

# Índice

	Págs.
<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. <u>Catálisis heterogénea.....</u>	3
1.1.1. Introducción.....	3
1.1.2. Procesos de oxidación selectiva en fase gas.....	5
1.1.3. Materias primas empleadas en la industria química.....	8
1.1.3.1. Materias primas derivadas de recursos fósiles. Comercio energético.....	8
1.1.3.2. Biomasa como fuente de materias primas.....	10
1.2. <u>Metanol: Obtención, usos y transformación catalítica.....</u>	11
1.2.1. Producción y mercado de metanol.....	11
1.2.2. Obtención de metanol a nivel industrial.....	14
1.3. <u>Usos directos e indirectos del metanol.....</u>	16
1.3.1. Compuestos derivados del metanol.....	18
1.3.1.1. Dimetoximetano ((CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ).....	18
1.3.1.2. Formiato de metilo (HCOOCH <sub>3</sub> ).....	19
1.3.1.3. Olefinas de bajo peso molecular vía MTO.....	19
1.3.1.4. Formaldehído (HCHO).....	20
1.3.1.5. Dimetiléter (DME).....	23
1.3.2. Mecanismo en la transformación oxidativa de metanol.....	24
1.3.3. Transformación de metanol sobre catalizadores basados en óxidos metálicos.....	27
1.3.4. Oxidación de metanol como reacción de caracterización.....	33

1.3.5.	Oxidación de metanol empleando catalizadores basados en wolframio.....	35
1.3.5.1.	Catalizadores de óxido de wolframio soportados.....	35
1.3.5.2.	Heteropoliácidos con wolframio.....	37
1.3.5.3.	Catalizadores de wolframio con estructura de bronce.....	38
1.3.6.	Consideraciones generales en la oxidación de metanol sobre catalizadores basados en óxidos metálicos.....	39
	<b>Referencias.....</b>	<b>42</b>
<b>2.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>53</b>
<b>3.</b>	<b>Parte Experimental.....</b>	<b>57</b>
3.1.	<u>Reactivos utilizados</u> .....	59
3.1.1.	Gases.....	59
3.1.2.	Líquidos.....	59
3.1.3.	Sólidos.....	60
3.2.	<u>Preparación de catalizadores</u> .....	61
3.2.1.	Preparación de catalizadores bronces de molibdeno y/o wolframio con vanadio.....	61
3.2.1.1.	Bronces hexagonales (HTB).....	61
3.3.	<u>Técnicas de caracterización físico-químicas</u> .....	62
3.3.1.	Determinación de la superficie específica (BET).....	62
3.3.2.	Difracción de rayos X en polvo (XRD).....	63
3.3.3.	Técnicas de temperatura programada.....	65
3.3.3.1.	Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	65
3.3.3.2.	Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	67

3.3.4.	Espectroscopia de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	68
3.3.4.1.	Procedimiento IR de transmisión.....	70
3.3.4.2.	Procedimiento FI-IR con adsorción de metanol.....	70
3.3.5.	Espectroscopia Laser Raman (LRS).....	70
3.4.	<u>Ensayos catalíticos en la oxidación parcial de metanol</u> .....	72
3.4.1.	Sistema de reacción.....	72
3.4.2.	Descripción del ensayo catalítico.....	74
3.4.3.	Análisis e identificación de los productos de reacción.....	75
3.4.4.	Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.....	77
3.5.	<u>Ensayos catalíticos en la transformación anaeróbica de metanol</u> .....	79
3.5.1.	Descripción del ensayo catalítico.....	79
	<b>Referencias</b> .....	<b>80</b>
<b>4.</b>	<b>Transformación aeróbica de metanol: W-Me-O (Me = Ti, Mo, V)</b> .....	<b>81</b>
4.1.	<u>Consideraciones previas</u> .....	83
4.2.	<u>Transformación aeróbica selectiva de metanol con catalizadores W-Ti-O</u> .....	89
4.2.1.	Estudio de la influencia del contenido de titanio.....	89
4.2.1.1.	Caracterización física-química de los catalizadores.....	89
4.2.2.	Actividad catalítica de los bronce W-Ti-O en la transformación aerobia de metanol.....	96
4.2.2.1.	Productos de reacción obtenidos en la transformación aerobia de metanol: selectividad a dimetiléter y formaldehído.....	98
4.2.2.2.	Influencia del tiempo de contacto (W/F) sobre la actividad y la selectividad en la transformación aerobia de metanol: Catalizador	

W-Ti-2.....	100
4.2.2.3. Caracterización de los materiales después de ser usados en reacción.....	103
4.3. <u>Transformación aeróbica selectiva de metanol con catalizadores W- V-O</u> .....	105
4.3.1. Estudio de la influencia del contenido de vanadio.....	105
4.3.1.1. Caracterización físico-química de los materiales frescos.....	106
4.3.1.2. Actividad catalítica de los bronce W-V-O en la transformación aeróbica de metanol.....	111
4.3.1.3. Productos de reacción obtenidos en la transformación aerobia de metanol: selectividad a los productos de reacción.....	112
4.3.1.4. Distribución de productos en función de la conversión de metanol y del contenido de vanadio en el bronce de wolframio.....	116
4.3.1.5. Influencia del tiempo de contacto (W/F) y la temperatura de reacción sobre la selectividad en la transformación aerobia de metanol: Catalizador W-V-3.....	118
4.3.1.6. Caracterización físico-química de los materiales después de ser usados en reacción.....	122
4.4. <u>Estudio de bronce de óxidos de wolframio-molibdeno</u> .....	124
4.4.1. Estudio de la influencia del contenido de molibdeno.....	124
4.4.1.1. Caracterización físico-química de los materiales frescos.....	124
4.4.1.2. Propiedades catalíticas para la transformación aeróbica de metanol.....	126
4.4.1.3. Influencia de la conversión de metanol sobre el rendimiento a los productos principales de reacción.....	130
4.4.1.4. Caracterización físico-química de los materiales después de ser usados en reacción.....	132
4.5. <u>Conclusiones</u> .....	134
<b>Referencias</b> .....	<b>137</b>

<b>5.</b>	<b>Estudio de bronce de WVX (X = Mo, Nb, alcalinos).....</b>	<b>143</b>
5.1.	<u>Consideraciones previas.....</u>	145
5.2.	<u>Estudio de bronce de wolframio-vanadio-molibdeno.....</u>	151
5.2.1.	Estudio de la influencia del contenido de molibdeno.....	151
5.2.1.1.	Caracterización físico-química de los materiales frescos y calcinados.....	151
5.2.1.2.	Comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de metanol.....	154
5.3.	<u>Estudio de bronce de óxidos wolframio-vanadio-niobio.....</u>	160
5.3.1.	Estudio de la influencia del contenido de niobio.....	160
5.3.1.1.	Caracterización físico-química de los materiales WVNbO frescos y calcinados.....	160
5.3.1.2.	Comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de metanol.....	163
5.4.	<u>Estudio de bronce de óxidos wolframio-vanadio-alcalinos.....</u>	167
5.4.1.	Estudio de la influencia de los metales alcalinos.....	167
5.4.1.1.	Caracterización físico-química de los materiales WVMAO frescos y calcinados.....	167
5.4.1.2.	Comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de metanol.....	171
5.5.	<u>Discusión global de resultados catalíticos de bronce de wolframio binarios y ternarios.....</u>	176
5.5.1.	Discusión de resultados catalíticos para la transformación de metanol sobre bronce de wolframio parcialmente sustituidos.....	176
5.5.2.	Estudio comparativo para la transformación aeróbica de metanol y glicerol.....	184

5.6.	<u>Conclusiones</u> .....	187
	<b>Referencias</b> .....	<b>189</b>
<b>6.</b>	<b>Transformación selectiva de metanol (aeróbica o anaeróbica)</b> .....	<b>195</b>
6.1.	<u>Consideraciones previas</u> .....	197
6.2.	<u>Transformación selectiva de metanol en condiciones aeróbicas o anaeróbicas</u> .....	203
6.2.1.	Estudio de la influencia de las características del catalizador.....	203
6.2.1.1.	Actividad catalítica para la transformación de metanol sobre bronce de W-O y W-Ti-O en condiciones anaeróbicas.....	203
6.2.1.2.	Actividad catalítica para la transformación de metanol sobre bronce de W-V-O y W-V-Me-O (Me = Mo o Nb) en condiciones aeróbicas/anaeróbicas.....	211
6.2.2.	Estudio por espectroscopia infrarroja de la adsorción de metanol sobre bronce de wolframio.....	217
6.2.2.1.	Procedimiento FI-IR con adsorción de metanol.....	218
6.2.2.2.	Estudio por IR de la adsorción de metanol.....	219
6.2.2.3.	Estudio por IR de la adsorción de metanol en exceso de O <sub>2</sub> .....	224
6.3.	<u>Conclusiones</u> .....	229
	<b>Referencias</b> .....	<b>232</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>235</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>Índice de Figuras, Esquemas y Tablas</b> .....	<b>241</b>
<b>ANEXO II</b>	<b>Curriculum obtenido durante el periodo de tesis doctoral</b> .....	<b>251</b>