidad de amoniaco (e), amina (f).	
4.21	Espectros raman de los precursores de los catalizadores preparados por el método de reflujo durante 96 horas, empleando V ⁺⁴ . A) Materiales preparados sin amonios a diferentes temperaturas 80°C (a), 100°C (b), 110°C (c). B) Materiales preparados empleando diferentes fuentes de amonios amoniaco (d), doble cantidad de amoniaco (e), amina (f).	174
4.22	Espectros Raman de los catalizadores calcinados a 600°C en nitrógeno preparados por el método de reflujo durante 96 horas empleando V ⁺⁴ . A) Materiales preparados sin amonios a diferentes temperaturas 80°C (a), 100°C (b), 110°C (c). B) Materiales preparados empleando diferentes fuentes de amonios amoniaco (d), doble cantidad de amoniaco (e), amina (f), amina y calcinado en aire previamente (g).	175
4.23	Espectros UV-vis de los catalizadores MoVTeNb preparados por el método de reflujo durante cuatro días, variando la temperatura de síntesis (A) o la presencia de iones amonio en el gel de síntesis (B): A) Temperatura de síntesis: 80°C (A4-4d), 100°C (B4-4d), o 110°C (C4-4d). B) Presencia de iones amonio en el gel de síntesis: sin iones amonio (C4-4d), incorporando iones amonio (C4-4d-NH ₃), incorporando el doble de iones amonio (C4-4d-2NH ₃).	176
4.24	Curvas $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/2}$ de los catalizadores MoVTeNbO activados térmicamente en corriente de N ₂ preparados por el método de reflujo	178

	empleando VOSO_4 . A) Modificando la temperatura de síntesis: 80°C (A4-4d), 100°C (B4-4d) y 110°C (C4-4d). B) Variando el contenido en amonios: C4-NH3-4d; C4-NH3-4d (doble de amonios); C4-AMINA-4d (ajuste con amina).	
4.25	Espectros TPR para los catalizadores MoVTenNb sintetizados por el método de reflujo empleando VOSO_4 y tratados térmicamente a 600°C en corriente de N_2 . A) Modificando la temperatura de síntesis; B) Modificando el contenido de iones amonio en el gel de síntesis.	181
4.26	Propiedades catalíticas para la reacción de oxidación de propano de los catalizadores activados, preparados a reflujo a distintas temperaturas de síntesis: 80°C (A4-4d), 100°C (B4-4d), 110°C (C4-4d). a) Variación de la conversión de propano con la temperatura de reacción a tiempo de contacto $W/F=814 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$. b) Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano. Mezcla de reacción $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 4/8/30/58$.	184
4.27	Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión para los catalizadores * C4-4d, ■ C4-NH3-4d, ▲ C4-2NH3-4d. Condiciones de reacción (A): $W/F=406 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$; $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 4/8/30/58$.	186
4.28	Variación de la conversión de propano (■ C4-NH3-4d, ■ C5-4d) y de la selectividad a AA (■ C4-NH3-4d, ■ C5-4d) en función de la temperatura de horno. Preparados durante 96 horas a 110°C con MVA (C5-4d) y con VOSO_4 y amoniacó (C4-NH3-4d). Condiciones de reacción: $W/F=406 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$; $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 4/8/30/58$.	187

-
- 4.29** Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano para los catalizadores preparados por el método de reflujo durante 96 horas a 110°C: ■ sin amonios, C4-4d, ● ajuste con amoniaco, C4-NH3-4d, ○ ajuste con doble contenido de amoniaco C4-2NH3-4d. Condiciones de reacción: W/F = 160 gcat h (mol_{C₂H₆})⁻¹, C₂/O₂/Inerte = 9/7/84. 190
-
- 4.30** Conversión de propano obtenida a una temperatura de 380°C y un tiempo de contacto de 406 g h (mol_{C₃H₈})⁻¹ y selectividad a acido acrílico. Conversión de etano obtenida a una temperatura de 420°C y un tiempo de contacto de 160 g h (mol_{C₂H₆})⁻¹ Para los catalizadores obtenidos por el método de reflujo durante 96 horas de síntesis a 110°C empleando: ■ MVA (C5-4d), ■ VOSO₄ + NH₃ (C4-NH3-4d). A modo comparativo se muestran los resultados del catalizador preparado por el método de coprecipitación (■), para la oxidación parcial de propano probado a un tiempo de contacto 203 g h (mol_{C₃H₈})⁻¹. 191
-

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre tabla	Página
3.1	Características generales de los catalizadores para el estudio de la incorporación de Ga en óxidos de Mo-V-Te preparados por síntesis hidrotermal.	77
3.2	Composición química (%) de la fase M1 calculada a partir de los análisis de EDX.	84
3.3	Resultados XPS para los catalizadores MoVTe.	90
3.4	Resultados catalíticos a 380°C para la oxidación parcial de propano con catalizadores MoVTeGaO.	95
3.5	Características de los catalizadores impregnados con diferentes metales y calcinados a 450°C/N ₂ .	103
3.6	Propiedades catalíticas de catalizadores M/MoVTeO (M= Ga, Al, Nb).	109
4.1	Características de los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb preparados por el método de reflujo antes y después de ser activados a 600°C en flujo de N ₂ .	122
4.2	Distribución de fases cristalinas en los catalizadores mediante el refinamiento por Rietveld a partir de los rayos X.	126
4.3	Comparación entre las composiciones químicas obtenidas por XPS, ICP y EDX para los precipitados de MoVTeNb sin tratar térmicamente.	136

4.4	Composición química y configuración electrónica de los elementos en superficie determinada por XPS para los catalizadores MoVTeNb, comparada con la composición total determinada por EDX.	137
4.5	Valores de energía de absorción en el borde determinados a partir de las curvas Kubelka-Munk.	140
4.6	Resultados TPR-H ₂ de los catalizadores MoVTeNbO preparados por el método de reflujo.	146
4.7	Resultados catalíticos para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico. Catalizadores preparados por el método de reflujo con V ⁺⁵ .	148
4.8	Resultados catalíticos para la ODH de etano de los catalizadores preparados por el método de reflujo.	152
4.9	Características de los catalizadores óxidos de MoVTeNb preparados por el método de reflujo empleando fuente de (V ⁺⁴) ^a .	159
4.10	Cuantificación por método Rietveld de las fases cristalinas mayoritarias presentes en los DRX de los catalizadores obtenido con VOSO ₄ (V ⁺⁴).	166
4.11	Composición química de áreas seleccionadas en las micrografías SEM de la figura 4.14, de los precipitados obtenidos a reflujo a distintas temperaturas.	168
4.12	Composición de los precursores por reflujo empleando V ⁺⁴ mediante las técnicas de XPS y EDX.	171

4.13	Composición de los catalizadores tratados térmicamente a 600°C en N ₂ mediante las técnicas de XPS y EDX.	172
4.14	Valores de energía de absorción en el borde determinados a partir de las curvas Kubelka-Munk y resultados TPR.	179
4.15	Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propano sobre los. Catalizadores óxidos MoVTeNb preparados a reflujo empleando VOSO ₄ (V ⁴⁺).	183
4.16	Resultados catalíticos para la ODH de etano de los catalizadores preparados por el método de reflujo.	188

ANEXO II

PUBLICACIONES Y CONGRESOS

Artículos

1. Nathalia La Salvia; Daniel Delgado Muñoz; Lidia Ruiz Rodríguez; Lamia Nadji; Amada Massó Ramírez; Jose Manuel López Nieto.

V- and Nb-containing tungsten bronzes catalysts for the aerobic transformation of ethanol and glycerol. Bulk and supported materials.

[Catalysis Today](#) (2017) en prensa.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.009>.

2 Selene Hernández Morejudo; Amada Massó; Ester García-González; Patricia Concepción; José Manuel López Nieto.

Preparation, characterization and catalytic behavior for propane partial oxidation of Ga-promoted MoVTeO catalysts.

[Applied Catalysis A: General](#) 504 (2015) 51-61

3 Jaime S. Valente; Hector Armendáriz Herrera; Roberto Quintana Solórzano; Noel Nava; Amada Massó; José Manuel López Nieto.

Chemical, Structural, and Morphological Changes of a MoVTeNb Catalyst during Oxidative Dehydrogenation of Ethane.

[ACS Catalysis](#) 4 (2014) 1292-1301.

Patentes

1. Título propiedad industrial registrada: *Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and preparation of multimetallic mixed oxide catalyst for such process*

Inventores/autores/obtentores: Jaime Sanchez Valente; José Manuel López Nieto; Héctor Armendáriz Herrera; Amada Massó Ramírez; Francisco Ivars Barceló; Maria

de Lourdes Alejandra Guzmán Castillo; Roberto Quintana Solorzano; Andrea Rodríguez Hernández; Paz Del Angel Vicente; Etel Maya Flores

Entidad titular de derechos: IMP-PEMEX Petroquímica-UPV

Nº de solicitud: US14/563,291 CA2888633A1 **País de inscripción:** Estados Unidos de América

Fecha de registro: 19/10/2012 **Fecha de concesión:** 09/08/2016

Nº de patente: US9409156 B2

2. Título propiedad industrial registrada: Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and preparation of multimetallic mixed oxide catalyst for such process.

Inventores/autores/obtenedores: Jaime Sanchez Valente; Jose Manuel López Nieto; Hector Armendariz Herrera; Amada Massó Ramirez; Francisco Ivars Barceló; Alejandra M.D Guzmán Castillo; Roberto Quintana Solorzano; Andrea Rodríguez Hernández; Paz Del Angel Vicente; Etel Maya Flores

Entidad titular de derechos: IMP-PEMEX Petroquímica-UPV

Nº de solicitud: US2014/0114109 A1 WO201462046 A1; MX2013006308A; TW201418210A **País de inscripción:** Estados Unidos de América

Fecha de registro: 19/10/2012 **Fecha de concesión:** 26/04/2016

Nº de patente: US9321038 B2

3. Título propiedad industrial registrada: Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno y preparación de catalizador de óxido mezclado multimetálico para tal proceso.

Inventores/autores/obtenedores: Jaime Sanchez Valente; José Manuel López Nieto; Héctor Armendáriz Herrera; Amada Massó Ramírez; Francisco Ivars Barceló; Maria de Lourdes Alejandra Guzmán Castillo; Roberto Quintana Solorzano; Andrea Rodriguez Hernández; Paz Del Angel Vicente; Etel Maya Flores

Entidad titular de derechos: IMP-UPV-PEMEX

Nº de solicitud: 201331144 **País de inscripción:** España

Fecha de registro: 19/10/2012 **Fecha de concesión:** 27/11/2014

Nº de patente: ES2428442 B1

Congresos

1. Daniel Delgado; Nathalia LaSalvia; Amada Massó; Patricia Concepcion; Jose Manuel López Nieto.

Oral

KIT-6 supported tungsten oxide bronzes for one-pot glycerol oxidehydration

8th Congress on Oxidation Catalysis; Cracovia, Polonia, 03/09/2017.

2. Alessandro Chieragato; Amada Massó; Maria Dolores Soriano; Teresa Blasco; Jose Manuel López Nieto

Deshidrogenación oxidativa de etano sobre bronzes de W-V-O soportados

Poster

SECAT 2017; Oviedo, Principado de Asturias, España; 26/06/2017

3. Souhila Benomar; Alessandro Chieragato; Amada Massó; Maria Dolores Soriano; Teresa Blasco; Jose Manuel López Nieto.

Al₂O₃-Supported W-V-O bronzes catalysts for oxydehydrogenation of ethane.

Oral

16th International Congress on Catalysis; Beijing, China; 03/07/2016

4. Lamia Nadji; Amada Massó Ramírez; Rachid ISSAADI; Jose Manuel López Nieto

Preparation and characterization of mesoporous tungsten catalysts: Application in oxydehydration of glycerol.

Oral

II Encuentro Jóvenes investigadores SECAT 2016; Ciudad Real, Castilla-La Mancha, España; 27/06/2016

5. Amada Massó Ramírez; Cristina García Antolin; Jose Manuel López Nieto.

Síntesis de catalizadores Mo-V-O para la deshidrogenación oxidativa de etano.

Oral

SECAT 2015; BARCELONA, España; 13/07/2015

6. José Manuel López Nieto; Amada Massó Ramírez; Selene Hernández Morejudo.

Selective oxidative direct conversion of C2-C3 alkanes to olefins and oxygenates.

Oral (Conferencia invitada)

Technology of hydrocarbon raw material complex processing: Kazajstán; 15/10/2014

7. Amada Massó; Francisco Ivars; Francisco Melo; Jaime.S Valente; Héctor Armendáriz; José Manuel López Nieto.

Nuevo método de síntesis para la obtención de óxidos mixtos multimetálicos de MoVTenbO para la oxidación parcial de propano.

Oral

XXIV Congreso Iberoamericano de catálisis 2014; Medellin, Colombia; 15/09/2014

8. Selene Hernández; Amada Massó; Ester García González; Patricia Concepción; José Manuel López Nieto.

Oxidación parcial de propano con catalizadores Mo-V-Te-Ga-O: efecto promotor del galio.

Oral

SECAT 2013 Catalizadores y reactores estructurados: Sevilla, Andalucía, España; 25/06/2013

9. Jaime.S Valente; Héctor Armendáriz Herrera; Roberto Quintana Solórzano; Paz Del Angel; Ramón Montiel; Amada Massó Ramírez; Francisco Ivars; José Manuel López Nieto.

Selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane over MoVTeNbO Catalysts.

Oral

10th Natural Gas Conversion Symposium; Doha, Qatar; 02/03/2013