



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

TESIS DOCTORAL

# TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE METANOL SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS

Realizada en:

**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)**

Presentada por:

**SEGUNDO ZAMORA BLANCO**

Dirigida por:

**Prof. Dr. JOSÉ MANUEL LÓPEZ NIETO**

y

**Prof. Dr. BENJAMÍN EDUARDO SOLSONA ESPRIU**

VALENCIA, MAYO 2017



## Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer indudablemente este trabajo, a mis padres, por sus continuos ánimos y optimismo. Seguidamente a mi actual co-director Benjamín Solsona, profesor y amigo de la Universidad de Valencia (Burjassot), por su propuesta y confianza depositada hace como siete años. Fundamentalmente muy agradecido al Departamento de Ingeniería Química por la excelente formación recibida estos años atrás para afrontar este reto partiendo de una base.

Dar las gracias al Prof. Jose Manuel López Nieto, por su dedicación, apoyo y confianza para lograr que este trabajo culmine a día de hoy. Agradecido por todos sus conocimientos impartidos y la pasión como los desarrolla.

Por otro lado, agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la ayuda para financiar la Tesis Doctoral (BES-2010-034383), con cargo al proyecto CTQ2009-14495, desarrollado en el Instituto de Tecnología Química de Valencia (Centro mixto UPV-CSIC).

Haciendo un breve recorrido en estos cuatro años en el Instituto, dar las gracias por supuesto, a mis compañeros del grupo de investigación, Dolo, Amada, Selene, Fran, Alessandro, Lidia, Dani, porque de todos ellos siempre he aprendido algo, sobre todo, de los cuatro primeros, ya que ellos me introdujeron en el mundo de la cromatografía de gases. Por supuesto y como no, dentro del Instituto, a amigos como Miguel Palomino "Miguelón" (que grandes tardes de fútbol), Javi Da Costa "delantero 9", Salva, Marcos Latorre, Marvín, Sergio "Amunt Valencia", Andrés G. Trencó (híbrido entre Modric e Iniesta en la medular jeje..), Ángel Cantín "carrilero", Marcelo "el 10 albiceleste"..., Rafa "el arquero", Álvaro "ese Levante granota" y por otra parte además a David, Javi y demás compañeros de mantenimiento.

Mencionar también con cariño a una persona que me hizo reír muchas tardes con café de máquina, “al gran maestro” Vicent, antiguo conserje y actualmente jubilado, con su famosa frase “ya verás tú ya...” jeje...

Nombrar también a todas aquellas personas que dentro del instituto, indirectamente hicieron que la estancia en estos años fuera afable, Teresa, Belén, Yanick, Raquel, Jorge, Vicente y demás...

Por último, agradecer por el sprint final y motivación para llegar a meta, a una reciente persona especial, Eva, y sin duda alguna a mis actuales compañeros de trabajo, J. L. Millá mencionando su clásica frase “no queremos problemas queremos soluciones” jeje..., a Pablo, Juanma y demás compañeros.

Gracias por vuestro apoyo ¡incansable!

Valencia 18-05-2017

*“En la vida no existe nada que temer, solo cosas que comprender”*

***Marie Curie***



## Resumen

La presente tesis doctoral presenta un estudio sobre la síntesis y caracterización de materiales basados en bronce de wolframio parcialmente sustituidos con metales de transición y/o metales alcalinos, con estructura de bronce hexagonal (HTB), para ser empleados como catalizadores en la transformación aeróbica de metanol a dimetiléter y/o formaldehído.

Mediante síntesis hidrotermal y posterior tratamiento térmico en nitrógeno a temperaturas entre 400 y 600 °C se obtienen catalizadores binarios W-X-O (X = Ti, V o Mo), activos y selectivos para la transformación de metanol. La naturaleza de los centros activos (ácidos y/o redox, dependiendo de la composición del catalizador) determina la distribución de productos (dimetiléter y/o formaldehído, respectivamente).

Posteriormente, se ha estudiado la síntesis y caracterización de sistemas ternarios W-V-M (M = Mo, Nb o metal alcalino) con el fin de mejorar la relación de selectividades a formaldehído y dimetiléter. Los tres tipos de catalizadores mejoran la formación de formaldehído, aunque siguiendo estrategias diferentes: i) aumentando los centros redox (W-V-Mo); ii) disminuyendo la fortaleza de los centros ácidos (W-V-Nb); o iii) eliminando la densidad de centros ácidos (W-V-alcalino). Un segundo aspecto está relacionado con la naturaleza de los centros de vanadio, dado que la presencia de un segundo promotor limita tanto la cantidad de vanadio en el material como el estado de oxidación de las especies vanadio, lo que explicaría la mejor selectividad a productos de oxidación parcial de los catalizadores ternarios.

Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio comparativo entre condiciones aeróbicas y anaeróbicas usando algunos de los catalizadores más representativos. Un estudio por espectroscopia infrarroja de metanol adsorbido (en presencia y ausencia de oxígeno) permiten explicar el esquema de reacción (ácido y/o redox) de estos materiales, así como los factores que influyen en la desactivación del catalizador cuando se trabaja en condiciones anaeróbicas.



## Abstract

This Doctoral Thesis presents a study on the synthesis and characterization of materials based on tungsten bronze partially substituted with transition metals and / or alkaline metals, with hexagonal bronze structure (HTB), to be used as catalysts in the aerobic transformation of methanol to dimethyl ether and/or formaldehyde.

Active and selective binary W-X-O catalysts (X = Ti, V or Mo) for methanol transformation, are obtained by hydrothermal synthesis and subsequent thermal treatment in nitrogen at temperatures between 400 and 600 °C. The nature of the active sites (acids and / or redox, depending on the composition of the catalyst) determines the distribution of products (dimethyl ether and/or formaldehyde, respectively).

Subsequently, the synthesis and characterization of ternary W-V-M catalysts (M = Mo, Nb or alkali metal) have been studied in order to improve the selectivity to formaldehyde and dimethyl ether. The three types of ternary catalysts studied improve the formation of formaldehyde, although following different strategies: i) increasing the amount of redox sites (W-V-Mo); ii) decreasing the strength of the acid sites (W-V-Nb) or iii) decreasing the density of acid sites (W-V-alkaline). A second aspect is related to the nature of the vanadium sites, since the presence of a second promoter limits both the amount of vanadium in the material and the oxidation state of vanadium species, which would explain the better selectivity to partial oxidation products obtained by the ternary catalysts.

Finally, a comparative study has been carried out between aerobic and anaerobic conditions using some of the most representative catalysts. A study by infrared spectroscopy of adsorbed methanol (in the presence or absence of oxygen) can explain the reaction scheme (acid and/or redox) of these materials, as well as the factors that influence the deactivation of the catalyst when working under anaerobic conditions.



## Resum

La present tesi doctoral presenta un estudi sobre la síntesi i caracterització de materials basats en bronzes de wolframi parcialment substituït amb metalls de transició i/o metalls alcalins, amb estructura de bronze hexagonal (HTB), per a ser utilitzats com a catalitzadors en la transformació aeròbica de metanol a dimetilèter i/o formaldehid.

Se han sintetitzat catalitzadors binaris W-X-O (X = Ti, V o Mo), actius i selectius en la transformació de metanol, mitjançant síntesi hidrotermal i posterior tractament tèrmic en nitrogen a temperatures entre 400 i 600 °C. La naturalesa dels centres actius (àcids i/o redox, depenent de la composició del catalitzador) determina la distribució de productes (dimetilèter i/o formaldehid, respectivament).

Posteriorment, s'ha estudiat la síntesi i caracterització de sistemes ternaris W-V-M (M = Mo, Nb o metall alcalí) per tal de millorar la relació de selectivitats a formaldehid i dimetilèter. Els tres tipus de catalitzadors ternaris milloren la formació de formaldehid, encara que seguint estratègies diferents: i) augmentant la quantitat de centres redox (W-V-Mo); ii) disminuint la fortalesa dels centres àcids (W-V-Nb); o iii) disminuint la densitat de centres àcids (W-V-alcalí). Un segon aspecte està relacionat amb la naturalesa dels centres de vanadi, atès que la presència d'un segon promotor limita tant la quantitat de vanadi en el material com l'estat d'oxidació de les espècies vanadi, la qual cosa explicaria la millor selectivitat a productes de oxidació parcial dels catalitzadors ternaris.

Finalment, s'ha dut a terme un estudi comparatiu entre condicions aeròbiques i anaeròbiques usant alguns dels catalitzadors més representatius. Un estudi per espectroscòpia infraroja de metanol adsorbit (en presència i absència d'oxigen) permeten explicar el esquema de reacció (àcid i / o redox) d'aquests materials, així com els factors que influeixen en la desactivació del catalitzador quan es treballa en condicions anaeròbiques.



# 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 bronce 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
3.3.6.	Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	72
3.3.7.	Microscopia electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDX).....	73
3.4.	<u>Ensayos catalíticos en la oxidación parcial de metanol</u> .....	76
3.4.1.	Sistema de reacción.....	76
3.4.2.	Descripción del ensayo catalítico.....	78
3.4.3.	Análisis e identificación de los productos de reacción.....	79
3.4.4.	Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.....	81
3.5.	<u>Ensayos catalíticos en la transformación anaeróbica de metanol</u> .....	83
3.5.1.	Descripción del ensayo catalítico.....	83
	<b>Referencias</b> .....	<b>84</b>
<b>4.</b>	<b>Transformación aeróbica de metanol: W-Me-O (Me = Ti, Mo, V)</b> .....	<b>85</b>
4.1.	<u>Consideraciones previas</u> .....	87
4.2.	<u>Transformación aeróbica selectiva de metanol con catalizadores W-Ti-O</u> .....	93
4.2.1.	Estudio de la influencia del contenido de titanio.....	93
4.2.1.1.	Caracterización física-química de los catalizadores.....	93

4.2.2.	Actividad catalítica de los bronce W-Ti-O en la transformación aerobia de metanol.....	100
4.2.2.1.	Productos de reacción obtenidos en la transformación aerobia de metanol: selectividad a dimetiléter y formaldehído.....	102
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.....	104
4.2.2.3.	Caracterización de los materiales después de ser usados en reacción.....	107
4.3.	<u>Transformación aeróbica selectiva de metanol con catalizadores W-V-O.....</u>	109
4.3.1.	Estudio de la influencia del contenido de vanadio.....	109
4.3.1.1.	Caracterización físico-química de los materiales frescos.....	110
4.3.1.2.	Actividad catalítica de los bronce W-V-O en la transformación aeróbica de metanol.....	115
4.3.1.3.	Productos de reacción obtenidos en la transformación aerobia de metanol: selectividad a los productos de reacción.....	116
4.3.1.4.	Distribución de productos en función de la conversión de metanol y del contenido de vanadio en el bronce de wolframio.....	120
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.....	122
4.3.1.6.	Caracterización físico-química de los materiales después de ser usados en reacción.....	126
4.4.	<u>Estudio de bronce de óxidos de wolframio-molibdeno.....</u>	128
4.4.1.	Estudio de la influencia del contenido de molibdeno.....	128
4.4.1.1.	Caracterización físico-química de los materiales frescos.....	128
4.4.1.2.	Propiedades catalíticas para la transformación aeróbica de metanol.....	130

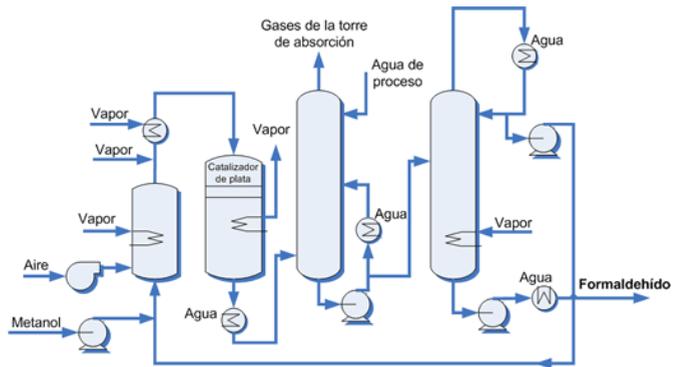
4.4.1.3.	Influencia de la conversión de metanol sobre el rendimiento a los productos principales de reacción.....	134
4.4.1.4.	Caracterización físico-química de los materiales después de ser usados en reacción.....	136
4.5.	<u>Conclusiones</u> .....	138
	<b>Referencias</b> .....	<b>141</b>
<b>5.</b>	<b>Estudio de bronce de WVX (X = Mo, Nb, alcalinos)</b> .....	<b>147</b>
5.1.	<u>Consideraciones previas</u> .....	149
5.2.	<u>Estudio de bronce de wolframio-vanadio-molibdeno</u> .....	155
5.2.1.	Estudio de la influencia del contenido de molibdeno.....	155
5.2.1.1.	Caracterización físico-química de los materiales frescos y calcinados.....	155
5.2.1.2.	Comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de metanol.....	159
5.3.	<u>Estudio de bronce de óxidos wolframio-vanadio-niobio</u> .....	164
5.3.1.	Estudio de la influencia del contenido de niobio.....	164
5.3.1.1.	Caracterización físico-química de los materiales WVNbO frescos y calcinados.....	164
5.3.1.2.	Comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de metanol.....	167
5.4.	<u>Estudio de bronce de óxidos wolframio-vanadio-alcalinos</u> .....	171
5.4.1.	Estudio de la influencia de los metales alcalinos.....	171
5.4.1.1.	Caracterización físico-química de los materiales WVMAO frescos y calcinados.....	171

5.4.1.2.	Comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de metanol.....	175
5.5.	<u>Discusión global de resultados catalíticos de bronce de wolframio binarios y ternarios.....</u>	180
5.5.1.	Discusión de resultados catalíticos para la transformación de metanol sobre bronce de wolframio parcialmente sustituidos.....	180
5.5.2.	Estudio comparativo para la transformación aeróbica de metanol y glicerol.....	188
5.6.	<u>Conclusiones.....</u>	191
	<b>Referencias.....</b>	<b>193</b>
<b>6.</b>	<b>Transformación selectiva de metanol (aeróbica o anaeróbica).....</b>	<b>199</b>
6.1.	<u>Consideraciones previas.....</u>	201
6.2.	<u>Transformación selectiva de metanol en condiciones aeróbicas o anaeróbicas.....</u>	207
6.2.1.	Estudio de la influencia de las características del catalizador.....	207
6.2.1.1.	Actividad catalítica para la transformación de metanol sobre bronce de W-O y W-Ti-O en condiciones anaeróbicas.....	207
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.....	215
6.2.2.	Estudio por espectroscopia infrarroja de la adsorción de metanol sobre bronce de wolframio.....	221
6.2.2.1.	Procedimiento FI-IR con adsorción de metanol.....	222
6.2.2.2.	Estudio por IR de la adsorción de metanol.....	223
6.2.2.3.	Estudio por IR de la adsorción de metanol en exceso de O <sub>2</sub> .....	227

6.3.	<u>Conclusiones</u> .....	233
	<b>Referencias</b> .....	<b>236</b>
<b>7.</b>	<b><i>Conclusiones</i></b> .....	<b>239</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>Índice de Figuras, Esquemas y Tablas</b> .....	<b>245</b>
<b>ANEXO II</b>	<b><i>Curriculum</i> obtenido durante el periodo de tesis doctoral</b> .....	<b>255</b>



# 1



## *Introducción*



## 1.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

### 1.1.1. INTRODUCCIÓN

La catálisis es fundamental en la industria química. De hecho, su importancia ha ido aumentando con el tiempo. Así, en la actualidad, cerca del 90 % de los procesos del sector químico presentan en alguna de sus etapas una reacción en la que se emplea un catalizador. Además, debido a la creciente concienciación sobre el medioambiente y a una legislación cada vez más severa, la catálisis se ha mostrado como una de las maneras más eficientes de solucionar, o al menos mitigar, dicha problemática ambiental, ya sea mediante el diseño de procesos catalíticos sostenibles o “verdes” (que sustituyan a antiguos procesos más “sucios”) o bien mediante la eliminación catalítica de compuestos no deseados.

Los catalizadores, por definición, favorecen un aumento de la velocidad de una reacción, debido a la disminución de la energía de activación. En la práctica, la catálisis permite la transformación de reactivos en productos químicos de interés que, en ausencia de catalizador, no se obtendrían o se formarían con menor velocidad y/o selectividad. A través de la catálisis se puede limitar la generación de subproductos (no deseados), lo cual es de especial importancia en los campos de la industria petroquímica, refino, química fina o farmacéutica [1-3].

El término “catálisis” fue acuñado por primera vez en el siglo XIX por *Berzelius* (1835), quien definió el concepto “catalizador” como “una sustancia cuya mera presencia induce reacciones químicas que de otro modo no tendrían lugar” [4a]. La presencia de intermedios de reacción más o menos estables, fue sugerida y descrita por primera vez por *Paul Sabatier* [4b], que introdujo el principio denominado como “Principio de Sabatier” por el cual, cuando un reactante se adsorbe en la superficie de un catalizador, su energía de interacción debe ser lo suficientemente fuerte para la activación, pero no demasiado fuerte para permitir que los productos se desorban (curva de actividad frente a la energía de adsorción). *Sabatier* propuso, además, una explicación general del fenómeno catalítico, sobre la idea de la formación temporal de compuestos químicos inestables,

cuya formación suponían etapas intermedias de reacción que determinan la dirección y la velocidad de la reacción. También, el concepto de adsorción activada, y la importancia de los fenómenos de superficie, han supuesto un hito importante en la comprensión del fenómeno de la catálisis [5]. Incluso la formulación del mecanismo de oxidación-reducción (redox o de Mars-van Krevelen) [6], ha permitido el desarrollo de numerosos procesos industriales de oxidación selectiva [1-3,7-15]. En efecto, el mecanismo de reacción para el proceso de oxidación de hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, naftaleno y antraceno) sobre catalizadores de óxido de vanadio fue inicialmente propuesto por *P. Mars* y *D.W. van Krevelen* en las actas de la “Conferencia sobre los Procesos de Oxidación” llevada a cabo en Amsterdam en 1954 [6]. En ese sentido, se han publicado diferentes trabajos y monografías en los que se muestra la evolución histórica de la Catálisis y los catalizadores [1-3,7-9].

La presencia de catalizadores proporciona una ruta, de menor energía, para la activación de los reactivos y su posterior transformación en los productos de reacción. Por tanto, empleando catalizadores se reduce el nivel de energía de activación ( $\Delta E_a$ ) que es necesario para romper los enlaces y luego transformar esas moléculas en otros productos con nuevos enlaces [5]. Dependiendo de las fases que intervienen en una reacción catalítica se puede diferenciar entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea. La catálisis homogénea tiene lugar en una sola fase mientras que la *catálisis heterogénea* se produce cuando un catalizador y/o los reactivos alimentados se encuentran en diferentes fases. Los procesos más empleados de catálisis heterogénea son los que emplean catalizadores sólidos y los reactivos se encuentran en fase gas. Desde un punto de vista industrial, la catálisis heterogénea es preferible a la catálisis homogénea, y en fase gaseosa que en fase líquida, ya que puede evitar el empleo de disolventes orgánicos y hace posible que la separación del catalizador del medio de reacción sea mucho más sencilla [1-3,10-15]. La actividad y la selectividad en la catálisis heterogénea depende de muchos factores, por ejemplo, de la preparación del catalizador, de su activación, de su composición química, de sus dimensiones, de los tipos de estructuras cristalinas presentes en la superficie, de los posibles efectos electrónicos, de la interacción entre la fase activa y el soporte, etc. [1-3].

Como se indicó anteriormente, el uso de catalizadores sólidos en procesos catalíticos en fase gaseosa era habitual a comienzos del siglo XIX [1-5,7-9]. Pero fue a mediados del siglo XX cuando se empezaron a realizar estudios más sistemáticos de cara a posibles aplicaciones industriales [1-3,6-15]. Los primeros procesos que se desarrollaron industrialmente fueron: la oxidación de amoníaco, la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , la oxidación y amoxidación de propileno para producir acroleína y acrilonitrilo, respectivamente, la oxidación de etileno a óxido de etileno, la oxidación de hidrocarburos aromáticos para formar anhídridos (anhídrido maleico y ftálico). El desarrollo de estos procesos fue impulsado por la creciente demanda de bienes de consumo. Los catalizadores empleados en estos procesos fueron optimizándose con los años, empleando, no sólo la técnica industrial del ensayo y error, sino que, preferentemente, la investigación tanto a nivel fundamental como aplicada [1-3,10-15].

### 1.1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN SELECTIVA EN FASE GAS

Los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos que emplean catalizadores sólidos desempeñan un papel fundamental en la industria petroquímica. Así, alrededor del 25 % de los productos químicos principales y más del 80 % de los monómeros se sintetizan, al menos en una etapa, mediante procesos catalíticos de oxidación selectiva. En la [Tabla 1.1](#) se presenta una lista de los principales procesos de oxidación parcial de hidrocarburos utilizando catalizadores sólidos, indicando valores de conversión y selectividad. En muchos de los procesos industriales mostrados aún existe un gran margen de mejora. Por ejemplo, la oxidación de etileno a óxido de etileno presenta un rendimiento por paso inferior al 15 % y la oxidación de n-butano a anhídrido maleico un rendimiento que no supera el 70 %. Una mejora de unos pocos puntos en la conversión y/o selectividad de estas reacciones supondría un gran incremento en los beneficios industriales [10-15].

Sin embargo, en muchos casos, las reacciones de oxidación selectiva pueden mostrar considerables limitaciones en la selectividad a los productos deseados, debido fundamentalmente a que la reacción de formación de óxidos de carbono está termodinámicamente más favorecida [10]. Por esta razón es necesario el uso de

catalizadores que favorezcan la formación de productos parcialmente oxigenados inhibiendo a su vez las reacciones de oxidación total. Los catalizadores más utilizados en las reacciones de oxidación selectiva son los basados en óxidos mixtos de metales de transición [10-15]. La oxidación catalítica selectiva, empleando catalizadores sólidos, ofrece grandes ventajas frente a procesos convencionales de pirólisis en fase vapor o de catálisis homogénea, especialmente desde el punto de vista medioambiental, ya que requieren menor energía y se obtienen menos subproductos indeseables y difíciles de separar.

Uno de los procesos de oxidación catalítica selectiva es la oxidación y amoxidación, en fase gas, de propileno a acroleína y acrilonitrilo, respectivamente [10-15]. Este proceso, desarrollado durante los años 60 del siglo pasado, supuso una mejora drástica respecto del proceso anterior basado en acetileno. Así, el nuevo proceso presentaba mayores rendimientos a acrilonitrilo, menores precios de la materia prima y una peligrosidad mucho menor. Los catalizadores industriales empleados en esta reacción presentan composiciones complejas con un número elevado de elementos que se han ido modificando con los años dando lugar a una mejora gradual en la productividad a acrilonitrilo. En especial están los catalizadores basados en óxidos mixtos de molibdeno y bismuto.

A partir de la década de los años 70, se ha prestado un especial interés en el diseño de procesos más verdes con el medioambiente. Un ejemplo de ello es la oxidación de n-butano a anhídrido maleico que sustituyó un antiguo proceso a partir de benceno, compuesto altamente tóxico, por una materia prima, más barata, y con un menor impacto medioambiental como es n-butano [1-3,10-15].

**Tabla 1.1.** Principales procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos empleando catalizadores sólidos y típicos resultados obtenidos [10-15].

REACTIVO	PRODUCTO PRINCIPAL	TIPOS DE CATALIZADORES	CONVERSIÓN (%) <sup>1</sup>	SELECTIVIDAD (%) <sup>2</sup>
Metano/O <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	HCN	Pt-Rh	100	60-70
CH <sub>4</sub> ó (CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> /O <sub>2</sub>	Gas de síntesis (CO/H <sub>2</sub> )	Rh ó Ni soportado	> 99	90-95
Metanol/aire	Formaldehído	Ag, Fe-Mo-O	97-99	91-98
Etileno/O <sub>2</sub> /ácido acético	Acetato de vinilo	Pd-Cu-K/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-12 <sup>2</sup>	92
Etileno/O <sub>2</sub>	Óxido de etileno	Ag-K-Cl/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13-18 <sup>2</sup>	72-76
Etileno/aire/HCl	1,2-dicloroetano	Oxicloruros de Cu-Mg(K)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 95	93-96
Etanol/O <sub>2</sub>	Acetaldehído	Ag, Cu	45-50 <sup>2</sup>	94-96
Propileno/aire	Acroleína	Bi-Mo-Fe-Co-K-O (soportados)	92-97	80-88
Propileno/aire/NH <sub>3</sub>	Acilonitrilo	Bi-Mo-Fe-Co-K-O (soportados)	98-100	75-83
Acroleína/aire	Acido acrílico	óxidos de V-Mo-W	> 95	90-95
n-butano/aire	Anhídrido maleico	V-P-O	75-80	67-72
n-butano/aire	Buteno/butadieno	Bi-Mo-P-O	55-65	93-95
Alcohol tert-butilo	Metacroleína	Bi-Mo-Fe-Co-K	99	85-90
Isobutano/aire	Metacroleína	Bi-Mo-Fe-Co-K (soportado)	> 97	85-90
Metacroleína/aire	Ácido metacrílico	Mo-V-W-Cu-O	97-99	95-98
Benceno/aire	Anhídrido maleico	V-Mo-O	98	75
o-xileno/aire	Anhídrido phtálico	V-P-Ca-Sb-O/TiO <sub>2</sub>	98-100	81-87
Naftaleno/aire	Anhídrido phtálico	V-K-O/SiO <sub>2</sub>	100	84

1) Conversión de los reactivos y selectividad de los productos comparado con el hidrocarburo alimento.

2) Procesos en los cuales la operación incluye la recirculación del reactivo no convertido (y el factor de conversión se da en un solo paso).

Los procesos de oxidación emplean mayoritariamente olefinas e hidrocarburos aromáticos como materia prima, aunque también alcoholes y alcanos (Tabla 1.1). Entre los procesos destacados se encuentran también, al menos, tres procesos en los que se emplean alcoholes como materias primas:

- La transformación de metanol en formaldehído empleando catalizadores de plata o de molibdato de hierro. El rendimiento por paso puede alcanzar el 90 %.
- La obtención de acetaldehído a partir de etanol usando catalizadores de plata o cobre. El rendimiento por paso a acetaldehído es bajo, 10-15 %, pero el reactivo no reaccionado se recircula y se vuelve a utilizar.

- La transformación de tert-butil alcohol en metacroleína empleando catalizadores basados en molibdato de bismuto. El rendimiento por paso es elevado (85-90 %).

### **1.1.3. MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA**

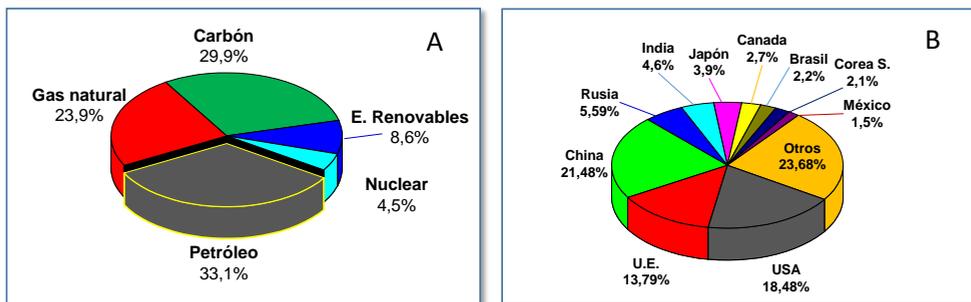
Una de las posibles líneas de actuación de mejora en los procesos petroquímicos, es el empleo de materias primas más baratas y menos tóxicas, como son los alcanos de cadena corta (metano, etano, propano, butano...), dada su alta disponibilidad y bajo precio (ya que se obtienen directamente de las fracciones ligeras del petróleo, LPG, y del gas natural) comparado con las olefinas y los aromáticos. Además, la toxicidad de los alcanos es muy inferior a la de los compuestos aromáticos. Sin embargo, los alcanos de cadena corta presentan una reactividad baja, lo que hace que su funcionalización sea más compleja. Algunos ejemplos de uso de alcanos son la síntesis de anhídrido maleico a partir de n-butano (comercializada industrialmente a gran escala), la síntesis de acrilonitrilo a partir de propano (planta piloto) y la síntesis directa de ácido acético a partir de etano (todavía en estudio, aunque en estado avanzado). Otra opción interesante es la deshidrogenación oxidativa de alcanos para dar olefinas [11,12,13,15]. Pero, también, con la transformación selectiva de derivados de la biomasa [13,16,17].

#### **1.1.3.1. Materias primas derivadas de recursos fósiles. Comercio energético**

Actualmente, más del 60 % de la energía primaria consumida a nivel mundial proviene del *petróleo* y el *gas natural*. Además, el *carbón* sigue siendo una fuente importante de energía (sobre todo en China, que ha basado su desarrollo industrial en este combustible fósil) [18]. El aumento significativo en la demanda de energía en los últimos veinte años, se ha satisfecho principalmente empleando fuentes fósiles a pesar del gran incremento en la generación de energías renovables que ha acontecido en los últimos 15 años. Desafortunadamente, la producción de energía mediante fuentes fósiles da lugar a la emisión de CO<sub>2</sub> (aparte de otros contaminantes) por lo que los gobiernos están aprobando nuevas leyes encaminadas a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> mediante la promoción del empleo de energías renovables y biocombustibles [1-3]. Aparte de para la producción de energía (transporte, calefacción, electricidad...) las materias de origen fósil

sirven como fuente de materias primas químicas, por lo que la sustitución de las energías fósiles por energías renovables aparte de solventar problemas medioambientales podría suponer la existencia de una fuente casi inagotable de materias primas para la obtención de productos de interés.

Según fuentes de la Agencia Internacional de la Energía, el consumo total de energía a nivel mundial fue en 2012 de 12476 MTEP (Millones de Toneladas Equivalentes de Petróleo) (Figura 1.1) [18b].



**Figura 1.1.** Distribución de sectores para el consumo Mundial de Energía en 2012, 12476 MTEP (A), y distribución por países del Consumo Mundial de Energía en 2012 (B) [18].

Como se puede observar en la Figura 1.1.-A, el petróleo sigue siendo la energía primaria más consumida en todo el mundo aunque va perdiendo cuota de mercado por 13<sup>er</sup> año consecutivo [18]. La producción mundial de petróleo ha ido aumentando lentamente pero de una manera sostenida. Cabe destacar que la producción en los países de la OPEP ha ido aumentando al igual que en países como Estados Unidos y Canadá, en los que se han descubierto importantes yacimientos de petróleo no convencional. Indicar que, en los EEUU, tan solo un 2 % del petróleo extraído en el año 2015 se dirigió hacia la industria petroquímica mientras que el 93 % se utilizó para la obtención de energía [18]. En Europa la tendencia es muy similar con un gran predominio del uso energético del petróleo. De una manera parecida al petróleo, el uso no energético del gas natural y el carbón también supone un porcentaje muy pequeño del global.

### 1.1.3.2. Biomasa como fuente de materias primas

Las energías renovables suponen el 9 % de la energía mundial consumida en 2012 (Figura 1.1-A) [18], siendo la biomasa una de las energías renovables que presentan un mayor crecimiento en los últimos años. Además de como fuente de energía la biomasa y sus derivados pueden utilizarse como materias primas para su transformación en productos de interés. Pero, ¿qué es la biomasa? Por *biomasa*, entendemos cualquier materia que procede de los seres vivos (cultivos, algas, madera, residuos agrícolas, etc.). La biomasa se produce a partir del CO<sub>2</sub> y agua, que mediante la fotosíntesis se transforman en cadenas más largas (como la celulosa, hemicelulosa y lignina).

La biomasa puede valorizarse mediante diferentes estrategias [16,17,19], destacando principalmente tres de ellas: i) gasificación de la biomasa, en presencia de bajas concentraciones de oxígeno, para dar lugar al gas de síntesis o bien para degradarse (mediante pirolisis), en ausencia de oxígeno, formando mezclas de pequeñas moléculas, que pueden ser utilizadas para producir una serie de compuestos químicos.; ii) transformación selectiva de monómeros de la lignina, mediante un tratamiento termoquímico, para la formación de compuestos aromáticos sencillos (tales como el fenol, benceno, tolueno y xileno, que se pueden emplear como materia prima en la industria petroquímica o incluso como componentes de carburantes de automoción); y iii) transformación directa de la biomasa en productos químicos de alto valor, preferiblemente en procesos de una etapa que requieran catalizadores altamente selectivos. Actualmente esta estrategia parece ser la más adecuada para la producción de productos de química fina con un alto grado de funcionalidad [19].

Recientemente, se ha propuesto un diagrama detallado de flujo de una biorefinería, en la que se emplearía biomasa lignocelulósica (que da lugar a combustibles de segunda generación) y azúcares y aceites (precursores de combustibles de primera generación) como materias primas [17]. En los combustibles de primera generación (biodiesel, bioetanol y biogás), la explotación comercial está muy desarrollada. Aunque los combustibles de primera generación todavía resultan algo más caros que los convencionales a partir de petróleo [13,17].

La biomasa ocupa actualmente, a nivel mundial, la primera posición como fuente de energía renovable en todo el mundo. Sin embargo, existen todavía muchos retos relativos a la competencia entre la gestión de los recursos naturales locales (por ejemplo, el agua, suelo, la biodiversidad, terrenos agrícolas y propiedades privadas forestales) que hay que afrontar para un mejor aprovechamiento. Las nuevas tecnologías deben de estructurarse de manera que estos recursos se desarrollen de manera sostenible [1].

El metanol, que en la actualidad se obtiene en su mayor parte a partir de gas natural, puede obtenerse por distintas vías a partir de la biomasa. Como se verá más adelante, la ruta más prometedora para la síntesis de metanol a partir de la biomasa presenta dos etapas [16,17]: i) la gasificación de la biomasa y ii) la hidrogenación de CO.

## **1.2. METANOL: OBTENCIÓN, USOS Y TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA**

El metanol (CH<sub>3</sub>OH), también conocido como alcohol de madera, es el alcohol más sencillo formado por un solo átomo de carbono y un grupo OH, siendo por lo tanto un disolvente volátil. A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero (de baja densidad), incoloro, higroscópico y completamente miscible en agua. Indicar que es altamente inflamable y tóxico.

### **1.2.1. PRODUCCIÓN Y MERCADO DEL METANOL**

La mayor parte del metanol se produce a partir de gas natural en grandes plantas integradas de fabricación de productos químicos ubicadas en regiones donde los hidrocarburos son abundantes, como el Golfo Pérsico, el Caribe, Sudamérica, África y Rusia. A diferencia de lo que ocurre en la mayoría de países, en China una parte importante del metanol se produce a partir de carbón. Aunque el metanol se consume en todo el mundo, los usuarios más importantes se encuentran en las regiones con alto desarrollo industrial, como por ejemplo Europa Occidental, Norteamérica y Asia (Japón, China, Taiwán y Corea del Sur). Debido a la distancia geográfica entre los centros de

fabricación más importantes y los usuarios principales, hasta el 80 % de la producción anual mundial de metanol se transporta entre continentes por medio de embarques transoceánicos.

La industria de metanol produjo 34 millones de toneladas en 2004 [20] y 40 millones de toneladas en 2007 [20]. En 2010 creció cerca de un 13 % con respecto al 2009, produciéndose aproximadamente unos 45 millones de toneladas, mientras que en 2012 el consumo mundial fue de 58.6 millones de toneladas. La demanda total mundial de metanol se prevé que crezca a una tasa promedio anual del 10 % de 2015 a 2020, esperándose un menor crecimiento en los países más industrializados (en los que los mercados están más estabilizados).

Los productores de metanol generalmente están ubicados en regiones del mundo que producen gas natural, áreas que extraen grandes cantidades de carbón, o en países industrializados que pueden tener acceso a gas natural en grandes cantidades a costes de transporte relativamente bajos. Las reservas de gas natural están aumentando como consecuencia de las nuevas tecnologías de perforación y fractura hidráulica, lo que permite el aprovechamiento de reservas que hace tan sólo una o dos décadas no era posible extraer de una manera rentable. Esto ha dado lugar a la construcción de muchas plantas de transformación de gas natural sobre todo en Oriente Medio y en África.

El consumo de metanol ha caído en comparación con las cifras previas a la crisis económica, sobre todo en los países desarrollados. Estados Unidos, un gran productor de metanol, exporta aproximadamente el 33 % del metanol que produce, mientras que en Europa Occidental, otro gran productor a pesar de no contar apenas con reservas de gas natural, exporta la mayor parte de su producción (más del 70 %). En 2007, China se convirtió en el mayor productor y consumidor de metanol en el mundo, con una demanda promedio anual de cerca de 10 millones de toneladas. Sorprendentemente, China apenas se vio afectada por la crisis económica en los primeros años a diferencia de Estados Unidos y Europa. Esto parece marcar un punto de inflexión en la oferta y la demanda globales con China dominando el mercado de productos químicos.

Uno de los aspectos más positivos del aprovechamiento del metanol como materia prima para obtener diferentes productos es su bajo precio. Así, el precio internacional del metanol es de 310 dólares/tonelada, lo que equivale a un precio de 50 dólares/barril de metanol [20]. Estos precios son muy bajos teniendo en cuenta que, a principios de mayo de 2017, el precio de petróleo crudo se situaba en tan solo 51 dólares/barril [21].

El rápido crecimiento económico en China ha obligado a redefinir el mapa de demanda mundial de metanol, especialmente en el contexto de reducción del uso de MTBE en los EEUU. En los países asiáticos aumentaron sus demandas de formaldehído y ácido acético, lo que supuso un fuerte incremento en la demanda de metanol. En los últimos años, los altos precios de la energía han impulsado un fuerte crecimiento en demanda de metanol en aplicaciones de energía, como las mezclas de gasolina y de DME en China (debido al fácil almacenamiento y transporte).

En cuanto al mercado español, principalmente por importación, éste se situó durante el periodo de 2009 a 2011, en décimo quinto lugar tanto en importación como en exportación de metanol [18,20], siendo China el principal importador de metanol.

La tecnología de los procesos de producción de metanol probablemente continuará evolucionando a medida que cambien las materias primas, mejoren los catalizadores que trabajan a baja temperatura o cambien las aplicaciones y la demanda de metanol en el mercado. En un futuro próximo se esperan mejoras tecnológicas tanto en la eficiencia de los catalizadores como en la tolerancia de los catalizadores a impurezas en la materia prima. El desarrollo de mejores catalizadores podría favorecer cambios en materias primas que puedan usarse para producir metanol y así reducirse las necesidades de energía del proceso de fabricación [22a,22b]. Y, ya se está considerando el incremento del empleo de la biomasa como materia prima [22c,22d]. En ese sentido, se ha estimado que la producción de metanol en las plantas de Europa tienen un coste de 500-600 €/T<sub>metanol</sub> a partir del gas natural, mientras que la producción de metanol a partir de biomasa se estima que será de 300-400 €/T<sub>metanol</sub> [22d].

## 1.2.2. OBTENCIÓN DE METANOL A NIVEL INDUSTRIAL

La mayor parte del metanol producido actualmente proviene de un proceso en dos etapas a partir del gas natural. La cantidad creciente de reservas de gas natural ya sean convencionales (bolsas de gas junto con petróleo o sin petróleo) o no convencionales (como por ejemplo el “*shale gas*” o las reservas de hidrato de metano) hace prever que la obtención en el futuro de metanol continúe basándose en gas natural [23-29]. De hecho se estima que hay reservas probadas para más de 50 años. El gas natural aunque su transformación da lugar a importantes productos químicos, como el mismo metanol, el ácido nítrico y el amoníaco, se emplea principalmente como una fuente energética (en plantas de generación eléctrica o como fuente de calefacción, sobre todo).

En la obtención actual de metanol, en una primera etapa el gas natural purificado, formado mayoritariamente por metano, reacciona con vapor de agua para dar gas de síntesis (mezcla compuesta principalmente por CO e H<sub>2</sub> con una composición variable). Esta primera etapa, denominada reformado con vapor (*steam reforming*), se lleva a cabo a baja presión y temperaturas relativamente altas (en torno a 650 °C) empleando catalizadores basados en níquel.

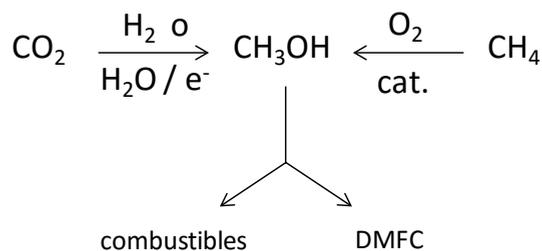
En un segundo proceso el monóxido de carbón y el hidrógeno obtenidos reaccionan para dar metanol. Este proceso trabaja a temperaturas bajas (200-300 °C) y presiones elevadas (por encima de 50 atm) empleando catalizadores basados en óxidos de cobre y cinc. En ocasiones, para compensar el exceso de hidrógeno en el gas de síntesis se suele adicionar dióxido de carbono con el objeto de obtener la relación C/H adecuada para la formación de metanol. Hoy en día, se añade CO<sub>2</sub> hasta un 30 % del carbono total al gas de síntesis [29]. La adición de CO<sub>2</sub> a la alimentación de CO e H<sub>2</sub> mejora significativamente tanto el rendimiento a metanol como el balance energético. El CO<sub>2</sub> se convierte directamente en metanol sin una reducción preliminar a CO. El proceso de reformado con vapor puede complementarse con otro denominado “water gas shift” cuando hay un cierto defecto de hidrógeno en la corriente de salida. En la reacción de WGS el CO obtenido reacciona con vapor de agua para rendir CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. En la actualidad, la obtención de gas de síntesis por reformado con vapor está bien establecida y muchas

empresas como por ejemplo Lurgi, Topsoe y Mitsubishi ofrecen soluciones de tecnología comercial [25]. Originariamente, este proceso, desarrollado por BASF en 1923, requería presiones y temperaturas mucho más altas y se utilizaba como catalizador óxidos mixtos de Cr y Mn [23-29].

Sin embargo, además del reformado con vapor (steam reforming) hay otras posibilidades para la conversión del gas natural [30]: i) reformado seco (dry reforming); ii) reformado térmico; iii) oxidación parcial catalítica; iv) reacción de Boudouard; y v) combustión. Así, la transformación de metano en gas de síntesis también puede producirse mediante procesos como la oxidación parcial catalítica, el reformado seco (con  $\text{CO}_2$ ), el reformado con vapor de agua o el reformado autotérmico.

Una alternativa interesante para la obtención más económica de metanol es la transformación directa de metano a metanol. Esta opción sería mucho más barata que la actualmente empleada, pues tendría lugar en una sola etapa. Los catalizadores más eficientes descritos en la literatura científica en esta reacción tienen como componente principal al óxido de galio. Sin embargo, los rendimientos obtenidos no son lo suficientemente elevados para su implementación industrial.

Otra opción estudiada para la obtención de metanol es la conversión reductora de  $\text{CO}_2$  atmosférico con hidrógeno [29]. Pero, la alta estabilidad del dióxido de carbono requiere condiciones de reacción severas, lo cual facilita la descomposición de metanol, no haciendo posible la consecución de rendimientos elevados. En la [Figura 1.2](#) se detallan estas alternativas para la producción de metanol.



**Figura 1.2.** Producción de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  atmosférico o gas natural ( $\text{CH}_4$ ) y posible uso como combustible directo o en pilas de combustible (DMFC) [28].

El metanol también puede sintetizarse a partir de biomasa mediante un proceso termoquímico (gasificación) que transforma derivados de la biomasa en gas de síntesis, empleando para ello presiones y temperaturas elevadas. El gas de síntesis obtenido suele presentar más impurezas que el producido en el proceso convencional a partir de gas natural, por lo que es necesaria una etapa adicional de purificación. Finalmente, el gas de síntesis se transforma en metanol de una manera análoga al proceso convencional.

En la [Tabla 1.2](#) se muestran los principales productos químicos que se obtienen a partir de gas natural. Se puede observar que el metanol es el cuarto producto con mayor producción obtenido a partir de gas natural. El compuesto de mayor producción es el amoníaco con un volumen de producción que cuadruplica el del metanol. Las olefinas de bajo peso molecular (etileno y propileno) ocupan el segundo y tercer lugar, respectivamente.

**Tabla 1.2.** Principales productos químicos obtenidos a partir del gas natural [1,20].

Productos	Producción (Mt/año)	Cons. de energía (Gj/t)	CO <sub>2</sub> (t/t)	Principal tecnología
Amoníaco	120	29.0	1.6	Gas de síntesis
Etileno	100	15.0	0.65	Pirólisis de etano
Propileno	55	-	0.28	Reformado vapor
Metanol	30	28.0	9.0	Gas de síntesis
Hidrógeno	20	12.6	1	Reformado vapor
Combustible sintético	15	67.0	-	Gas de síntesis

Fuente: IFP Noticias Energías

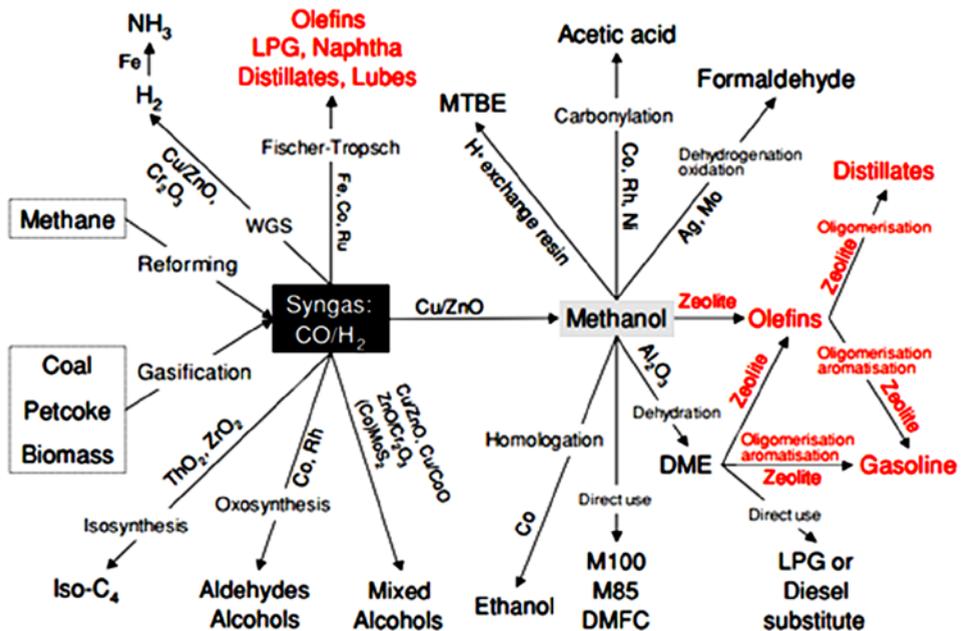
### **1.3. USOS DIRECTOS E INDIRECTOS DEL METANOL**

El metanol (CH<sub>3</sub>OH) tiene un número importante de usos directos. Así, se puede emplear como anticongelante, disolvente, como intermedio para la obtención de otros productos químicos, o como combustible [20-23]. Como combustible, el metanol puede emplearse directamente en los motores de combustión interna (automoción) [31,32], como alimentación directa en las pilas de combustible (como fuente de protones) o para la producción de hidrógeno para dichas pilas [33,34]. En la actualidad, es una de las materias primas primarias en petroquímica. Además, el metanol puede utilizarse para

recuperar energía por medio de procesos térmicos que generan calor para alimentar otras reacciones [20].

El metanol también puede transformarse en otros productos químicos de interés, entre los que se incluyen el formaldehído, metilterbutiléter (MTBE), ácido acético, olefinas, gasolina, dimetiléter (DME), hidrógeno, etanol, dimetoximetano (DMM), formiato de metilo (FM). El formaldehído es el producto con mayor producción a partir de metanol y aproximadamente la tercera parte del metanol se emplea para su producción. El aditivo de las gasolinas MTBE es el segundo destino más importante de metanol, seguido por el ácido acético.

En la [Figura 1.3](#) se muestran distintas rutas para la producción de combustibles a partir de metanol. Dependiendo del tipo de ruta sintética y del catalizador empleado se obtienen los distintos productos de interés.



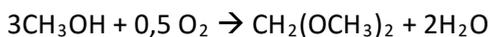
**Figura 1.3.** Rutas para la producción de combustibles de transporte a partir del metanol y el gas de síntesis [35].

De los productos de mayor volumen que se producen a nivel industrial por transformación del metanol, nos centraremos en dos que se obtienen por transformación oxidativa: formaldehído (por oxidación parcial) [10,36] y dimetiléter (DME, por catálisis ácida) [37], aunque el DME también podría obtenerse directamente del gas de síntesis [38,39]. En la transformación oxidativa existen otros co-productos de menor importancia como son el dimetoximetano (DMM), el ácido fórmico (AF) y el formiato de metilo (FM), pero con ciertas aplicaciones industriales [10,36]. Pero, también, debemos señalar uno de los procesos con mayor potencial, el denominado proceso MTO (“methanol to olefins”), en el que el metanol se transforma en olefinas ligeras, tales como el etileno y el propileno [40]. A continuación se hablará brevemente de estos compuestos.

### 1.3.1. COMPUESTOS DERIVADOS DEL METANOL

#### 1.3.1.1. Dimetoximetano ((CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

El dimetoximetano (DMM) presenta un índice de cetano elevado por lo que puede emplearse como aditivo oxigenado para combustible diesel. Además, se utiliza como disolvente en las industrias farmacéuticas y de perfumería, y como reactivo en diferentes síntesis orgánicas. En la obtención de formaldehído concentrado también puede usarse como intermedio [41a]. En el proceso a partir de metanol, tres moléculas del alcohol son necesarias para obtener una molécula de DMM:



A escala industrial, el DMM se produce por un proceso secuencial, en dos etapas consecutivas. Primero tiene lugar la oxidación de metanol a formaldehído empleando catalizadores de molibdato férrico (Mo-Fe-O) o plata (Ag), seguido de una condensación-deshidratación del formaldehído con metanol en presencia de sólidos ácidos [42].

Otra opción para la síntesis de DMM a partir de metanol es por oxidación directa de metanol en una sola etapa. De entre los materiales usados como catalizadores se pueden destacar los basados en Mo [43,44], SbRe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> cristalino [45], Re/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [46], RuO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> [47a], heteropolíácidos [47b], Cu-ZSM-5 [48] y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> [49]. Para

obtener DMM de una manera eficiente se requiere un catalizador bi-funcional con el número adecuado de centros ácidos y redox, cuya fortaleza sea suficiente para conseguir la oxidación selectiva de metanol a DMM [50].

### 1.3.1.2. Formiato de metilo (HCOOCH<sub>3</sub>)

El formiato de metilo (MF) es un importante precursor en la síntesis de otros productos químicos como la formamida, dimetilformamida, ácido fórmico y ácido acético. Actualmente, la producción industrial de formiato de metilo se produce a través de la carbonilación de metanol con monóxido de carbono empleando catalizadores de metóxido de sodio (NaOCH<sub>3</sub>) [15,29]:

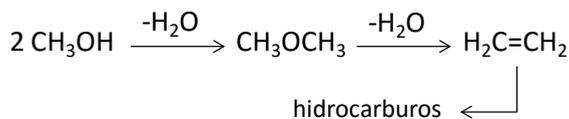


El formiato de metilo puede obtenerse también por desprotonación de formaldehído, empleando para ellos catalizadores con centros básicos [15]. También con catalizadores de RuO<sub>2</sub> soportados sobre SnO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub> se han mostrado eficientes en esta reacción [47a]. También bimetalicos de Au-Pd soportado sobre grafeno [51]. Sin embargo, por el momento, los resultados obtenidos (en términos de conversión de metanol y selectividad) siguen siendo insuficientes para su aplicación práctica.

### 1.3.1.3. Olefinas de bajo peso molecular vía MTO

El etileno y el propileno [52] son las materias primas más importantes en la industria petroquímica. Actualmente la mayor parte de estas olefinas ligeras se obtienen a partir de corrientes provenientes del petróleo y el gas natural mediante dos procesos, el craqueo catalítico (“fluid catalitic cracking”) y, sobre todo, la pirolisis con vapor (“steam cracking”).

Debido a la creciente demanda de estas olefinas, se están buscando nuevos procesos alternativos como, por ejemplo, el proceso MTO en el que metanol se transforma en olefinas ligeras (Figura 1.4) [40]. En el proceso MTO el metanol se deshidrata para rendir dimetiléter y éste a su vez se deshidrata para dar etileno (o propileno).



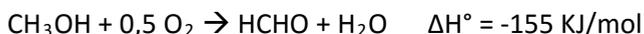
**Figura 1.4.** Conversión de metanol a etileno (o propileno) para la obtención de hidrocarburos y otros productos [40].

La compañía UOP ha desarrollado el proceso industrial para la producción de etileno a partir de metanol empleando zeolitas ácidas como catalizadores [53]. Actualmente existen varias plantas industriales basadas en este proceso, pero se encuentran todavía en fase de desarrollo [52].

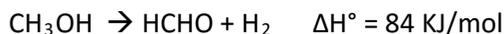
#### 1.3.1.4. Formaldehído

El *formaldehído* ( $\text{HCHO}$ ), molécula reactiva y la primera en la serie de aldehídos alifáticos [36], se encuentra entre los veinte primeros productos químicos producidos a nivel mundial. Su uso principal se centra en la síntesis de resinas tales como la úrea-formaldehído, el fenol-formaldehído y poliacetales. El formaldehído y sus derivados se emplean como adhesivos, revestimientos, resinas plásticas, explosivos, pigmentos colorantes, productos farmacéuticos, plaguicidas, etc. [36,53]. También se pueden encontrar en aplicaciones de la construcción, automoción, sector textil y papelería [15].

En la actualidad, el formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) se produce con un elevado rendimiento [36], empleando catalizadores de hierro-molibdeno,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{SiO}_2$  (obteniéndose un producto más diluido) [36,53-59] o catalizadores de Ag (obteniendo formaldehído de alta pureza) [36,60-63]. El formaldehído puede formarse a partir de metanol tanto por deshidrogenación oxidativa directa, como por deshidrogenación combinada con la oxidación de  $\text{H}_2$ :



**Reacción de deshidrogenación oxidativa directa de metanol a formaldehído**



**Reacción de deshidrogenación combinada con oxidación del  $\text{H}_2$  a agua**

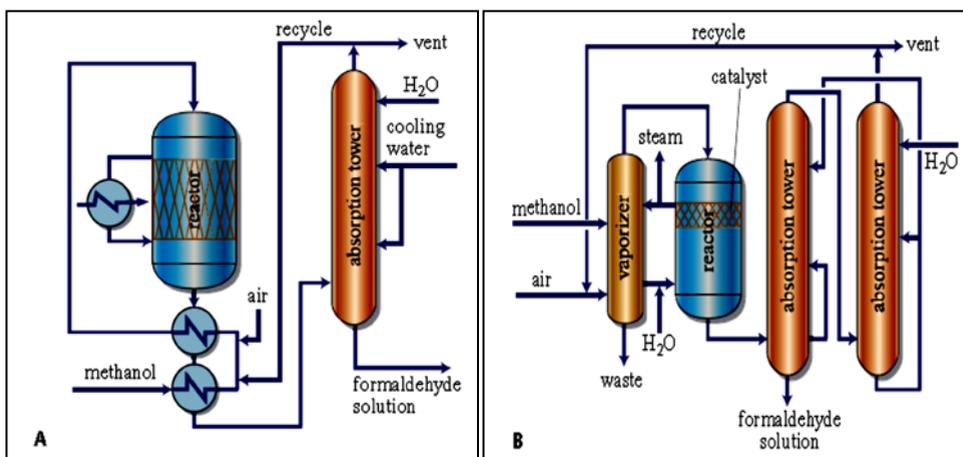
Los dos procesos mostrados arriba difieren en sus condiciones de operación y en el tipo de catalizador. Sin embargo, en ambos casos la velocidad de formación de formaldehído viene determinada por la ruptura del enlace C-H del grupo metoxi del metanol adsorbido en el catalizador [57-61], permitiendo la formación de la forma adsorbida de formaldehído.

En el primer proceso (deshidrogenación oxidativa directa), se emplean bajas concentraciones de metanol en el alimento, con el fin de evitar la formación de mezclas explosivas y controlar la temperatura de la reacción. Indicar que la mayoría de las plantas de reciente construcción emplean catalizadores de hierro-molibdeno (Mo-Fe-O). Estos catalizadores contienen un elevada carga de molibdeno,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + x\text{MoO}_3$ , ya que la presencia de un exceso de  $\text{MoO}_3$  es una condición necesaria para [10,15,36,53,54]: i) la obtención de una selectividad elevada, y ii) mitigar la desactivación del catalizador. En las formulaciones industriales la relación atómica Mo/Fe se encuentra dentro del rango 1.5-3.0. Con el objetivo de mejorar las características físico-químicas y catalíticas del catalizador se suelen adicionar una serie de promotores como por ejemplo óxidos de Co y Cr. En este proceso el catalizador va desactivando con el tiempo, por lo que es necesario aumentar gradualmente la temperatura del reactor a fin de mantener la productividad a un nivel constante. Una vez ya no es posible mantener un rendimiento adecuado el catalizador debe ser sustituido por otro catalizador fresco, lo cual suele ocurrir cada 1 ó 2 años. Este proceso industrial se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas de 300-350 °C. La conversión de metanol suele superar el 95 % y la selectividad a formaldehído se sitúa en torno al 92-95 %, de manera que el rendimiento global de la reacción habitualmente supera el 90 % [53,54]. En la mayoría de las instalaciones industriales se emplean reactores de lecho fijo multitubular. En recientes desarrollos, se ha introducido en la etapa final un post-reactor adiabático.

En el segundo proceso (la reacción de deshidrogenación combinada con combustión parcial de  $\text{H}_2$ ) [36,60-63] se opera con un reactor adiabático con metanol alimentado en exceso con respecto al oxígeno. En este proceso se emplean catalizadores basados en Ag soportados sobre alúmina con una baja área superficial, típicamente de

forma esférica con un diámetro de 1-5 mm. En este proceso combinado suelen obtenerse rendimientos superiores a los alcanzados por deshidrogenación oxidativa directa. Así, selectividades a formaldehído del 98 % y conversiones de metanol que superan el 98 % son los valores habituales [36]. Las temperaturas empleadas suelen ser más elevadas (500-600 °C).

La Figura 1.5 muestra un esquema simplificado de los procesos comerciales para la conversión de metanol a formaldehído empleando Fe-Mo-O (A) y Ag (B) como catalizadores.



**Figura 1.5.** Esquema simplificado del proceso de la síntesis de formaldehído a partir de metanol: (A) Deshidrogenación oxidativa directa con catalizadores basados sobre Fe-Mo-O; (B) Un proceso empleando catalizadores basados sobre Ag soportada [15,54].

Como se verá más adelante, en las últimas dos décadas se ha llevado a cabo un intenso estudio para conocer las propiedades catalíticas de diferentes tipos de catalizadores para esta reacción. Este es el caso de catalizadores basados en óxidos de molibdeno y/o vanadio, máscicos o soportados, pero también, en menor medida, de óxidos de Cr o Mn, o heteropolíácidos [57-61,64-69], en el que la selectividad a formaldehído depende tanto de las condiciones de reacción como de la composición del catalizador.

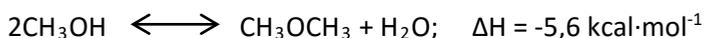
### 1.3.1.5. Dimetiléter (DME)

El dimetiléter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) es el más simple de todos los éteres y aunque es gas a presión atmosférica y temperatura ambiente, se licua fácilmente disminuyendo la temperatura o subiendo la presión. Por ello, su almacenamiento y su distribución son sencillos. Además, debido a su baja corrosividad, toxicidad y potencial cancerígeno y a su elevada densidad energética es actualmente una alternativa muy interesante como sustituto de los combustibles convencionales derivados del petróleo, sobre todo del diesel. De hecho, el DME presenta un elevado número de cetano [70-72] y una baja capacidad de formación de carbonilla “soot”. Actualmente el DME se emplea para la producción de compuestos orgánicos tales como el dimetil sulfato y el acetato de metilo [73-75]. El DME también puede ser utilizado como combustible sustitutivo del propano y butano, ya que presenta propiedades físicas similares al LPG [76-78].

Varios organismos internacionales, están investigando, activamente, el posible uso de DME como combustible. La IEA (Agencia de Energía Internacional) coordina la investigación en la que participan muchas organizaciones, sobre todo empresas fabricantes de automóviles, tales como Volvo, Renault y Peugeot. Así, Volvo ha desarrollado un motor con combustible DME para los autobuses. En Japón, ya se han desarrollado una serie de vehículos de demostración, y existen ya estaciones de servicio a pequeña escala ya construidas [79-83].

Para la producción de DME [37,84-89] el metanol se transforma en DME por la condensación/deshidratación de dos moléculas de metanol (en la que se produce una deshidratación catalítica que requiere catalizadores con carácter ácido).

La reacción de deshidratación de metanol a DME se describe como:



Los catalizadores más eficientes descritos en la literatura científica para esta reacción son sólidos ácidos porosos tales como zeolitas, sílices-alúminas y alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) u óxidos metálicos [84-98]. Los materiales zeolíticos aunque muy activos tienen tendencia a desactivarse rápidamente porque sus centros ácidos fuertes son responsables

de la formación de cantidades significantes de co-productos no deseados como hidrocarburos y depósitos de carbón. Por ello, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con centros ácidos pero no excesivamente fuertes, se ha mostrado como un material de interés para esta reacción.

La conversión de metanol, en los procesos más eficientes, se sitúa en torno al 70-85 % dependiendo de la temperatura y del contenido de agua en el reactor, alcanzando rendimientos a DME que pueden superar el 60 % [99].

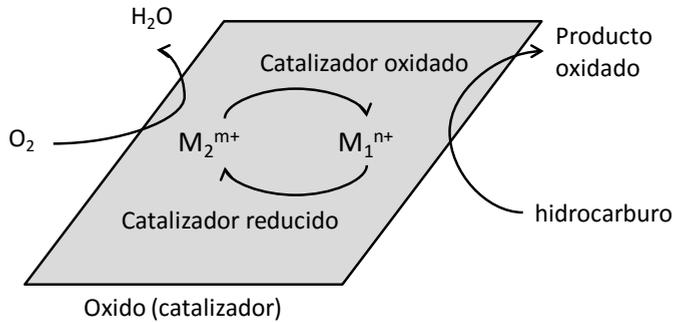
El DME también se puede obtener directamente del gas de síntesis en una única etapa; este proceso conocido como (STD) emplea catalizadores bifuncionales basados en cobre [76]. Los catalizadores eficientes en el proceso STD presentan dos tipos de centros activos, uno para la formación del metanol (fase activa metálica) y el otro para la deshidratación del metanol formado (centros ácidos).

### 1.3.2. MECANISMO EN LA TRANSFORMACIÓN OXIDATIVA DE METANOL

Los catalizadores industriales empleados en procesos de oxidación selectiva son generalmente óxidos multicomponentes. Esto se debe a que los catalizadores deben presentar cierta multifuncionalidad y deben tener diferentes centros que respondan a las diferentes etapas que tienen lugar en una reacción: adsorción, ruptura de enlaces C-H, inserción de O, desorción, etc. En la actualidad, la industria petroquímica emplea procesos de oxidación selectiva tanto en fase gas como en fase líquida, aunque la primera es la más generalizada.

El agente oxidante preferido en estas reacciones es el oxígeno molecular (especialmente si se usa directamente aire). Sin embargo, en la mayoría de las reacciones de oxidación selectiva las especies oxidantes involucradas no son oxígenos adsorbidos sobre el catalizador, sino algún oxígeno estructural del catalizador (oxígeno de red,  $\text{O}^{2-}$ ). Los iones oxígeno  $\text{O}^{2-}$  reaccionan con átomos de hidrógeno procedentes del hidrocarburo con la consiguiente formación de agua y/o se incorporan en la estructura molecular del reactivo, dando lugar a la formación de compuestos parcialmente oxigenados. Mientras, el oxígeno gaseoso interviene en la reoxidación del catalizador reducido. Este mecanismo es

conocido como mecanismo de oxidación-reducción o “mecanismo de Mars-van Krevelen” (Figura 1.6) [15].



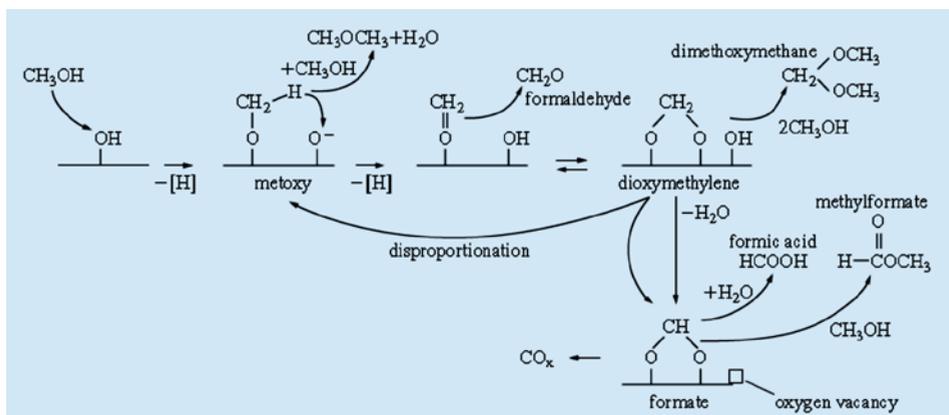
**Figura 1.6.** Mecanismo Mars-van Krevelen de oxidación selectiva de hidrocarburos sobre catalizadores basados en óxidos mixtos metálicos [15].

Un catalizador para ser selectivo, no solamente debe poseer centros para activar el hidrocarburo y para la inserción selectiva del oxígeno al sustrato, sino que además debe ser rápidamente reoxidable. De esta manera se evita que las especies no selectivas de oxígeno que están quimisorbidas permanezcan mucho tiempo sobre la superficie, impidiendo que tengan lugar las reacciones de combustión. Este mecanismo está generalmente aceptado en la oxidación de alquenos sobre óxidos mixtos; en el caso de la oxidación de alcanos también se ha mostrado válido en muchos sistemas catalíticos aunque en otros los resultados no son concluyentes. *Jiru y col.* [100] fueron uno de los pioneros en sugerir un mecanismo redox en la oxidación parcial de metanol, similar al observado para el mecanismo de reacción tipo Mars-van Krevelen descrito en la oxidación de hidrocarburos.

En la Figura 1.7 se muestra el mecanismo de reacción para la oxidación parcial de metanol sobre catalizadores basados en óxidos metálicos. Las especies metoxi son las primeras especies quimisorbidas, por contacto del metanol con el catalizador. La siguiente transformación depende de las condiciones de reacción y de las propiedades del catalizador. Si la concentración de metanol es elevada y la velocidad de oxidación de las especies es baja, tiene lugar una reacción de condensación, que da lugar a la formación de dimetiléter (típico de los óxidos ácidos conteniendo cationes no reducibles, tales como la

alúmina). La oxidación de las especies metoxi (extracción de un átomo de hidrógeno y transferencia de un electrón) da lugar a la formación de formaldehído coordinado, el cual está en equilibrio con las especies dioximetileno. Para ello la reacción requiere un ataque nucleofílico por parte del oxígeno estructural del catalizador.

Si el enlace metal-oxígeno es de tipo covalente, el equilibrio entre el dioximetileno y el formaldehído coordinado se desplaza hacia esta última especie, que a su vez, está en equilibrio con la fase gaseosa del formaldehído. Los óxidos iónicos, en cambio, favorecen la formación de las especies dioximetileno. Esto da lugar, a la formación de las especies metoxi y formiato mediante la desprotonación de *Cannizzaro*; el formiato también se puede formar a través de la deshidrogenación oxidativa directa del dioximetileno [10,15].



**Figura 1.7.** Ejemplo de mecanismo de reacción de la oxidación de metanol sobre catalizadores óxidos [15].

Mediante reacciones con metanol, el dioximetileno se transforma en dimetoximetano, el cual se puede desorber a la fase gaseosa. Las especies formiato pueden también reaccionar con metanol para dar formiato de metilo. La formación de este producto requiere que la velocidad de desorción del formaldehído sea baja y que la velocidad de oxidación/desprotonación sea relativamente alta. Ambas rutas de reacción contribuyen a la formación de las especies formiato. Sus velocidades relativas están influenciadas por el grado del recubrimiento superficial de las especies dioximetileno y de las condiciones de reacción.

### 1.3.3. TRANSFORMACIÓN DE METANOL SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS

La oxidación catalítica selectiva de metanol puede dar lugar a varios productos de reacción dependiendo de la composición y naturaleza de los centros activos del catalizador empleado, temperaturas de reacción, conversiones de metanol y presiones parciales de los reactivos alimentados [101]. Así por ejemplo, cuando se usa un catalizador con propiedades redox (como el molibdato de hierro), el principal producto que se obtiene es el formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) y, en menor medida ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ). Sin embargo, cuando se trata de un catalizador con características ácidas (como la alúmina), el producto principal es el dimetiléter ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ). Otros productos como el formiato de metilo ( $\text{HCOOCH}_3$ ), dimetoximetano ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) $_2\text{CH}_2$  y óxidos de carbono, se forman como productos secundarios derivados durante la oxidación de metanol, en el que formaldehído es un intermedio de reacción. Sin embargo, la formación de ácido fórmico raramente es observada [102,103], quizás debido a su baja estabilidad. Sin embargo, el ácido fórmico se considera un intermedio en la formación del formiato de metilo o de óxidos de carbono, dependiendo de las características del catalizador. Por otro lado, no se observa la formación de hidrógeno cuando se emplea oxígeno o aire como oxidantes, pero sí se detecta la formación de agua en las reacciones de deshidratación o de oxidación. En la [Figura 1.8](#) se describen las diferentes rutas que pueden desarrollarse durante la transformación catalítica del metanol en fase gaseosa.

Estas reacciones pueden conducirse por dos rutas principales: i) *Reacciones de oxidación*, las cuales necesitan aporte de oxígeno molecular o el suministrado por el propio catalizador, formándose agua como subproducto; y ii) *Reacciones de deshidratación*, las cuales no necesitan aporte de oxígeno y generan también agua como subproducto.

Como se detalla en la [Figura 1.8](#), la ruta por catálisis redox conduce a una secuencia de productos oxidados, como son el formaldehído, el ácido fórmico y los óxidos de carbono. En cambio, la ruta por catálisis ácida, produce dimetiléter directamente a partir de metanol. Dimetoximetano se produce por catálisis ácida por descomposición del

formaldehído mientras que el formiato de metilo se obtiene por descomposición de ácido fórmico por acción de centros ácidos del catalizador [105].

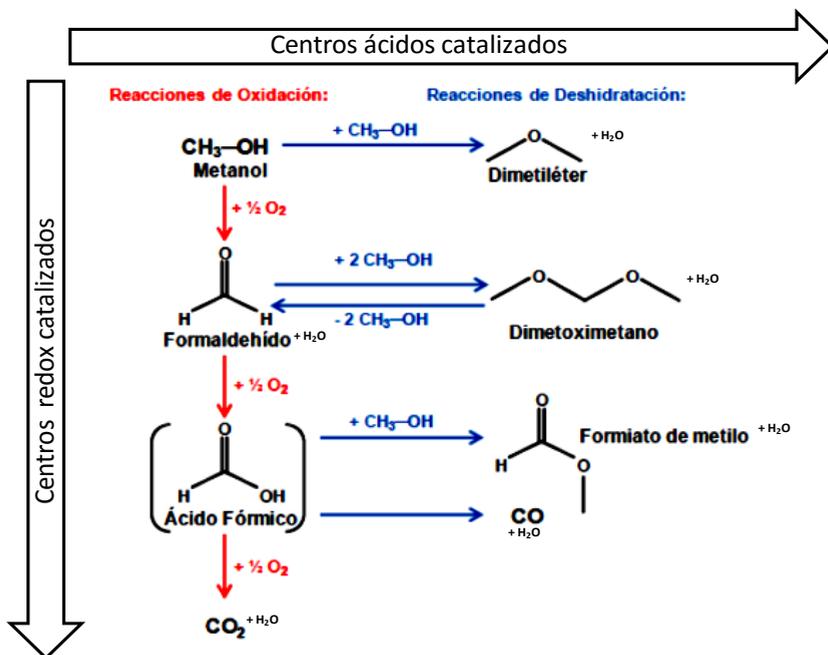
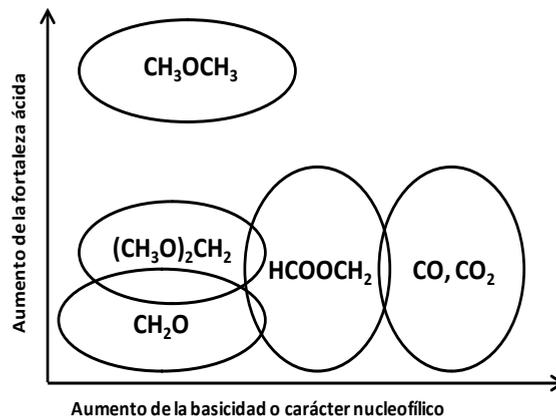


Figura 1.8. Rutas sintéticas de oxidación parcial de metanol y deshidratación [67,101,104].

La obtención de un producto u otro dependerá a su vez de las características redox y/o ácidas de los centros activos del catalizador (adsorción disociativa del “grupo metoxi” del metanol sobre un punto dual ácido-base formado por un catión accesible del catalizador y un ión oxígeno superficial). Así, cada ruta dependerá de la propiedades específicas del catalizador: i) la acidez (Lewis o Brönsted), ii) características redox, iii) diferente configuración y concentración de los átomos superficiales del catalizador (sensibilidad de la estructura) [101].

La formación de los diferentes productos, puede resumirse en un diagrama de fuerza ácida y básica, tal y como se muestra en la Figura 1.9 [101]. Tres zonas principales pueden distinguirse: i) zona que corresponde aproximadamente a la formación de dimetiléter (elevado carácter ácido), ii) zona de formación de óxidos de carbono (elevado carácter básico) y iii) zona de formación de productos de oxidación moderados (carácter ácido-base bifuncional).

Si en la superficie del catalizador están presentes centros ácidos fuertes y centros básicos muy débiles, se formará solamente la especie dimetiléter [106-108], mientras que la formación selectiva de *formaldehído* requerirá de centros básicos y centros ácidos débiles que limiten la abstracción de H, previniendo también la adsorción fuerte de formaldehído [101]. Si ambos centros ácidos y básicos son más fuertes que aquellos necesarios para la formación de dimetoximetano, entonces las especies dioximetilenos se oxidarán para formar especies formiato, las cuales rápidamente reaccionan con metanol para formar formiato de metilo o productos de combustión (óxidos de carbono) [102,109-111]. Un aumento en la conversión de metanol, favorecerá las reacciones consecutivas predominando la formación de óxidos de carbono, los cuales son los productos más favorecidos termodinámicamente.



**Figura 1.9.** Representación esquemática de los principales productos de reacción como función del carácter ácido-básico de los centros activos del catalizador [101].

En la [Tabla 1.3](#) se recogen datos termodinámicos de los productos de reacción en la oxidación de metanol. La velocidad de reacción en conjunto puede suministrar interesante información sobre la superficie catalítica en relación con la naturaleza y concentración de centros activos.

**Tabla 1.3.** Datos termodinámicos de los productos implicados en la oxidación de metanol en fase gaseosa [112].

Compuesto	$\Delta H_f^\circ$ (298 K) (kJ/mol)	$S_f^\circ$ (298 K) (J/(K·mol))
CH <sub>3</sub> OH	-201.2	237.7
CH <sub>2</sub> O	-115.9	218.7
HCOOH	-362.8	251.0
HCOOCH <sub>3</sub>	-338.9 <sup>a</sup>	292.7 <sup>a</sup>
(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-384.4 <sup>b</sup>	335.7 <sup>a</sup>
CO	-110.5	197.9
CO <sub>2</sub>	-393.5	213.6
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-185.4	266.6
H <sub>2</sub> O	-241.8	188.7
O <sub>2</sub>	0	205.0

<sup>a</sup> de Ref. [113]; <sup>b</sup> de Ref [114].

Por otra parte, en la [Tabla 1.4](#) se muestra, de forma comparativa, diferentes sistemas catalíticos propuestos para la transformación de metanol. Se puede observar que el metanol puede transformarse en diferentes productos de reacción en función de la naturaleza del catalizador y/o de las condiciones de reacción.

De entre todos los sistemas catalíticos, destacan aquellos con V y/o Mo, másicos-sin soporte y soportados (para oxidación parcial) y aquellos con W, no soportados y soportados (para reacciones de catálisis ácida). En el caso de los catalizadores soportados, la concentración del metal va a tener un papel importante, puesto que de ello dependerá tanto el tipo de especies metálicas (incluido el óxido metálico) como la superficie de soporte libre de metal. Las características acido-base del soporte también influyen de una manera importante en la naturaleza de las especies de óxidos metálicos que se forman sobre el soporte.

**Tabla 1.4.** Principales productos de reacción en la transformación catalítica de metanol sobre varios catalizadores óxidos metálicos.

Catalizador	Productos principales	Ref.
Fe-Mo-O	CH <sub>2</sub> O	[53-59]
Ag	CH <sub>2</sub> O	[60-62,144]
MoO <sub>3</sub> (ortorrómbico)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[68,121,157]
MoO <sub>3</sub> (monocristal)	CH <sub>2</sub> O ([010]); (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ([100]); CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> ([001+101])	[122,123]
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O y HCOOCH <sub>3</sub>	[124,135,151]
MoOx/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CO	[124,125]
MoOx/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	[124,64]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (monocristal)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (cara [001])	[131]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Conversión baja, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ; Conversión media (50%), CH <sub>2</sub> O; Conversión alta, HCOOCH <sub>3</sub>	[66,67]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /soportado (ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ) MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , HCOOCH <sub>3</sub>	[153] [145] [151]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[142]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O,	[115]
VOx/zeolita	CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[118,119,133]
VOx/mesoporoso	CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[120,134]
VOx/TiO <sub>2</sub> (anatasa o rutilo)	CH <sub>2</sub> O, HCOOCH <sub>3</sub> o (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[132]
VOx/TiO <sub>2</sub>	HCOOCH <sub>3</sub> (baja temperatura)	[50,66,127-130]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , HCOOCH <sub>3</sub>	[143]
Mo-V-O	Baja conversión, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ; Conversión alta, CH <sub>2</sub> O	[68]
Mo <sub>0.65</sub> V <sub>0.25</sub> W <sub>0.10</sub> O <sub>x</sub> (Mo <sub>0.63</sub> V <sub>0.23</sub> W <sub>0.09</sub> Fe <sub>0.06</sub> O <sub>x</sub> )	CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> o HCOOCH <sub>3</sub>	[146]
Sn-Mo-O	HCOOCH <sub>3</sub>	[126]
VPO-X (X= Al, W)	CH <sub>2</sub> O	[116]
MoPO-X		[117]
MnVO <sub>x</sub>	CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[155]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Conversión baja (CH <sub>2</sub> O); Conversión alta (CO <sub>2</sub> )	[67]
Au/ZnO y Au/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O, HCOOCH <sub>3</sub> , (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	[154]

Tabla 1.4. (cont.)

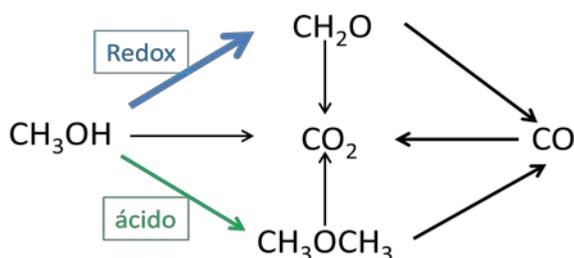
Catalizador	Productos principales	Ref.
SiO <sub>2</sub> (oxidación)	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , CO	[63,140,141]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (oxidación)	CO	[141]
CeO <sub>2</sub>	CO, CO <sub>2</sub>	[125]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[79,84,85]
Zeolitas, resinas de intercambio	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[82,87,92,94-96,148]
H <sub>4</sub> PWO <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (máscico o soportado)	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[80,81]
H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (soportado o no soportado)	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[136,137]
H <sub>3+n</sub> PV <sub>n</sub> Mo <sub>12-n</sub> O <sub>40</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> O	[81,138,139]
H <sub>4</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[150]
K <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>18-x</sub> O <sub>62</sub> , K <sub>7</sub> P <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> VW <sub>12</sub> O <sub>62</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> O	[180]
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[147]
WO <sub>3</sub> /soportado (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> )	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> O)	[139a,149,152,178,179]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /soportado	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[91,93,169,175]
Pd/carb-Osil	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[85]
Al <sub>62,2</sub> Cu <sub>25,3</sub> Fe <sub>12,5</sub> (aleación)	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[152]

CH<sub>2</sub>O: Formaldehído; CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>: Dimetileter; HCOOCH<sub>3</sub>: Formiato de metilo; (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>: Dimetoximetano;  
CO: Monóxido de carbono; CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono.

### 1.3.4. OXIDACIÓN DE METANOL COMO REACCIÓN DE CARACTERIZACIÓN

En la presente tesis, se empleará la reacción de transformación de metanol también como una técnica de caracterización para el estudio de catalizadores basados en bronce de wolframio. Se trata por tanto, de emplear la reacción de transformación aeróbica o anaeróbica de metanol como una técnica de caracterización, *in-situ* (es decir en condiciones de reacción), para determinar la concentración de centros ácidos y/o redox de catalizadores.

En efecto, la oxidación catalítica de metanol a baja temperatura puede dar una información importante para conocer las propiedades superficiales de los catalizadores, en especial aquellos basados en óxidos metálicos. Esto significa que esta reacción, es sensible a la naturaleza de la superficie catalítica y con ello se podrá realizar una comparación significativa entre los distintos catalizadores [101]. Así, dependiendo de los productos de reacción obtenidos (sobre todo a baja conversión) se podrá dilucidar la naturaleza de los diferentes centros activos. En la [Figura 1.10](#) se muestran las principales rutas de reacción en la transformación de metanol, considerando la presencia de centros ácidos y centros con propiedades redox.



**Figura 1.10.** Rutas principales independientes en la transformación de metanol en presencia de oxígeno [156].

Generalmente, la situación ideal para un catalizador (si se busca una selectividad alta) se obtiene cuando se optimiza una de las rutas de reacción. Pero, en los casos, reales, la distribución de productos vendrá determinada por las propiedades ácidas (Lewis o Brönsted) y/o redox, y, en algunos casos por la distribución de los átomos en una cara del

crystal (sensibilidad a la estructura) [156]. Por eso, la reacción se debe llevar a cabo a temperaturas donde la presencia de los productos principales, en especial formaldehído (catálisis redox) y dimetiléter (catálisis ácida) hagan acto de presencia [101].

Los estudios llevados a cabo por *Farneth y col.* [157-159] sobre un catalizador de  $\text{MoO}_3$  y por *Sleght y col.* [160] sobre un catalizador  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , fueron los primeros en sugerir la quimisorción cuantitativa del metanol como método viable para determinar la densidad de centros activos en la superficie de óxidos metálicos. Estos grupos de investigación estudiaron la quimisorción de metanol a temperatura ambiente y la desorción a temperatura programada (TPD) con el fin de elucidar el mecanismo de oxidación de metanol, naturaleza de los intermedios en la superficie catalítica, el número de centros activos superficiales y los máximos de temperaturas de desorción en los que aparecen los productos de reacción [160].

*Wachs y col.* [161-167] demostraron que el metanol se quimisorbe en la superficie del catalizador formando una monocapa estable de especies metoxi superficiales sobre una serie de catalizadores basados en óxidos metálicos. Esto permite determinar cuantitativamente tanto la cantidad de especies metoxi ( $\text{MeO}^-$ ) superficiales como la densidad de centros activos en la reacción de oxidación de metanol. Además de metanol, se realizaron investigaciones usando otras moléculas (etanol, 2-propanol y tert-butil alcohol) [161], encontrándose conclusiones similares. Una de las razones por las que el metanol se considera como una molécula prueba o sonda muy buena, es su alta reactividad y su reproducibilidad [161]. El método de quimisorción de metanol también puede utilizarse para obtener las temperaturas de descomposición de las especies metoxi superficiales mediante experimentos de desorción a temperatura programada (TPD). La temperatura de descomposición de las especies metoxi en superficie es un parámetro importante en la cinética de reacción, demostrando que esta etapa de reacción en la superficie del catalizador, es el paso limitante de la velocidad durante la oxidación parcial de metanol [168].

Por tanto, la oxidación de metanol es muy sensible a la naturaleza de los centros activos catalíticos [101]. La distribución de productos en la oxidación de metanol a bajas

conversiones refleja la naturaleza de los centros activos superficiales, desde los centros redox para la deshidrogenación oxidativa de metanol a formaldehído, hasta los centros ácidos tipo Brønsted y Lewis, que conducen a la deshidratación ácida del metanol a dimetiléter, y los centros básicos para producir CO<sub>x</sub>. Por lo que se puede considerar la molécula de metanol como una molécula sonda de interés, que puede proporcionar información fundamental sobre el número de centros activos en la superficie y conocer su naturaleza [161].

Por otra parte, las propiedades ácido-base/redox de la superficie de catalizadores también se pueden estimar a través de experimentos de FT-IR de metanol adsorbido [50, 101, 128, 169-170].

Estos resultados nos aportan información sobre los diferentes caminos de reacción que se pueden dar en función de los productos de reacción obtenidos, por lo que esta técnica es importante cualitativa y cuantitativamente para determinar las propiedades ácidas y/o redox de los materiales objeto de estudio [170].

### **1.3.5. OXIDACIÓN DE METANOL EMPLEANDO CATALIZADORES BASADOS EN WOLFRAMIO**

Como hemos visto anteriormente, la transformación selectiva de metanol mediante catalizadores ácidos se puede llevar a cabo sobre un número importante de catalizadores, no sólo de tipo zeolítico, sino también heteropolíácidos y óxidos metálicos (Nb, W, etc.), de los cuales aquellos con wolframio (máscicos y/o soportados) han merecido también la atención en los últimos años (Tabla 1.4).

#### **1.3.5.1. Catalizadores de óxido de wolframio soportados**

Los catalizadores basados en óxido de wolframio soportado han sido en los últimos años de gran interés en procesos de catálisis heterogénea y se emplean en un gran número de reacciones de interés industrial, tales como, la metátesis de 1-buteno [170,171], isomerización de alcanos ligeros [172,173], deshidratación de isopropanol y propanol [174,175] y la oxidación selectiva de ciclopenteno [176]. En todas estas

reacciones, las propiedades ácidas de los óxidos de wolframio soportados, juegan un papel importante en el comportamiento catalítico, por lo que la transformación selectiva de una reacción determinada puede ser también una técnica de evaluación en la posible estimación de las propiedades catalíticas/ácidas para otras reacciones de interés industrial.

*Wachs y col.* [177] estudiaron el efecto del contenido de wolframio en la oxidación de metanol, empleando catalizadores de  $\text{WO}_3$  soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . De acuerdo con sus resultados, el comportamiento catalítico dependía tanto de las especies de wolframio superficiales como del soporte empleado. Además, dependiendo del soporte, el catalizador óptimo poseía una mayor o menor dispersión de wolframio. Así, en los catalizadores más activos del sistema catalítico  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el wolframio se encontraba muy disperso sobre el soporte, mientras que en el resto de catalizadores estudiados (óxidos de wolframio soportados sobre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ), los catalizadores óptimos no presentaban especies  $\text{WO}_x$  dispersas (observadas en catalizadores  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sino la presencia de cristales de  $\text{WO}_3$ . Estas tendencias de reactividad reflejan la influencia de la electronegatividad catiónica del soporte sobre el carácter ácido del catalizador [177], de manera que a medida que aumenta la electronegatividad catiónica del soporte ( $\text{Al} > \text{Nb} \sim \text{Ti} > \text{Zr}$ ), la densidad electrónica de los enlaces W-O-soporte disminuye y, por tanto, la fortaleza ácida del centro activo aumenta [178].

Otros autores han estudiado, comparativamente, catalizadores de óxido de wolframio soportado sobre diferentes óxido metálicos,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  [179]. En estos catalizadores el wolframio se encontraba como especie dispersa,  $\text{WO}_x$ , en los que no se observan cristales de  $\text{WO}_3$ . Se observó que los centros ácidos predominaban en la superficie de los catalizadores  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_x/\text{TiO}_2$  y  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ , siendo todos ellos eficientes en la producción de dimetiléter (y de forma minoritaria de formaldehído). Mientras que, formaldehído sólo se detectó de forma mayoritaria con los catalizadores  $\text{WO}_x/\text{CeO}_2$ . Indicar que la actividad catalítica de los catalizadores con wolframio fue mucho más elevada que la de los soportes puros (sin wolframio). Además,

la producción de DME, determinada como TOF (turnover frequency number), siguió la tendencia:  $WO_x/Al_2O_3 > WO_x/TiO_2 > WO_x/Nb_2O_5 > WO_x/ZrO_2$ .

Más recientemente, *Ojeda y col.* [147] han estudiado catalizadores de  $WO_3/TiO_2$  preparados por el método de impregnación húmeda, modificando la carga de wolframio sobre el soporte. Estos autores mostraron que tanto la naturaleza de las especies de  $WO_x$  como las características ácidas estaban determinadas por la densidad superficial de las especies de wolframio. Además, observaron que estos materiales son activos y selectivos para la deshidratación de metanol a dimetiléter; y que conforme aumenta la densidad superficial del W, los centros ácidos tipo Lewis y Brønsted formados, son cada vez más fuertes. Por tanto, la velocidad de deshidratación aumenta con la fortaleza de los centros ácidos, con una relación entre el rendimiento a dimetiléter (vía deshidratación de metanol) y las propiedades ácidas del catalizador. Indicar que en estos materiales de  $WO_x$  soportados, la presencia de agua no tiene un impacto negativo sobre el rendimiento catalítico y por tanto, parecen buenos candidatos para desarrollar reacciones de deshidratación de metanol [147].

### 1.3.5.2. Heteropoliácidos con wolframio

Los heteropoliácidos, con Mo y/o W, especialmente con estructura Keggin, se han estudiado en los últimos años como catalizadores para la obtención de DME a partir de metanol [80,136-139,150], mientras que en aquellos que además se incorporó vanadio, se observó la formación de DME y formaldehído sugiriendo una competencia entre ambas reacciones, ácida y redox [138,139].

*Dogu y col.* [80] han mostrado que al soportar el ácido fosfotúngstico con estructura Keggin, sobre un material mesoporoso del tipo de la MCM-41, se aumenta la actividad específica del heteropoliácido másico. Pero también, se ha observado que es posible emplear materiales híbridos orgánicos e inorgánicos para esta reacción [81]. Así, el empleo de metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolium (Bmim) con heteropoliácidos con estructura Keggin, ácido fosfomolibdico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) y ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) [81], generan catalizadores con eficiencias interesantes para la formación de DME a partir de metanol.

Más recientemente, *Rabia y col.* [180] estudiaron la oxidación de metanol empleando como catalizadores polioxometalatos con estructura Dawson ( $K_6P_2Mo_xW_{18-x}O_{62}$ ,  $\alpha 1$ - y  $\alpha 2$ - $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$ ). Los catalizadores usados resultaron ser activos en esta reacción, con una distribución de productos que dependía principalmente de la composición del polianión y de la simetría de la estructura. El polioxometalato sin molibdeno resultó ser muy selectivo a DME, mientras que los catalizadores que contenían molibdeno obtuvieron rendimientos a formaldehído y a formiato de metilo relativamente altos. Este estudio mostró que la composición y las posiciones relativas de los átomos de W, Mo y V en la estructura del polianión tipo Dawson, dirigen las diferentes propiedades redox y ácidas que controlan la orientación selectiva de los productos formados por deshidratación y/o oxidación. Por lo tanto, las estructuras tipo Dawson demostraron ser unas estructuras de diseño adecuadas para dirigir la oxidación selectiva de metanol hacia los productos deseados, mediante la elección de los elementos que constituyen el heteropolianión [180].

### 1.3.5.3. Catalizadores de wolframio con estructura de bronce

Recientemente se han estudiado una serie de materiales W-V-O y W-V-Nb-O, con estructura tipo bronce de wolframio hexagonal (HTB), para la deshidratación oxidativa de glicerol a ácido acrílico en una etapa [181]. Los resultados obtenidos sugieren una dependencia de los productos obtenidos con la composición del catalizador y la reactividad, es decir con la concentración de centros redox y centros ácidos, lo que va a ser clave para optimizar las reacciones consecutivas.

En efecto, la obtención final del producto deseado a partir de glicerol (ácido acrílico) está determinado por ambas reacciones, si bien la reactividad del intermedio de reacción (acroleína) es muy rápida. Sin embargo, en una reacción como la transformación de metanol, en la que la reacción ácida y la reacción redox transcurren de forma paralela, es más fácil estudiar las características (en términos de concentración y de reactividad) de ambos tipos de centros activos en los sólidos.

### 1.3.6. CONSIDERACIONES GENERALES EN LA OXIDACIÓN DE METANOL SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS

Una manera de estimar la posible reactividad de un óxido metálico en reacciones de oxidación de hidrocarburos es la longitud de los enlaces doble Metal-Oxígeno (Me=O) y/o del calor de formación de los óxidos metálicos [182,183], de tal manera que cuanto mayor es el calor de formación, menos activos para la oxidación de hidrocarburos parecen ser los óxidos metálicos [182,183]. En este sentido, *Moro-oka y col.* observaron que las velocidades de reacción para la reacción de oxidación de varios hidrocarburos sobre óxidos metálicos ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CO}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ) estaban inversamente relacionadas con su calor de formación. De forma análoga, *Sachtler y de Boer* correlacionaron la actividad catalítica de una serie de catalizadores basados en óxidos metálicos con su reducibilidad [184]. Así, una elevada reducibilidad se correspondería con una baja energía de activación para la reducción, y una baja energía del enlace metal-oxígeno. De hecho, si la eliminación de un oxígeno de la red de un óxido metálico se realiza con facilidad, las conversiones obtenidas son elevadas.

Sin embargo, *Briand y col.* [185] no observaron una correlación entre la actividad catalítica y la fortaleza del enlace metal-oxígeno del catalizador, cuando consideraron la oxidación de metanol a formaldehído. En este estudio se demostró que la etapa limitante en la oxidación parcial de metanol no es la ruptura del enlace metal-oxígeno. De una manera similar, *Badlani y col.* [161] tampoco encontraron una correlación entre la actividad catalítica para la oxidación parcial de metanol y el calor de formación del óxido. Sin embargo, sí que se pudo correlacionar, de manera inversa (aunque con mucha dispersión) el  $\text{TOF}_{\text{redox}}$  con el calor de formación del óxido metálico. De acuerdo con estos dos últimos trabajos, la etapa limitante en la oxidación de metanol es la ruptura del enlace C-H, pero esto no conlleva la ruptura de los enlaces M-O del catalizador [186a]. Por tanto, de los resultados publicados por el grupo del *Prof. Wachs* [186b] se desprende que la falta de correlaciones entre la constante de velocidad de primer orden para la etapa de determinación de velocidad ( $k_{\text{rds}}$ ), la constante de equilibrio de adsorción ( $K_{\text{ads}}$ ), la velocidad específica (TOF) y la longitud de enlace Me=O no es tan sorprendente si se

considera que la etapa de adsorción implica romper el enlace O-H de metanol y la etapa determinante de la velocidad de reacción implica romper el enlace metoxi (C-H) superficial en sitios  $\text{MeO}_x$  superficiales.

Una posible explicación de los resultados obtenidos para la oxidación de metanol, frente a los obtenidos en la reacción de oxidación de hidrocarburos, es la diferente adsorción del reactante: alta para metanol, media para olefinas y baja para los hidrocarburos saturados. En este sentido, basta comentar que, el molibdato de hierro es un catalizador muy efectivo para la oxidación de metanol pero es muy poco selectivo en la oxidación parcial de olefinas; mientras que, el molibdato de bismuto es un catalizador muy efecto en la oxidación de olefinas pero poco activo en la oxidación de metanol [10,11]. Esto se debe tanto a la diferente adsorción de los reactivos, como a la diferente reoxidación del catalizador durante ambas reacciones. Por tanto, en el estudio de la transformación del metanol, es de interés tener datos comparativos de la capacidad de adsorción del reactante sobre diferentes catalizadores, y observar cómo es la evolución de los intermedios de reacción (en especial cuando se varia la concentración de oxígeno).

Por otra parte, el número de centros activos catalíticos que participa en las reacciones de oxidación (sean centros aislados [187], centros múltiples [188] o centros bifuncionales [189-192]), dependen de las características de la superficie del catalizador. De hecho, es difícil controlar cuantitativamente la naturaleza de los centros activos (superficiales) de los óxidos mixtos, pues suelen presentar características diferentes de las que posee, en su globalidad, las partículas del catalizador [193]. Sin embargo, aunque sean diferentes, las características superficiales dependen en gran medida de la estructura de las partículas del catalizador ("bulk"), pues es indispensable el equilibrio superficie-estructura. Indicar que en los catalizadores de óxidos metálicos soportados es más sencillo cuantificar y controlar el número y naturaleza de los centros activos que en catalizadores no soportados. La dispersión de un óxido metálico sobre un soporte puede permitir, ajustando el procedimiento de síntesis, controlar el número de centros superficiales disponibles.

Un caso singular parece ser el comportamiento que tienen algunos bronceos de molibdeno y, probablemente, de wolframio. Así, se ha propuesto que en estos materiales se podría producir una capa superficial [194], gobernada por las propiedades electrónicas de la masa y la fase gaseosa, de tal manera que se podría considerar como una fase activa completamente dispersa en la superficie del catalizador (monocapa), dado que el interior de las partículas no cambia durante la reacción independientemente de cómo actúe el catalizador. O, dicho de otra manera, la superficie funcionaría independientemente del interior (bulk) del catalizador. En efecto, durante el estudio de estos catalizadores, se observan sólo cambios en superficie (incluso en condiciones bastantes reductoras), pero sin observarse cambios en el resto de la partícula.

Por último, cabe señalar, la publicación en los últimos años de varios estudios teóricos sobre la transformación selectiva de metanol, principalmente empleando el método DFT (*density functional theory*), para  $V_2O_5$  [195a];  $MoO_3$  [195b]; heteropoliácidos y H-beta [196];  $VO_x$  soportados [197], o, para catalizadores de vanadio en zeolitas [198], han ayudado a entender mejor los posibles estados de transición tanto en reacciones de oxidación como de catálisis ácida de la transformación de metanol. Pero estos resultados muestran también diferencias importantes cuando se comparan con la evolución de la reacción en la oxidación parcial de olefinas (por ejemplo, propileno [199]) o de alcanos ligeros (por ejemplo propano [200]).

## REFERENCIAS

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim (1997).
- [2] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH (1997) pp. 4.
- [3] M. Bowker, “*The Basis and Application of Heterogeneous Catalysis*”. Oxford University Press Inc., New York (1998).
- [4] a) J. Berzelius, *Annales de Chimie et de Physique* 61 (1836) 146; b) P. Sabatier, *La Catalyse en Chimie Organique*, en: Ch. Béranger (Ed.); Librairie Polytechnique/Van Nostrand, Paris et Liège/NewYork (1913).
- [5] a) E.K. Rideal, *Chem. Ind. (London)* 62 (1943) 335; b) I. Langmuir, *Journal of American Chemical Society* 37 (1915) 1139; c) E. Jones, *Industrial and Engineering Chemistry* 42 (1950) 2208; d) H. Davy, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 97 (1817) 45; e) A. Fusinieri, *Giornali Fisica* 7 (1824) 371.
- [6] P. Mars, D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. (Spec. Suppl.)* 3 (1954) 41.
- [7] J.N. Armor, *Catalysis Today* 163 (2011) 3.
- [8] J.N. Armor, “What is catalysis?” The North American Catalysis Society (NACS), 2008; <http://www.nacatsoc.org/what.asp>.
- [9] R. van Santen, *Catalysis in Perspective*, en “*Catalysis: From Principles to Applications*”, M. Beller, A. Renken, R. van Santen (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, New York (2012) pp. 3.
- [10] P. Arpentier, F. Cavani, F. Trifiró, “*The Technology of Catalytic Reactions*, Editions Technip, Paris (2001).
- [11] a) J.C. Védrine, *Catalysts* 6 (2016) 22; b) J.C. Védrine, I. Fecheté, *Comptes Rendus Chimie* 19 (2016) 1203; c) J.C. Védrine, G.J. Hutchings, C.J. Kiely, *Catalysis Today* 217 (2013) 57; d) I. Fecheté, Y. Wang, J.C. Védrine, *Catalysis Today* 189 (2012) 2.
- [12] F. Ivars, J.M. López Nieto, “*Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry*”, Imperial College Press, London (2014) pp. 767–833; b) J.M. López Nieto, *Topics in Catalysis* 41 (2006) 3.
- [13] F. Cavani, J.H. Teles, *ChemSusChem* 2 (2009) 508.
- [14] R.K. Grasselli, *Catalysis Today* 49 (1999) 141; R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto Jr., C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr., T. Weingan, *Top. Catal.* 23 (2003) 5.

- [15] M.G. Clerici, M. Ricci, F. Rivetti. *Synthesis of intermediates for the Petrochemical Industry*, en 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 (2005) Capítulo 11.1.
- [16] M. Stöcker, *Angewandte Chemie, International Edition* 47 (2008) 9200.
- [17] P. Gallezot, *Catalysis Today* 124 (2007) 76.
- [18] a) Ministerio de Industria, Energía y Turismo, *Libro de la Energía en España 2012*, URL: <http://www.minetur.gob.es/energia/es-ES/Paginas/index.aspx>, (2012) pp. 13; b) [https://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=oil\\_use](https://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=oil_use)
- [19] U. Biermann W. Friedt , S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger, M. R.Klaas, H.J. Schäfer, M.P. Schneider , *Angewandte Chemie, Int. Ed.* 39 (2000) 2206.
- [20] A. Boulamanti, J.A. Moya, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68 (2017) 1205.
- [21] a) Methanol Institute: <http://www.methanol.org/the-methanol-industry/>; b) <http://www.nasdaq.com/markets/crude-oil-brent.aspx>.
- [22] a) M. Alvarado, IHS Chemical Bulletin; <http://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/07/IHS-ChemicalBulletin-Issue3-Alvarado-Jun16.pdf>; b) A. Mansur, M. Masih, Kh. Albinali, L. De Mello, *Energy Policy* 38 (2010) 1372; c) W. Feng, P. Ji, B. Chen, D. Zheng, *Chemical Engineering Technology* 34 (2011) 307; d) N.S. Shamsul, S.K.Kamarudin, N.A.Rahman, N.T.Kofli, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33 (2014) 578.
- [23] J. Greeley, A.A. Gokhale, J. Kreuser, J.A. Dumesic, H. Topsoe, N.Y. Topsoe, M. Mavrikakis, *Journal of Catalysis* 213 (2003) 63.
- [24] K. Klier, V. Chatikavanij, R.G. Herman, G.W. Simmons, *Journal of Catalysis* 74 (1982) 343.
- [25] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalysis Today* 71 (2002) 243.
- [26] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalysis Review - Science Engineering* 46 (2004) 247.
- [27] A. Mansur, M. Masih, Khaled Albinali, Lurion De Mello, *Energy Policy* 38 (2010) 1372.
- [28] Atlantic Methanol Production Company LLC, URL: [http://www.atlanticmethanol.com/informacion\\_metanol.html](http://www.atlanticmethanol.com/informacion_metanol.html).
- [29] G.A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2636.
- [30] Michel G. Poirier, Alan R. Sanger, Kevin J. Smith, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 69 (1991) 1027
- [31] a) T. B. Reed, R.M. Lerner, *Science* 182 (1973) 1299; b) R. F. Klausmeier, I.F. Billick, *Energy Fuels* 7 (1993) 27.

- [32] M. Specht, F. Staiss, A. Bandi, T. Weimer, *International Journal of Hydrogen Energy* 23 (1998) 387.
- [33] A.S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* 1 (2001) 133.
- [34] R. Dillon, S. Srinivasan, A. S. Arico, V. Antonucci, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 112.
- [35] W. Vermeiren, J.-P. Gilson, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 1131.
- [36] S. Kowatsch, Formaldehyde, en "Phenolic Resins: A Century of Progress", L. Pilato (ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2010), Cap.3.
- [37] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M.R. Rahimpour, *Chemical Engineering and Processing* 82 (2014) 150.
- [38] a) T. Takeguchi, K.I. Yanagisawa, T. Inui, M. Inoue, *Appl. Catal. A: Gen.*, 192 (2000) 201; b) K.W. Jun, H.S. Lee, H.S. Roh, S.E. Park, *Bulletin Korean Chemical Society* 24 (2003) 106.
- [39] F.S. Ramos, A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, *Catalysis Today* 101 (2005) 39.
- [40] a) P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catalysis* 5 (2015) 1922; b) J. Li, Y. Wei, J. Chen, Sh. Xu, P. Tian, X. Yang, B. Li, J. Wang, Zh. Liu, *ACS Catal.* 5 (2015) 661.
- [41] Z.D. Zhang, Y.S. Tang, C.H. Yang, Y.Z. Hang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.* 263 (2007) 149.
- [42] S. Satoh, Y. Tanigawa, US Patent 6, 379, 507, (2002).
- [43] M. Fournier, A. Aouissi, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 307.
- [44] a) C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M.M. Bettahar, S. Launay, M. Fournier, *Journal of Catalysis* 164 (1996) 16; b) C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, S. Launay, M. Fournier, *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.* 114 (1996) 331.
- [45] Y. Yuan, H. Liu, H. Imoto, T. Shido, Y. Iwasawa, *Journal of Catalysis* 195 (2000) 51.
- [46] Y. Yuan, Y. Iwasawa, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 4441.
- [47] a) H.C. Liu, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 2155; b) H. Liu, N. Bayat, E. Iglesia, *Angewandte Chemie, International Edition* 42 (2003) 5072.
- [48] Y. Zhang, I.J. Drake, D.N. Briggs, A.T. Bell, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 219.
- [49] Y. Fu, J. Shen, *Chemical Communications* 21 (2007) 2172.
- [50] V.V. Kaichev, G.Ya. Popova, Yu.A. Chesalov, A.A. Saraev, D.Y. Zemlyanov, S.A. Beloshapkin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarovan, *Journal of Catalysis* 311 (2014) 59.

- [51] R. Wang, Zh. Wu, Ch. Chen, Zh. Qin, H. Zhu, G. Wang, H. Wang, Ch. Wu, W. Dong, W. Fan, J. Wang, Q. Qin, W. Wang, *Chemical Communications* (2013) 8250.
- [52] a) R. Brelsford, *Oil&Gas Journal* July 7 (2014) 90; b) D. Lippe, *Oil&Gas Journal* March 4 (2013) 111; c) T. Ren, M.K. Patel, K. Blok, *Energy* 31 (2006) 425; d) T. Ren, M.K. Patel, K. Blok, *Energy* 33 (2008) 817.
- [53] A. P. V. Soares, M. Farinha Portela, A. Kiennemann, *Catalysis Review- Science and Engineering* 47 (2005) 125.
- [54] M. Bowker, R. Holroyd, M. House, R. Bracey, Ch. Bamroongwongdee, M. Shannon, A. Carley, *Topics in Catalysis* 48 (2008) 158.
- [55] a) H. Adkins, W.R. Peterson, *Journal of American Chemical Society* 53 (1931) 1512; b) N. Pernicone, F. Lazzarin, G. Liberti, G. Lanzavecchia, *Journal of Catalysis* 14 (1969) 391.
- [56] A. Andersson, M. Hernelind, O. Augustsson, *Catalysis Today* 112 (2009) 40.
- [57] T.J. Yang, J.H. Lunsford, *Journal of Catalysis* 103 (1987) 55.
- [58] a) C.J. Machiels, A.W. Sleight, *Journal of Catalysis* 76 (1982) 238; b) W.E. Fameth, F. Ohuchi, R.H. Staley, U. Chowdhty, A.W. Sleight, *Journal of Physical Chemistry* 89 (1985) 2493.
- [59] S. A. R. K. Deshmukh, M. van Sint Annaland, J. A. M. Kuipers, *Applied Catalysis A: Gen* 289 (2005) 289.
- [60] U. Gerloff, J. Jahn, A. Schleicher, Br. Pat. 1067083 (1967); H. Friedrich and W. Neugebauer, Ger. Pat. 2145851 (1973); US Pat. 3843562 (1974).
- [61] a) L. Lefferts, J.G. van Ommen, J.R. H. Ross, *Applied Catalysis* 23 (1986) 385; b) G. I.N. Waterhouse, G.A. Bowmaker, J.B. Metson, *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 85.
- [62] a) M. Qian, M.A. Liauw, G. Emig, *Applied Catalysis A: General* 238 (2003) 211; b) M. Qian, G. Emig, M. A. Liauw, *Catalysis Today* 99 (2005) 209.
- [63] G.I.N. Waterhouse, G.A. Bowmaker, J.B. Metson, *Applied Catalysis A: Gen* 266 (2004) 257.
- [64] R. L. McCormick, M. B. Al-Sahali, G. O. Alptekin, *Applied Catalysis A: Gen* 226 (2002) 129.
- [65] K. Brückman, B. Grzybowska, M. Che and J.M. Tatibouet, *Applied Catalysis A: Gen* 96 (1993) 279.
- [66] A.J. van Hengstum, J.G. van Ommen, H. Bosch, P.J. Gellings, en *Proceeding del 8th International Congress on Catalysis* , (Vol. 4), G. Ertl (ed.), Verlag Chemie, Weinheim, 1984, p. 297.
- [67] J.M. Tatibouët, H. Lauron-Pernot, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 171 (2001) 205.

- [68] a) R.S. Mann, M.K. Dosi, *Journal of Catalysis* 28 (1973) 282; b) J.M. Tatibouet, J.E. Germain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1 9-10 (1980) 343; c) Y. Meng, T. Wang, Sh. Chen, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, *Applied Catalysis B: Environmental* 160 (2014) 161.
- [69] D.S. Kim, J.M. Tatibouet, I.E. Wachs, *Journal of Catalysis* 136 (1992) 209.
- [70] L.C.L.A. Jamshidi, C.M.B.M. Barbosa, L. Nascimento, J.R. Rodbari, *Journal Chemical Engineering Process Technology* 4 (2013) 164.
- [71] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K. Surya Prakash, *Journal of Organic Chemistry* 74 (2009) 487.
- [72] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 497.
- [73] A.L. Boehman, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1243.
- [74] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *Fuel* 87 (2008) 1014.
- [75] E.P. Lima Neto, E.L.F. Almeida, J.V. Bomtempo, *Revista Brasileira de Energia* 14 (2008) 127.
- [76] G. Moradi, J. Ahmadpour, Mahdi Nazari, *Industrial Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 7672.
- [77] Yu. I. Pyatnitskii, P.E. Strizhak, and N.K. Lunev, *Theoretical and Experimental Chemistry* 45 (2009) 5.
- [78] G.A. Olah, *Angewandte Chemie, Int. Ed.* 44 (2005) 2636.
- [79] K. C. Tokaya, T. Dogua,, G. Dogu, *Chemical Engineering Journal* 184 (2012) 278.
- [80] A. Ciftci, D. Varisli, K.C. Tokay, N. A. Sezgi, T. Dogu, *Chemical Engineering Journal* 207 (2012) 85.
- [81] S. Ivanova, X. Nitsch, F. Romero-Sarria, B. Louis, M. A. Centeno, A.C. Roger, J. A. Odriozola, *Studies In Surface Science and Catalysis* 175 (2010) 601.
- [82] S. Hosseininejad, A. Afacan, R.E. Hayes, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 825
- [83] J.J. Spivey, *Chemical Engineering Communications* 110 (1991) 123.
- [84] a) G. Bercic, J. Levec, *Industrial Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 2478; ; b) I. Sierra, J. Ereña, A.T. Aguayo, A. Ateka, J. Bilbao, *Chemical Engineering Transactions* 32 (2013) 613; c) S.S. Akarmazyan, P. Panagiotopoulou, A. Kambolis, Ch. Papadopoulou, D. I. Kondarides, *Applied Catalysis B: Environmental* 145 (2014) 136.
- [85] M. Xu, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Applied Catalysis A: Gen* 149 (1997) 303.
- [86] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, *Catalysis Communications* 6 (2005) 147.
- [87] M. Xu, J.H. Lunsford, W.D. Goodman, A. Bhattacharyya, *Applied Catalysis A: Gen* 149 (1997) 289.
- [88] A. Eliassi, L. Savadkoohi, A. Kargari, *Chemical Engineering Communication* 194 (2007) 1495.

- [89] B. Voss, F. Joensen, J.B. Hansen, US patent 5908963, **1999**.
- [90] S.T. Hussain, M. Mazhar, Sh. Gul, K.T. Chuang, A.R. Sanger, *Bulletin Korean Chemical Society* 27 (**2006**) 1844.
- [91] A) J.-M. Jehng, A. M. Turek, I.E. Wachs, *Applied Catalysis A: General* 83 (**1992**) 179; b) Q. Sun, Y. Fu, H. Yang, A. Auroux, J. Shen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 275 (**2007**) 183.
- [92] a) J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas M. Ojeda, *Applied Catalysis A: Gen* 192 (**2000**) 85; b) E. Catizzone, A. Aloise, M. Migliori, G. Giordano, *Applied Catalysis A: General* 502 (**2015**) 215; c) S. Hajimirzaee, M. Ainte, B. Soltan, R. M. Behbahani, G.A. Leeke, J. Wood, *Chemical Engineering Research and Design* 93 (**2015**) 541; d) L. Vanoye, A. Favre-Régouillon, P. Munno, J.F. Rodríguez, S. Dupuy, S. Pallier, I. Pitault, C. De Bellefon, *Catalysis Today* 215 (**2013**) 239.
- [93] Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, J. Shen, *Thermochimica Acta* 434 (**2005**) 22.
- [94] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, *Journal of Catalysis* 230 (**2005**) 140.
- [95] G.R. Moradi, F. Yaripour, P. Vale-Sheyda, *Fuel Processing Technology* 91 (**2010**) 461.
- [96] D. Mao, J. Xia, Q. Chen, G. Lu, *Catalysis Communications* 10 (**2009**) 620.
- [97] J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Microporous Mesoporous Materials* 91 (**2006**) 33.
- [98] M. Mollavali, F. Yaripour, S. Mohammadi-Jam, H. Atashi, *Fuel Processing Technology* 90 (**2009**) 1093.
- [99] F. Pontzena, W. Liebner, V. Gronemann, M. Rothaemel, B. Ahlers, *Catalysis Today* 171 (**2011**) 242.
- [100] P. Jiru, B. Wichterlova, J. Tichy, in Proc. of the 3rd Int. Congress on Catalysis, Royal Dutch Chemical Society, Amsterdam, **1965**, p. 1.
- [101] J.M. Tatibouet, *Applied Catalysis A: Gen* 148 (**1997**) 213.
- [102] G. Busca, *Journal of Molecular Catalysis* 50 (**1989**) 241.
- [103] M. Ai, *Journal of Catalysis* 54 (**1978**) 426.
- [104] a) J.M. Tatibouët, J.E. Germain, *Journal of Catalysis* 72 (**1981**) 375.
- [105] K. Thavornprasert, M. Caprön, L. J. Duhamel, O. Gardoll, J.L. Dubois, *Applied Catalysis B: Environ.* 145 (**2014**) 126.
- [106] I. Carrizosa, G. Munuera and S. Castanar, *Journal of Catalysis* 49 (**1977**) 265.
- [107] C. Chauvin, J. Saussey, J.C. Lavalley, H. Idriss, J.P. Hindermann, A. Kienneman, P. Chaumette, P. Courty, *Journal of Catalysis* 121 (**1990**) 56.
- [108] J.M. Parera, N.S.Figoli, *Journal of Catalysis* 14 (**1969**) 303.

- [109] A.S. Elmi, E. Tronconi, C. Cristiani, J.P. Gomez Martin, P. Forzatti, G. Busca, *Industrial Engineering Chemistry Research* 28 (1989) 387.
- [110] G. Busca, *Catalysis Today* 27 (1996) 457.
- [111] R. Miranda, J.S. Chung, C.O. Bennett, en Proc. 8th Int. Congr. Catal. (Vol.3), Verlag Chemie and Dechema, Berlin (1984) p. 347.
- [112] Handbook of Chemistry and Physics, 61st Ed., CRC Press (1981).
- [113] M. Kh. Karapetyants, M.L. Karapetyants, *Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds*, Humphrey Science Publishers, Ann Arbor, MI, (1970).
- [114] J.B. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby, *Thermodynamical Data of Organic Compounds*, 2nd Ed., Chapman & Hall, London (1986).
- [115] X.-P. Wu, X.-Q. Gong, *Journal of American Chemical Society* 137 (2015) 13228.
- [116] G.C. Behera, K. Parida, N.F. Dummer, G. Whiting, N. Sahu, A.F. Carley, M. Conte, G.J. Hutchings, J.K. Bartley, *Catalysis Science and Technology* 3 (2013) 1558; b) G.C. Behera, K. Parida, *Chemical Engineering Journal* 180 (2012) 270.
- [117] G.T. Whiting, J. K. Bartley, N.F. Dummer, G. J. Hutchings, S.H. Taylor, *Applied Catalysis A: General* 485 (2014) 51.
- [118] J.M. López Nieto, *Topics in Catalysis* 15 (2001) 189.
- [119] A.A. Teixeira-Neto, L. Marchese, H.O. Pastore, *Quimica Nova* 32 (2009) 463.
- [120] Y. Yang, G. Du, S. Lim, G.L. Haller, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 318.
- [121] J.M. Tatibouet, J.E. Germain, *Comptes Rendus de l'Academia des Sciences de Paris* 290 C (1980) 321.
- [122] J.M. Tatibouet, J.E. Germain, *Journal of Catalysis* 72 (1981) 375.
- [123] A. Anderson, S. Hansen, *Journal of Catalysis* 114 (1988) 332.
- [124] H. Hu, I.E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 10911.
- [125] Y. Matsuoka, M. Niwa, Y. Murakami, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 1477.
- [126] M. Chono, T. Yamamoto, *Shokubai (Catalyst)* 23 (1981) 3.
- [127] G. Busca, P. Tittarelli, E. Tronconi, P. Forzatti, *J. Solid State Chemistry* 67 (1987) 91.
- [128] G. Busca, A.S. Elmi, P. Forzatti, *Journal of Physical Chemistry* 91 (1987) 5263.
- [129] E. Tronconi, A.S. Elmi, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, P. Tittarelli, *Industrial Engineering Chemistry Research* 26 (1987) 1269.
- [130] P. Forzatti, E. Tronconi, C. Busca, P. Tittarelli, *Catalysis Today* 1 (1987) 209.
- [131] J.M. Tatibouet, J.E. Germain, *Comptes Rendus de l'Academia des Sciences de Paris* 296 (1983) 613.

- [132] F. Rozeboom, J. Medema, P.J. Geelings, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Neue Folge)* 11 (1978) 215.
- [133] a) G.-J. Kim, D.-S. Cho, K.-H. Kim, W.-S. Ko, J.-H. Kim, H. Shoji, *Catalysis Letters* 31 (1995) 91; b) M. Trejda, M. Ziolek, Y. Millot, K. Chalupka, M. Che, S. Dzwigaj, *Journal of Catalysis* 281 (2011) 169.
- [134] a) M.A. Smith, A. Zoelle, Y. Yang, R.M. Rioux, N.G. Hamilton, K. Amakawa, P.K. Nielsen, A. Trunschke, *Journal of Catalysis* 312 (2014) 170; b) C. Hess, *ChemPhysChem* 10 (2009) 319; c) G. Du, S. Lim, M. Pinault, Ch. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, G.L. Haller, *Journal of Catalysis* 253 (2008) 74.
- [135] T.J. Yang, J.H. Lunsford, *Journal of Catalysis* 103 (1987) 55.
- [136] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Her, M. Fournier, M. Che, J.M. Tatibouet, *Journal of Catalysis* 126 (1990) 591.
- [137] J.M. Tatibouet, M. Che, M. Amirouche, M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 1260.
- [138] a) K. Brückman, J.M. Tatibouet, M. Che, E. Serwicka, J. Haber, *Journal of Catalysis* 139 (1993) 45; b) S. Bommineni, M.D. Skoglund, A.R. Morris, E.J. Doscocil, J. H. Holles, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 202; c) W. Alharbi, E. F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *ACS Catalysis* 5 (2015) 7186.
- [139] a) L. Nakka, J.E. Molinari, I.E. Wachs, *Journal of American Chemical Society* 131 (2009) 15544; b) J.E. Molinari, L. Nakka, T. Kim, I.E. Wachs, *ACS Catalysis* 1 (2011) 1536.
- [140] R.R. Grigoryan, A.A. Muradyan, T.A. Garibyan, L.G. Simonova, *Kinetic and Catalysis* 32 (1991) 812.
- [141] L. Cairati, F. Trifiro, *Journal of Catalysis* 80 (1983) 25.
- [142] T. Kim, I.E. Wachs, *Journal of Catalysis* 255 (2008) 197.
- [143] H. Zhao, S. Bennici, J. Shen, A. Auroux. *Journal of Catalysis* 272 (2010) 176.
- [144] M. Bowker, A.F. Carley, M. House, *Catalysis Letters* 120 (2008) 34.
- [145] J.-M. Jehng, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 5816.
- [146] a) B. Ramachandra, J.-S. Choi, K.-Y. Choo, *Catalysis Letters* 105 (2005) 23; b) B. Ramachandra, J.-S. Choi, T.-H. Kim, *Catalysis Letters* 117 (2007) 136.
- [147] R. Ladera, E. Finocchio S. Rojas, G. Busca, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, *Fuel* 113 (2013) 1.
- [148] S. Hosseinijad, A. Afacan, R.E. Hayes, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 825.

- [149] E.I. Ross-Medgaarden, W.V. Knowles, T. Kim, M. S. Wong, W. Zhou, C.J. Kiely, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* 256 (2008) 108.
- [150] S. Damyanova, M. Cubeiro, J.L.G. Fierro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.* 142 (1999) 85.
- [151] H. Liu, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* 208 (2002) 1.
- [152] D.G. Barton, S. L. Soled, E. Iglesia, *Topics in Catalysis* 6 (1998) 87.
- [153] Y. Zhao, C. Qin, G. Wang, M. Dong, L. Huang, Z. Wu, W. Fan, J. Wang, *Fuel* 104 (2013) 22.
- [154] K. Kähler, M. C. Holz, M. Rohe, A.C. van Veen, M. Muhler, *Journal of Catalysis* 299 (2013) 162.
- [155] V. Curia, J. Sambeth, L. Gambaro, *Reaction Kinetic and Mechanism in Catalysis* 106 (2012) 165.
- [156] S. Zamora, F. Ivars, J.M. López Nieto, Tesina Máster Química Sostenible, UPV-CSIC, Valencia (2011).
- [157] W.E. Franeth, E.M. McCarron, A.W. Sleight, R.H. Staley, *Langmuir* 3 (1987) 217.
- [158] W.E. Franeth, R.H. Staley, A.W. Sleight, *Journal of American Chemical Society* 108 (1986) 2327.
- [159] W.E. Franeth, F. Ohuchi, R.H. Staley, U. Chowdhry, A.W. Sleight, *Journal of Physical Chemistry* 89 (1985) 2493.
- [160] W.H. Cheng, U. Chowdhry, A. Ferretti, L.E. Firment, R.P. Groff, C.J. Machiels, E.M. McCarron, F. Ohuchi, R.H. Staley, A.W. Sleight, en "*Heterogeneous Catalysis (Proceedings of the Second Symposium of the IUCCP of the Department of Chemistry, Texas A&M)*"; B.L. Shapiro (Ed.); Texas A&M University Press: College Station (1984) p. 165.
- [161] M. Badlani, I.E. Wachs, *Catalysis Letters* 75 (2001) 137.
- [162] L.E. Briand, W.E. Farneth, I.E. Wachs, *Catalysis Today* 62 (2000) 219.
- [163] L.E. Briand, I.E. Wachs, *Studies in Surface Science and Catalysis* 130 (2000) 305.
- [164] L.G. Burcham, L.E. Briand, I.E. Wachs, *Langmuir* 17 (2001) 6164.
- [165] L.G. Burcham, L.E. Briand, I.E. Wachs, *Langmuir*, 17 (2001) 6175.
- [166] L.E. Briand, A.M. Hirt, I.E. Wachs, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 268.
- [167] M. Badlani, I.E. Wachs, *Catalysis Letters* 75 (2001) 137.
- [168] W. Holstein, C. Machiels, *Journal of Catalysis* 162 (1996) 118.
- [169] R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, *Catalysis Today* 192 (2012) 136.
- [170] Y. Wang, Q. Chen, W. Yang, Z. Xie, W. Xu, D. Huang, *Applied Catalysis A: Gen* 250 (2003) 25.
- [171] D.J. Moodley, C. van Schalkwyk, A. Spamer, J.M. Botha, A.K. Datye, *Applied Catalysis A: Gen* 318 (2007) 155.
- [172] M.G. Falco, S.A. Canavese, N.S. Figoli, *Catalysis Today* 107 (2005) 778.
- [173] X.R. Chen, C.L. Chen, N.P. Xu, C.Y. Mou, *Catalysis Today* 93 (2004) 129.

- [174] T. Onfroy, V. Lebarbier, G. Clet, M. Houalla, *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.* 318 (2010) 1.
- [175] T. Onfroy, G. Clet, M. Houalla, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 14588.
- [176] X.-L. Yang, W.-L. Dai, C. Guo, H. Chen, Y. Cao, H. Li, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 438.
- [177] I. E. Wachs, T. Kim, E. I. Ross, *Catalysis Today* 116 (2006) 162.
- [178] T. Kim, A. Burrows, C. J. Kiely, I.E. Wachs, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 370.
- [179] Y.-M. Dai, T.-Ch. Pan, J.-H. Jehng, *Advanced Materials Research* Vols. 233 (2011) 1460.
- [180] L. Dermeche, N. Salhi, S. Hocine, R. Thouvenot, Ch. Rabia, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 356 (2012) 29.
- [181] a) A. Chieregato, M.D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepcion, F. Cavani, J.M. López Nieto, *Appl. Catal. B: Environ.* 150 (2014) 37; b) M.D. Soriano, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chemistry* 13 (2011) 2954.
- [182] Y. Moro-Oka, A. Ozaki, *Journal of Catalysis* 5 (1966) 116.
- [183] Y. Moro-Oka, Y. Morikawa, A. Ozaki, *Journal of Catalysis* 7 (1967) 23.
- [184] W. M. H. Sachtler, N. H. de Boer, Proc. 3rd Int. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964 (Wiley, New York (1965) p. 240.
- [185] L. E. Briand, A. M. Hirt, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 268.
- [186] a) I.E. Wachs, K. Routray, *ACS Catalysis* 2 (2012) 1235; b) K. Routray, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* 256 (2008) 145.
- [187] R. K. Grasselli, *Topics in Catalysis* 15 (2001) 93.
- [188] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti, *Chemical Review* 88 (1988) 55.
- [189] I. Matsuura, G. C. A. Schuit, *Journal of Catalysis* 25 (1972) 314.
- [190] J. Haber, B. Grzybowska, *Journal of Catalysis* 28 (1973) 489.
- [191] W. J. Linn, A. W. Sleight, *N.Y. Ann. Acad. Sci.* 272 (1976) 22.
- [192] J. D. Burrington, C. T. Kartisek, R. K.Grasselli, *Journal of Catalysis* 63 (1980) 235.
- [193] S. V. Merzlikin, N. N.Tolkachev, T. Strunskus, G.Witte, T. Glogowski, C. Wöll, W. Grünert, *Surface Science* 602 (2008) 755.
- [194] a) Ch. Heine, M. Hävecker, M. Sanchez-Sanchez, A Trunschke, R Schlögl, M. Eichelbaum, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 26988; b) M. Hävecker, S Wrabetz, J. Kröhnert, L.-I. Csepei, R.N.d'Alnoncourt, Y. V. Kolen'ko, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Trunschke, *Journal of Catalysis* 285 (2012) 48.
- [195] A) P. Boulet, A. Baiker, H. Chermette, F. Gilardoni, J.-C. Volta, J. Weber, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9659; b) T. Choksi, J. Greeley, *ACS Catalysis* 6 (2016) 7260.

- [196] R.T. Carr, M. Neurock, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* 278 (2011) 78.
- [197] a) J. Dobler, M. Pritzsche, J. Sauer, *Journal of American Chemical Society* 127 (2005) 0861; b) Th. Kropp, J. Paier, J. Sauer, *Journal of American Chemical Society* 136 (2014) 14616.
- [198] a) D.C. Tranca, F.J. Keil, I. Tranca, M. Calatayud, S. Dzwigaj, M. Trejda, F. Tielens, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 13619.
- [199] S. Pudar, J. Oxgaard, K. Chenoweth, A.C. T. van Duin, W.A. Goddard III, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 16405.
- [200] a) M.-J. Cheng, W.A. Goddard III, *Topics in Catalysis* 59 (2016) 1506; b) S. Lwin, W. Diao, Ch. Baroi, A.M. Gaffney, R.R. Fushimi, *Catalysts* 7 (2017) 109; c) H. Fu, Z.-P. Liu, Z.-H. Li, W.-N. Wang and K.-N. Fan, *Journal of American Chemical Society* 128 (2006) 11114.

2

***Objetivos***



## **2. OBJETIVOS**

El principal objetivo de la presente tesis doctoral consiste en el estudio de nuevos catalizadores basados en bronce de wolframio, con propiedades redox y/o ácidas, para la transformación selectiva de metanol (a formaldehído, dimetiléter o dimetoximetano). Estudiaremos la influencia de la presencia de ciertos metales de transición, tipo V, Nb, Ti o Mo así como de otros promotores alcalinos tales como Na, K, Cs en bronce de wolframio con estructura hexagonal, con el fin de modificar las propiedades ácidas y/o redox. Sintetizados por el método hidrotermal, dichos materiales se activaron térmicamente a temperaturas entre 400 y 600 °C en corriente de N<sub>2</sub>.

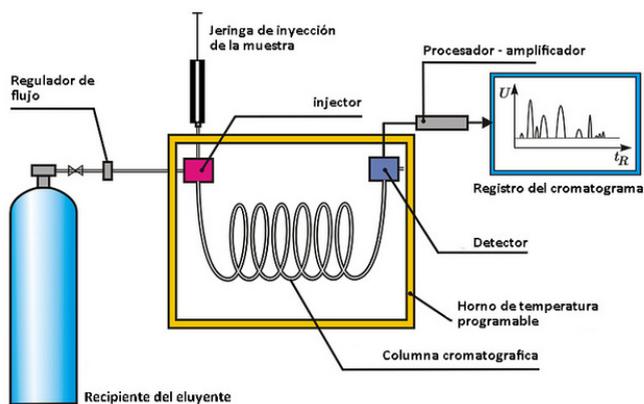
Estos materiales se han estudiado comparativamente en la transformación de metanol en presencia y ausencia de oxígeno y se ha comprobado su estabilidad térmica. La caracterización estructural se ha llevado a cabo mediante técnicas físico-químicas de DRX, FTIR, Raman antes y después de la activación y/o reacción. Así mismo, se ha empleado la desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>).

La transformación de metanol, en condiciones aeróbicas, a formaldehído y óxidos de carbono, nos dará idea del grado de selectividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa, pero también se prestará especial atención a la formación de dimetiléter (el cual se forma por catálisis ácida), con el fin de determinar la influencia de ambos tipos de centros activos en los catalizadores. Este estudio se llevará a cabo tanto en presencia como en ausencia de oxígeno, estudiando el posible fenómeno de desactivación de los materiales cuando desconectamos el oxígeno y la importancia de éste en la regeneración catalítica. Se trata por tanto, de emplear la reacción de oxidación selectiva de metanol no sólo por su interés industrial, ya que ese es un primer objetivo, sino también de valorar la posibilidad de emplear esta reacción como una técnica de caracterización, para poder evaluar (en condiciones de reacción) la actividad catalítica de centros ácidos y/o redox.

Finalmente, y con fines comparativos, conociendo ya las propiedades catalíticas en la oxidación de metanol de los óxidos de wolframio puro, binarios y ternarios con estructura HTB, se estudiarán como catalizadores en la transformación directa de glicerol a acroleína y ácido acrílico (proceso desarrollado por el grupo de trabajo en los últimos años). En este caso la transformación de metanol se estudiaría como una técnica de caracterización para un conocimiento rápido de la posible aplicación de nuevos materiales en reacciones ácido/redox.

En este sentido, con los resultados catalíticos y de caracterización obtenidos, se intentarán desarrollar sistemas más efectivos en el aprovechamiento de la biomasa, ya sea en la transformación selectiva de etanol y bioetanol o en la del propio glicerol.

# 3



## *Parte Experimental*



### **3.1. REACTIVOS UTILIZADOS**

Los reactivos comerciales empleados en el trabajo experimental de la presente tesis se detallan a continuación:

#### **3.1.1. GASES**

Los siguientes gases fueron suministrados por Abelló Linde, S.A. para la realización del presente trabajo:

- Helio.
- Aire sintético.
- Nitrógeno (obtenido directamente mediante un generador de N<sub>2</sub>).
- También se han empleado balas con varias mezclas de gases (para conocer el ordenamiento y posición de determinados compuestos que se obtienen en nuestros experimentos catalíticos), con el fin de calcular sus factores de respuesta en cromatografía de gases (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, metano, etano, etileno, etc).

Todos los reactivos gaseosos utilizados llevan certificada una pureza > 99 %.

#### **3.1.2. LÍQUIDOS**

A continuación se detallan los líquidos empleados:

- Agua ultrapura o miliQ (obtenida con un equipo MILLIPORE), sometida a un control diario de calidad.
- Agua desionizada (obtenida mediante filtros y resinas de intercambio iónico), sometida a un control diario de calidad.
- Amoníaco 25%, NH<sub>3</sub> (Panreac).
- Acetona, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (Panreac).
- Ácido clorhídrico, HCl (Scharlab).
- Ácido nítrico 60%, HNO<sub>3</sub> (Scharlau).
- Metanol, CH<sub>3</sub>OH (Scharlau).

- También se han empleado micro-volúmenes de distintos compuestos orgánicos carbonados en estado líquido (dimetiléter, formaldehído, dimetoximetano, ácido fórmico y formiato de metilo) que se obtienen en los experimentos catalíticos para determinar su posicionamiento en los cromatogramas y calcular sus factores de respuesta.

### 3.1.3. SÓLIDOS

A continuación se detallan los sólidos empleados:

- Metavanadato amónico,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 99.5% (Sigma-Aldrich).
- Óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$  (Degussa).
- Pentóxido de vanadio,  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Sigma-Aldrich).
- Cloruro de zirconilo octahidratado,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich).
- Nitrato de sodio,  $\text{NaNO}_3$  (Riedel-de Haën).
- Nitrato de potasio,  $\text{KNO}_3$  (Merck).
- Nitrato de cesio,  $\text{CsNO}_3$  (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de rubidio,  $\text{RbNO}_3$  (Across).
- Heptamolibdato amónico tetrahidratado,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck).
- Sulfato de vanadilo hidratado,  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  (X ca. 3.0-5.0) (Sigma-Aldrich).
- Oxalato de niobio,  $\text{C}_2\text{NbO}_4$  (ABCR).
- Metawolframato amónico,  $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12} \cdot \text{XH}_2\text{O}$  (Aldrich).
- Ácido oxálico,  $\text{HO}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$  (Sigma-Aldrich).
- Carburo de silicio, SiC (Carlo Erba).

## **3.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

### **3.2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BRONCES DE MOLIBDENO Y/Ó WOLFRAMIO CON VANADIO**

El método empleado para preparar este tipo de catalizadores ha sido el método hidrotermal. Mediante este procedimiento se prepara un gel acuoso con las diferentes sales de los metales que se van a emplear en la síntesis. El gel así obtenido se introduce en un recipiente de teflón, y éste en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave está provisto con un sistema de dos válvulas que permite introducir una corriente de  $N_2$ , el cual desplaza el  $O_2$  y crea una atmósfera inerte en el interior del recipiente de síntesis, ajustando finalmente la presión de  $N_2$  a 1 bar.

#### **3.2.1.1. Bronces hexagonales (HTB)**

Los catalizadores W-Ti-O, W-V-O y W-V-X-O (X = Mo, Nb o metales alcalinos) con estructura de bronce de wolframio hexagonal, se sintetizaron por el método hidrotermal. El gel de síntesis se preparó a partir de una solución acuosa de metawolframato amónico hidratado ( $\geq 85$  wt%  $WO_3$  basis, Sigma-Aldrich) a, aproximadamente, pH = 1. Posteriormente se adicionó una disolución acuosa de tetracloruro de titanio, sulfato de vanadilo, sulfato de potasio, sulfato de cesio, oxalato de niobio o heptamolibdato amónico, dependiendo del catalizador empleado. La mezcla de estas disoluciones se agita en un baño a 80 °C. La síntesis hidrotermal del gel de síntesis se introduce en un recipiente de teflón y éste, a su vez, en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave se introduce en una estufa a 175 °C durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez a esta temperatura, se abre el recipiente y se filtra a vacío la mezcla de síntesis. El sólido obtenido se lava con agua destilada y se deja secar a vacío en el mismo sistema. Después se introduce en una estufa a 100 °C durante 16 horas y finalmente, se calcina a 600 °C en una corriente de  $N_2$  durante 2 horas.

Debemos resaltar que el catalizador que ha sido preparado sin vanadio (W-O) también por el método hidrotermal (óxido de wolframio hexagonal), necesita la presencia

de un reductor en el gel de síntesis para poder formar la fase hexagonal. En ese sentido, en este catalizador se ha adicionado un exceso de ácido oxálico en el gel de síntesis. Dicho sólido se activa térmicamente a 450 °C durante 2 h en corriente de N<sub>2</sub>. Por comparación, el óxido de wolframio monoclinico (m-WO<sub>3</sub>) se preparó por calcinación del parawolframato de amonio tetrahidratado, a 600 °C en aire.

### **3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICAS**

La caracterización físico-química de los catalizadores tienen como objetivo aportar información estructural, textural, sobre el tipo de fases cristalinas y/o sobre la composición química de las especies presentes en los catalizadores sintetizados. A continuación se describen las técnicas empleadas a lo largo de la tesis.

#### **3.3.1. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA (BET)**

Las áreas superficiales de los catalizadores se determinaron mediante el método BET a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno. El método de la isoterma BET fue desarrollado por *Brunauer, Emmer y Teller* a finales de los años 30 [1]. 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. La ecuación que describe este estado es la siguiente:

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

En esta expresión,  $V$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ ,  $V_m$  es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa,  $P_0$  es la presión de vapor saturado del gas y  $C$  es una constante que refleja la diferencia entre los calores de adsorción de la primera y la segunda monocapa adsorbida.  $V_m$  se calcula a partir de la isoterma.

Una vez se ha determinado el volumen de la monocapa, el área superficial de la muestra ( $S_{\text{BET}}$ , expresada en  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{muestra}}$ ) puede calcularse mediante la siguiente expresión, donde  $N_a$  es el número de Avogadro y  $\sigma$  la superficie que ocupa una molécula de nitrógeno. El valor generalmente aceptado para  $\sigma$  es de  $0.162 \text{ nm}^2$ .

$$S_{\text{BET}} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) \cdot N_a \cdot \sigma$$

Las medidas realizadas para este estudio se llevaron a cabo con un instrumento *Micromeritics* modelo *TriStar 3000*. En un primer paso, a la muestra se le realiza un pretratamiento a vacío a una temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $77 \text{ K}$  ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura del nitrógeno líquido), se introduce el gas nitrógeno y se registra el volumen de gas adsorbido frente a la variación de la presión.

### 3.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (XRD)

Para determinar las fases cristalinas presentes en un catalizador se recurre a la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas de rayos X son característicos de cada material analizado, por lo que puede usarse para identificar la fase o fases cristalinas presentes en la muestra por comparación con patrones de fases puras, que pueden estar almacenados en bases de datos o en archivos. Así pues, el uso de esta técnica permite entre otras cosas, determinar la naturaleza amorfa o cristalina de una muestra en polvo, identificar las fases cristalinas presentes, estimar su abundancia relativa, y determinar sus parámetros de celda unidad.

El fundamento de la difracción de rayos X es la siguiente: se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra sólida (superficie de un cristal) a analizar, formando un ángulo  $\theta$ . Una porción del haz es dispersada por la primera capa de átomos, y la porción no dispersada penetra hasta la segunda capa de átomos, donde de nuevo, una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa y así sucesivamente con el resto de capas de átomos o planos cristalográficos característicos del cristal. La difracción se

produce como consecuencia del efecto acumulativo de estas dispersiones (interferencias constructivas) debido al ordenamiento regular de los átomos del cristal y a que las distancias entre estos átomos (centros de dispersión) son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación de rayos X.

Cuando este ángulo de incidencia sobre los planos reticulares de la muestra satisface la ecuación de Bragg, se produce la difracción de rayos X.

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

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

En los aparatos de DRX, se emiten electrones hacia un objetivo de cobre con el fin de crear los rayos X. Éstos se dirigen hacia la muestra en polvo con un ángulo que irá variando, siendo detectados después de la difracción por un detector. El difractograma resultante contiene picos que corresponden a un plano de átomos en la muestra, que satisface la ecuación de Bragg. Es conveniente que la muestra se encuentre como polvo, pues de este modo se asegura que algunos cristales estén orientados cumpliéndose la ley de Bragg, produciéndose el fenómeno de difracción.

El equipo utilizado para la realización de las medidas fue un difractómetro *PANalytical CUBIX*, equipado con un detector X'Celerator, usando radiación de un ánodo de Cu  $K_{\alpha}$  ( $K_{\alpha 1} = 1.54056$  nm,  $K_{\alpha 2} = 1.54439$  nm, relación de intensidades  $K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1} = 0.5$ ) que pasa a través de un filtro de níquel para eliminar  $K_{\beta}$ . Las medidas se llevaron a cabo operando a 45 kV de potencia y 40 mA de intensidad. Normalmente, las medidas se realizaron con el programa general: rendija de divergencia variable, con área irradiada = 3 mm, en el rango  $2\theta$  de 2.0 a 90.0° con adquisiciones a  $\Delta(2\theta)=0.04^{\circ}$ , tiempo por paso 35 s.

La cuantificación de las fases cristalinas se ha llevado a cabo por el *método Rietveld* [2] con ayuda del software X'Pert High Score Plus. Para ello, las medidas de difracción de rayos X se han realizado con un programa especial con la rendija de

divergencia fija, con apertura angular de  $1/16$ , en el intervalo  $2\theta$  de  $5.0$  a  $90.0^\circ$  con un incremento de  $0.04^\circ$ , tiempo por paso  $500$  s.

### **3.3.3. TÉCNICAS DE TEMPERATURA PROGRAMADA**

El comportamiento de reducción, oxidación, descomposición, desorción o reacción superficial de una especie adsorbida se puede estudiar mediante técnicas de temperatura programada (TPR- $H_2$  o TPD- $NH_3$ ). Las muestras se someten a una rampa térmica bajo una atmósfera controlada mientras se detectan las especies emitidas o consumidas por los procesos que tienen lugar. En la presente tesis se emplea fundamentalmente la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- $NH_3$ ).

#### **3.3.3.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- $NH_3$ )**

La desorción a temperatura programada (TPD) de una molécula básica como el amoníaco (TPD- $NH_3$ ) es uno de los métodos más comúnmente utilizados en catálisis para medir la acidez superficial de un material.

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

Los experimentos de TPD se pueden usar con fines cualitativos y/o cuantitativos. En el análisis cualitativo se puede obtener información sobre las características de las especies de adsorción y sus estabilidades relativas; entendiendo como especie de adsorción al conjunto de la molécula adsorbida y el centro donde se adsorbe. Por lo tanto, existirán distintos tipos de especies de adsorción si el sólido presenta centros de adsorción no equivalentes, puesto que las moléculas del gas son iguales. Cada pico de desorción observado en un diagrama de TPD se atribuye a una especie de adsorción diferente,

siendo generalmente aceptado que cuanto mayor es la temperatura que corresponde al máximo de un pico de adsorción, mayor es la estabilidad de las especies que dan lugar a ese pico.

Por otro lado, conociendo el número total de moléculas quimisorbidas se puede cuantificar el número de centros de adsorción por unidad de masa del catalizador, o por unidad de área (si se conoce ésta). Además, 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  $\text{NH}_3$  se puede comportar como una base de Lewis compartiendo los dos electrones solitarios del nitrógeno, y como una base de Brönsted aceptando un protón. Por esta razón, los experimentos de TPD- $\text{NH}_3$  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- $\text{NH}_3$  se llevaron a cabo en un aparato de la marca *Micromeritics TPD/2900*. La muestra se pre-trata en flujo de argón a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1h, para eliminar cualquier contaminación de la superficie y/o especies volátiles ocluidas que pudieran desprenderse posteriormente durante la desorción, interfiriendo en el análisis. Después, se introduce una corriente de amoníaco y, mediante un sistema de pulsos, se quimisorbe el amoníaco sobre la muestra a una temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, hasta que la cantidad de  $\text{NH}_3$  adsorbida irreversiblemente (a esa temperatura) permanece constante. Entonces, se hace pasar una corriente de He de  $100\text{ ml/min}$ , se aumenta progresivamente la temperatura hasta llegar a los  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , usando una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ . 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  $\text{NH}_3$  adsorbido puede

reaccionar químicamente con átomos de la superficie dando lugar a otras especies que también desorban. Además, la temperatura final de desorción (500 °C) es superior a la del pre-tratamiento de la muestra (450 °C), pudiéndose incorporar también a la fase gas especies (presentes inicialmente o productos de una reacción) que no se desprendieron durante el pre-tratamiento.

### **3.3.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)**

La reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) se suele emplear para el estudio de la reductibilidad de óxidos metálicos puros o soportados en otros materiales. Los experimentos de TPR-H<sub>2</sub> consisten en una reacción de reducción mediante un agente reductor, normalmente una mezcla gaseosa diluida de hidrógeno (en helio). Durante la reacción de reducción se produce un consumo de H<sub>2</sub>, que modifica la conductividad térmica del agente reductor (mezcla de H<sub>2</sub> y He). La variación de la conductividad térmica durante el experimento se registra en un detector de conductividad térmica. Su representación en función del tiempo y la temperatura da lugar a un perfil característico, que refleja la reductibilidad de los metales presentes en el material analizado. La cantidad de H<sub>2</sub> consumido durante la reducción se determina a partir del área generada de la curva de reducción y un calibrado previo (mL H<sub>2</sub>/número de cuentas) del detector de conductividad térmica, que se realiza utilizando un óxido metálico de referencia (CuO, NiO, etc).

Los análisis TPR-H<sub>2</sub> se han llevado a cabo en un equipo *ThermoFinnigan TPDRO1110* empleando un detector de conductividad térmica (TCD). Aproximadamente 50 mg de muestra se cargaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo en forma de U. Las muestras se tratan previamente en flujo de Ar a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, se introduce un flujo de 50 mL/min de una mezcla H<sub>2</sub>/Ar (5% H<sub>2</sub> en volumen), y se incrementa la temperatura desde temperatura ambiente hasta 1250 K con una rampa de 10 K/min.

### 3.3.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

La región del infrarrojo se encuentra limitada entre las regiones del visible y de microondas, abarcando longitudes de onda desde 0.78 a 1000  $\mu\text{m}$ . En ella se distinguen tres zonas: infrarrojo próximo (12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio (4000-660  $\text{cm}^{-1}$ ) e infrarrojo lejano (660-50  $\text{cm}^{-1}$ ). El espectro 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 [3]. Los átomos de una molécula, presentan un movimiento de vibración que se produce como consecuencia del alargamiento o balanceo de los enlaces interatómicos sobre la posición de equilibrio, originando modificaciones en el momento dipolar de la molécula. Cuando la frecuencia de uno de estos movimientos vibracionales con cambio en la polarizabilidad molecular, coincide con la frecuencia de la radiación incidente, se produce un fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte de la molécula. Este fenómeno constituye la base de la espectroscopia de absorción IR.

La espectroscopia infrarroja nos permite obtener información estructural, superficial y de las propiedades ácido-base de los materiales [4]. Su uso está muy generalizado en el estudio de materiales inorgánicos, ya que el número, la posición y la intensidad de las bandas están relacionados con la estructura, fortaleza del enlace y número de especies activas en el infrarrojo. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), utilizada en el presente trabajo, permite una mayor resolución que la espectroscopia infrarroja IR convencional.

En nuestro caso, la espectroscopia FT-IR se ha empleado fundamentalmente con dos objetivos. Por un lado, 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 molibdeno y vanadio estudiadas se encuentran en el intervalo comprendido entre 300 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  [5]. Además, se ha empleado la espectroscopía IR en sólidos después de la adsorción de diferentes

moléculas a fin de estudiar la naturaleza de los centros activos presentes en la superficie del catalizador (tanto centros con características ácidas como centros con propiedades redox). Para ello, se han empleado moléculas como metanol o  $\text{NH}_3$ .

Al hilo de lo anterior, la técnica de espectroscopía infrarroja combinada con el uso de moléculas sonda permite obtener información de la naturaleza de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador. Así, mediante la adsorción de moléculas básicas, generalmente piridina, es posible determinar el tipo de centros ácidos presentes en los materiales. Además, a partir de su desorción a temperaturas crecientes y el análisis de la intensidad de las bandas de vibración de la piridina que aún queda retenida, se puede determinar la fortaleza de los mismos. La utilización de piridina como molécula sonda está limitada a estructuras con tamaño de poro lo suficientemente grande como para que la molécula pueda entrar y acceder a todos los centros ácidos.

Existen distintas frecuencias de vibración para esta molécula en estado líquido, asociada a centros Lewis ( $\text{Py:L}$ ), y al ión piridinio ( $\text{PyH}^+$ ) que se forma al interactuar con centros ácidos Brönsted. Cualquiera de estos modos de vibración es indicativo de estos centros, pero se suele utilizar la banda a  $1545\text{ cm}^{-1}$  para identificar y cuantificar los centros ácidos de Brönsted, y las bandas a  $1450$  y  $1578\text{ cm}^{-1}$  para los centros ácidos de Lewis [6,7].

El estudio de la adsorción de moléculas sonda por espectroscopia infrarroja FTIR es un método bien establecido para extraer información sobre la superficie de un sólido [8]. La adsorción de moléculas sonda sobre la superficie de óxidos está dominada por la naturaleza iónica del sólido. La adsorción se puede dar en centros catiónicos ácidos Lewis que interactúan con moléculas dadoras de electrones como agua o amoníaco, mientras que la presencia de aniones óxidos exhibe un carácter básico aceptando protones después de la disociación del adsorbato [8,9]. Además, la presencia de centros redox capaces de oxidar/reducir al adsorbato se ven reflejados en un cambio en el estado de oxidación del adsorbato. Por ejemplo, cuando la molécula sonda es una molécula orgánica como un alcohol o aldehído puede producirse una transferencia de oxígeno oxidando la molécula a su correspondiente aldehído o ácido [8-12].

### 3.3.4.1. Procedimiento IR transmisión

Para el estudio de las características estructurales de los catalizadores se empleó la espectroscopia IR de transmisión. Los espectros de infrarrojo de transmisión se obtuvieron a temperatura ambiente en la región de 300-3900  $\text{cm}^{-1}$  en un modelo *NICOLET 710 FTIR*, con una resolución espectral de 1  $\text{cm}^{-1}$  y 128 acumulaciones en cada espectro. Para ello, 20 mg de muestra seca en polvo se mezclaron con 100 mg de bromuro potásico (KBr) y se prensaron para obtener una pequeña pastilla traslúcida.

### 3.3.4.2. Procedimiento FT-IR con adsorción de metanol

El espectro IR de la adsorción de metanol se realiza a temperatura ambiente en un espectrómetro Nexus 8700 *FTIR*, empleando un detector DTGS y una resolución de adquisición de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Antes de la adsorción de metanol, las muestras (una pastilla autoconsistente) se activan a 150 °C a vacío ( $1 \times 10^{-4}$  mbar) durante 2 horas. Posteriormente, el metanol se adsorbe a temperatura ambiente incrementando progresivamente la presión (1-6 mbar).

### 3.3.5. ESPECTROSCOPIA LASER-RAMAN (LRS)

La espectroscopia Raman es, en muchos casos, complementaria a la espectroscopia infrarroja, obteniendo también información sobre los niveles de energía vibracional y rotacional de una molécula. Cuando a una molécula se irradia una radiación electromagnética  $h\nu$  (fotón) puede ser transmitida, absorbida o dispersada. La espectroscopia Raman examina la frecuencia de la luz dispersada de las moléculas. Esta dispersión puede ser elástica o inelástica. La componente elástica se conoce como la dispersión Rayleigh y no contribuye al espectro Raman, siendo la componente inelástica la que da el espectro Raman. Como resultado de la colisión, la energía vibracional o rotacional de la molécula se modifica en una cantidad  $\Delta E_m$ . 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  $\Delta E_m$ .

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

Si la molécula gana energía, esto es  $\Delta E_m$  positiva, da lugar a un aumento de la radiación Stokes. Si la molécula pierde energía,  $\Delta E_m$  es negativa y da lugar a un aumento de radiación Anti-Stokes. En la dispersión Raman, la frecuencia del fotón incidente es normalmente mayor que  $\nu_m$ . Cuando el fotón incidente interacciona con una molécula en estado fundamental, la molécula absorbe la energía y aumenta de nivel momentáneamente a un nivel energético superior, pero inestable. La molécula inmediatamente pierde energía y cae a un nivel de menor energía, emitiendo un fotón dispersado. Si la molécula cae hasta el estado fundamental, que es lo más probable, el fotón dispersado tendrá la misma energía que el fotón incidente (dispersión Rayleigh).

Una pequeña proporción de moléculas caen a un nivel excitado de energía, emitiendo un fotón con menor energía que el fotón incidente (dispersión Stokes). Si la molécula está inicialmente en un estado excitado, puede absorber la energía del fotón volviendo entonces al nivel fundamental, emitiendo un fotón con una energía  $h\nu_m$  mayor que la del fotón incidente (dispersión anti-Stokes).

La espectroscopia Raman es un instrumento importante para la caracterización de materiales ya que diferentes estructuras moleculares dan lugar a distintos espectros Raman. En el intervalo del espectro comprendido entre 100 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas más interesantes para la determinación de las estructuras de los óxidos de vanadio y molibdeno. Así, las bandas asociadas a las vibraciones de tensión correspondientes al enlace  $M=O$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}$ ) terminal aparecen entre 770 y 1050  $\text{cm}^{-1}$ , las de  $M-O-M$  entre 500 y 800  $\text{cm}^{-1}$  y las asociadas a las vibraciones de flexión, por debajo de los 400  $\text{cm}^{-1}$  [13].

Los espectros Raman (en Transformada de Fourier) se obtuvieron mediante un espectrofotómetro *Renishaw system 1000*, equipado con un microscopio *Olympus*. Las muestras se excitaron con un láser de Argón ionizado (*Spectra Physics 171*), emitiendo radiación discreta a 785 nm (correspondiente a la luz verde visible en el espectro electromagnético) con una potencia de 2.5 mW. Adicionalmente, se adquirieron espectros de algunos de los sólidos con la radiación de 514 nm. Para cada muestra se adquieren varios espectros Raman en diferentes puntos, para determinar el grado de homogeneidad de la misma.

### 3.3.6. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Entre las técnicas de caracterización de superficie, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia de electrones para el análisis químico (ESCA), es la más utilizada. Es una técnica de caracterización superficial no destructiva que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración hasta unos 6 nm.

En XPS, se produce la irradiación de la superficie de una muestra con un haz de rayos X monocromático (líneas  $K\alpha_{1,2}$  de Mg o Al que tienen energías de 1253.6 y 1486 eV). Como consecuencia de la absorción de los fotones de rayos X por la muestra se produce una transferencia de energía del fotón a los electrones de las capas internas de los átomos de la superficie, dando como resultado la emisión de un haz de electrones que pueden ser analizados y separados en función de su energía. La energía de los fotoelectrones está relacionada con el entorno atómico y molecular de donde son generados [14]. De este modo, conociendo la energía del fotón irradiado y la energía cinética del electrón 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:

$$E_B = h\nu - E_K - W$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón;  $E_K$ , la energía cinética del fotoelectrón emitido;  $W$ , la función de trabajo del espectrómetro y;  $E_B$ , la energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). El equipo XPS procesa la señal y se obtiene un espectro donde se representa directamente la velocidad de recuento de electrones (electrones/s) frente a su energía de enlace.

Así, la aplicación fundamental del XPS es el estudio de la superficie de una muestra. Este estudio permite detectar los elementos presentes en la superficie y cuantificarlos, pero también se puede obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos presentes en la superficie.

Los análisis de XPS se han llevado a cabo en un instrumento de la marca SPECS, usando un ánodo de aluminio como fuente de rayos X ( $\text{Al K}_\alpha = 1486.6 \text{ eV}$ ). Para realizar el análisis, el portamuestras con una pastilla de la muestra, usando aproximadamente entre 30 y 60 mg de muestra, se introduce en el equipo de medida, donde permanece hasta alcanzar un vacío del orden de  $10^{-7}$  mbar. Después, la muestra se dirige a la línea de transferencia desde donde se puede distribuir a tres posibles cámaras: pre-cámara, cámara de reacción y cámara de análisis. En la pre-cámara se calienta la muestra a vacío para eliminar agua y otros compuestos lábiles y volátiles (posibles impurezas); la cámara de reacción, permite la introducción de gases para que reaccionen con la muestra a temperatura controlada; y, en la cámara de análisis se hace primeramente un espectro en el rango de energías de enlace entre 1400 y 0 eV, y luego se analizan en detalle las zonas de energía correspondientes a los átomos que más interesen, mediante acumulaciones de espectros centradas en una determinada región del espectro. La energía de ligadura (EB) se determina con una precisión de  $\pm 0.1 \text{ eV}$  y se regula mediante la señal C1s del carbono como referencia (284.6 eV). Los análisis de los espectros se han realizado empleando el software CASA.

### **3.3.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y MICROANÁLISIS DE RAYOS X (EDX)**

En la química catalítica es muy importante el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico para obtener tal información fue la microscopía óptica. Sin embargo, la resolución de un microscopio está limitada por la longitud de onda que emplea al irradiar la muestra para su visualización. En el caso de un microscopio óptico, donde se emplea luz visible (400-700 nm), el límite de resolución está alrededor de 550 nm aproximadamente [15]. El desarrollo de la microscopía electrónica ofrece mejores oportunidades. El uso de haces de electrones acelerados permite obtener longitudes de onda menores con las que irradiar, reduciendo así los límites de resolución y aumentando la resolución máxima que se puede alcanzar teóricamente (0.1 nm).

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

En un microscopio electrónico de barrido se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y, como consecuencia de ello, se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debido a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. La microscopía electrónica de barrido se fundamenta en las señales de los electrones retrodispersados y secundarios [16].

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

Tanto los electrones incidentes como los electrones retrodispersados pueden interactuar con los electrones que forman parte de los orbitales externos de los átomos de la muestra y expulsarlos, generando lo que se conoce como haces de electrones secundarios, que salen en todas direcciones y permiten obtener información sobre la morfología y la superficie de la muestra bajo estudio, ya que poseen una energía muy baja y sólo 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). La técnica EDS detecta los rayos X emitidos por la muestra durante el bombardeo de un haz de electrones sobre dicha muestra, determinando la composición elemental del

volumen analizado [16]. Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones de alta energía, procedente de la fuente, arranca electrones de capas internas (niveles K y L son los más utilizados, debido a su mayor energía) de los átomos de la superficie de la muestra. Esto, genera átomos excitados (ionizados) donde un electrón de un orbital de mayor energía ocupa el lugar del electrón expulsado y que, al volver a su estado fundamental emiten radiación de rayos X para equilibrar la diferencia de energía. La energía de estos rayos X es característica de cada átomo, lo que permite, mediante el empleo de un detector adecuado, la determinación cualitativa (medida de la  $\lambda$  emitida) y cuantitativa (intensidad de energía de una determinada  $\lambda$ , por segundo) de los elementos que componen una muestra.

En nuestro caso, las imágenes se han obtenido fundamentalmente mediante el uso de electrones secundarios, empleando un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM 6300 LINK ISIS*, equipado con un emisor termo-iónico convencional, trabajando a 20 kV y colocando la muestra a una distancia de 7 ó 15 mm de la lente del microscopio.

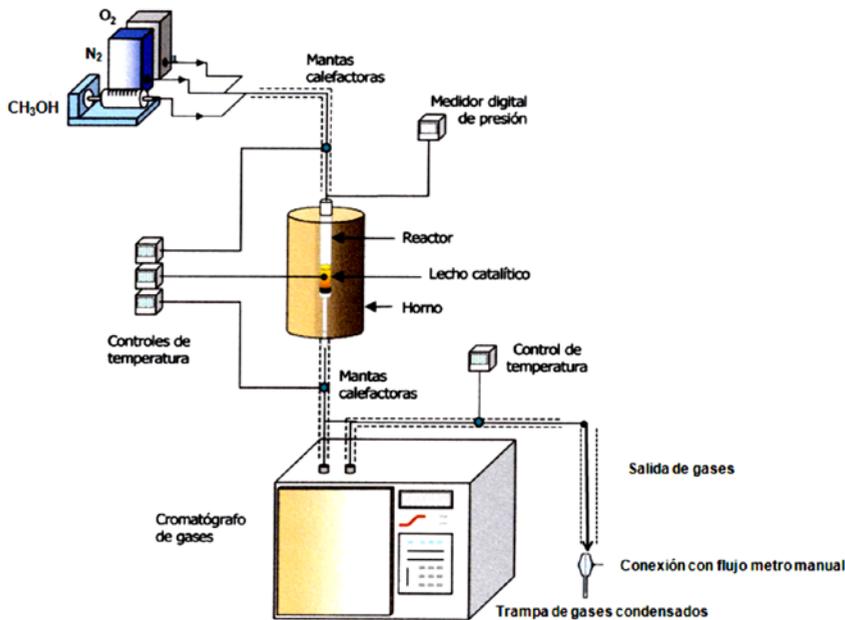
Además, el microscopio SEM utilizado tiene incorporado un sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), mediante el cual se pueden realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos que componen las muestras, previa visualización y selección "in situ" de la zona de análisis (extensa o puntual) en una micro-imágen de SEM. Se utilizó un sistema de microanálisis Oxford LINK ISIS System con el software SEMQUANT incorporado para el procesamiento de los datos, el cual introduce la corrección ZAF. El detector se calibró con un patrón de Cu a un voltaje de 20 kV, 100 s de adquisición, 3 s de procesado para cada adquisición, y 7 mm de distancia de la muestra a la lente. La muestra ha de ser fijada y deshidratada antes de introducirla en la cámara de vacío de microscopio SEM. La muestra se prepara mediante una cinta adhesiva de doble cara sobre un porta-muestras de carbono donde se sitúa la muestra, de forma que se obtenga una película de sólido lo más fina posible donde las partículas están fijadas y no se muevan cuando se hagan los barridos para obtener las imágenes en el microscopio. Antes de introducir la muestra en el microscopio se realiza un recubrimiento de oro, para la obtención de imágenes, o carbono, si se va a realizar además microanálisis.

### 3.4. ENSAYOS CATALÍTICOS EN LA OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL

#### 3.4.1. SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de reacción utilizado en todo momento para las pruebas de reacción catalíticas con metanol, es el esquematizado en la [Figura 3.1](#). Consta fundamentalmente de tres partes:

- La alimentación del reactivo junto con los gases (oxidante e inerte).
- El reactor que contiene el catalizador.
- El cromatógrafo de gases que monitoriza-analiza cualitativamente y cuantitativamente los productos de reacción formados y los reactivos no convertidos.



**Figura 3.1.** Equipo de reacción para estudios catalíticos en la reacción de oxidación con metanol.

En las condiciones habituales de trabajo, al equipo de reacción se le hace pasar una mezcla gaseosa con un flujo total de 100 ml/min. La alimentación estándar consta de MeOH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, con una relación molar de 6/13/81 % respectivamente. La masa de catalizador empleada varía entre 0.1 y 0.4 g. Antes de llevar a cabo la reacción, los catalizadores se molturan y tamizan con un tamaño de partícula entre 0.25 y 0.60 mm a fin de evitar problemas de difusión de gases y de sobrepresión en las líneas. En todos los experimentos, además, se adiciona SiC (tamaño de partícula  $\geq 0.8$  mm) manteniendo constante el lecho del catalizador. La reacción se sigue on-line con un cromatógrafo de gases conectado directamente a un PC.

El reactor empleado es tubular de cuarzo de lecho fijo, con una longitud de 330 mm y un diámetro interno y externo de 10 mm y 12 mm, respectivamente. El reactor está provisto de una vaina cilíndrica hueca (dentro de la sección del diámetro interno) que parte del lado superior (cuello del reactor) hasta el lecho donde se deposita el catalizador, por donde se introduce un termopar coaxial hasta la mitad del lecho catalítico. En el interior del reactor, se encuentra una placa porosa donde se deposita el catalizador, permitiendo el paso de los gases de la alimentación pero no del catalizador. Al reactor lo recubre un horno, proporcionando el calor necesario para alcanzar la temperatura deseada. El reactor se coloca verticalmente en el interior del horno (encamisado) y en línea con el sistema de reacción.

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo aproximadamente entre 135 y 440 °C, manteniéndose las líneas de entrada y salida del reactor plenamente calefactadas a 150 °C para evitar que el metanol y los productos químicos formados condensen y formen sólidos por enfriamiento que taponen las conducciones.

### 3.4.2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO CATALÍTICO

El metanol se alimenta inicialmente como líquido al sistema de reacción por medio de una jeringa que es accionada por una bomba perfusora. El metanol llega al precalentador (que se encuentra a 150 °C) donde se vaporiza entrando en contacto con los gases de la mezcla ( $O_2$  como oxidante y  $N_2$  como inerte). A continuación la mezcla homogénea de metanol, oxígeno y nitrógeno se introduce en el reactor en fase gas, donde se encuentra el catalizador a estudiar.

Para el comienzo de la reacción, se selecciona una temperatura del horno para realizar un blanco de reacción, es decir, una temperatura a la cual no se observe reacción (en nuestro caso a 135 °C en el lecho), que nos permita obtener un área inicial del reactivo (metanol) como referencia. De esta manera sabemos cuánto metanol está entrando al reactor y sale sin reaccionar de acuerdo al flujo o velocidad programada a la bomba perfusora. Este valor de área (metanol blanco) es necesario para realizar los balances de carbono. Posteriormente después del blanco, se selecciona la primera temperatura de reacción a la que se desea realizar el ensayo catalítico y, una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio o estacionarias, se procede a la realización del análisis de reactivos y productos mediante el cromatógrafo de gases colocado en línea con el sistema de reacción. Se repite la misma operación para el resto de temperaturas, realizando los análisis por triplicado para cada temperatura de reacción, con el fin de comprobar la estabilidad de los resultados. Los resultados catalíticos que se muestran en el presente trabajo son un promedio de los tres análisis llevados a cabo a cada temperatura. Al igual que el pre-calentador, las conducciones de salida se encuentran calefactadas a 150 °C para evitar la condensación de los reactivos y productos de reacción.

Para comprobar que los resultados obtenidos son consecuencia de la presencia del catalizador, se realizaron blancos de reacción en ausencia de catalizador a la máxima temperatura de trabajo (440 °C). La conversión de metanol observada fue despreciable, no superando el 1% de conversión.

### 3.4.3. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Tanto los reactivos no reaccionados como los productos obtenidos, se analizaron con un cromatógrafo de gases AGILENT 7890A, equipado con un detector de “conductividad térmica” (TCD). El aparato consta de dos columnas cromatográficas para la separación de los distintos componentes. Las columnas empleadas son específicas para los productos obtenidos en la reacción de oxidación de metanol:

- Columna 1: RESTEK Rt<sup>®</sup>-U-BOND, 30 m, 0.53 mm DI, 20  $\mu\text{m}$  df, ( $T_{\text{max. prog}} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).  
Separa el formaldehído, dimetiléter, metanol, formiato de metilo, dimetoximetano,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Columna 2: Tamiz molecular, HP MOLESIEVE, 30 m, 0.53 mm DI y 25  $\mu\text{m}$  df.  
Separa el  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y el  $\text{CO}$ .

El gas portador que arrastra los componentes de la muestra a través de las columnas, es He, y sus flujos se han mantenido constantes por las columnas cromatograficas. La temperatura del detector y del inyector es de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Con el fin de una mejor separación de los componentes en el tiempo de análisis, se estableció una rampa de temperaturas en el horno del cromatógrafo.

El fundamento de la separación cromatográfica gaseosa es la diferente velocidad de difusión de los distintos componentes a través de la columna cromatográfica. Para ello, cada producto analizado abandona la/s columna/s en un tiempo determinado, que se denomina tiempo de retención y que podemos seguir evolutivamente en pantalla. Este tiempo realmente nos informa, cuando los componentes de la mezcla gas circulando en columna, abandonan ésta para ser detectados y analizados, la salida de cada componente se va haciendo de forma escalonada, dependiendo de la conductividad térmica de cada componente, volatilidad ( $n^{\circ}$  átomos de carbono), tensión superficial, etc.

Una vez el componente ha atravesado la columna, el TCD lo detecta y emite una señal que es proporcional a la cantidad del componente en la muestra. Esta señal es recogida por un integrador que nos da un pico por cada producto. El área que está encerrada en dichos picos determina la cantidad de compuesto. Para relacionar la

concentración de un componente con el área de un pico se necesita un factor de corrección, que se denomina factor de respuesta o factor de respuesta absoluto, siendo dicho parámetro constante en ese mismo detector y columna cromatográfica, independientemente de la concentración empleada en la muestra.

$$C_i = A_i \cdot F_i \rightarrow F_i = \frac{C_i}{A_i}$$

Donde:

$C_i$  es la concentración del compuesto  $i$ ;  $A_i$  es el área encerrada bajo el pico correspondiente al compuesto  $i$  (es decir, según esta ecuación sería la pendiente de la recta para cada concentración de  $i$  aplicada a la muestra de  $n$  componentes); y  $F_i$  es el factor de respuesta del compuesto  $i$  en el detector, siendo un valor constante.

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  $j$ .

$$F_{ij} = \frac{F_i}{F_j}$$

Donde:

$j$  se refiere al reactivo;  $i$  se refiere al producto de reacción.

Se determina el factor de respuesta relativo para cada analito con respecto al patrón interno, siendo éste la unidad en una muestra de  $n$  componentes, con la siguiente expresión:

$$F_{\text{analito con respecto al patrón interno}} = \frac{F_{\text{analito}}}{F_{\text{patrón interno}}} = \frac{\frac{C_{\text{analito}}}{A_{\text{analito}}}}{\frac{C_{\text{patrón interno}}}{A_{\text{patrón interno}}}}$$

En la [Tabla 3.1](#) se detallan los tiempos de retención y factores de respuesta relativos al metanol, necesarios para los cálculos de los parámetros descriptores de las propiedades catalíticas, hallados experimentalmente para cada componente.

**Tabla 3.1.** Tiempos de retención y factores de respuesta relativos al metanol de los compuestos carbonados.

Productos	$t_{\text{retención}}$ (min)	Factores de respuesta relativos al
		metanol
CO <sub>2</sub>	7.2	1.02
CO	17.4	0.80
CH <sub>4</sub> <sup>a</sup>	12.1	0.60
HCHO <sup>b</sup>	13.5	0.70
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	20.2	1.35
CH <sub>3</sub> OH <sup>d</sup>	25.7	1.00
HCOOCH <sub>3</sub> <sup>e</sup>	29.0	2.04
(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>f</sup>	32.4	1.75
HCOOH <sup>g</sup>	> 32.8	1.11

<sup>a</sup>Metano; <sup>b</sup>Formaldehido; <sup>c</sup>Dimetiléter; <sup>d</sup>Metanol; <sup>e</sup>Formiato de metilo; <sup>f</sup>Dimetoximetano; <sup>g</sup>Ácido fórmico.

### 3.4.4. CÁLCULO DE CONVERSIÓN, SELECTIVIDAD Y RENDIMIENTO

Se define *conversión de un compuesto j*, como el número de moles del compuesto j reaccionados, por cada mol de dicho componente presente inicialmente.

$$X_j = \frac{\sum \text{productos} \frac{A_i}{F_{ij} \cdot w_i} \cdot w_j}{A_j + \sum \text{productos} \frac{A_i}{F_{ij} \cdot w_i} \cdot w_j}$$

Donde:

j se refiere al reactivo al que se refiere la conversión

i denota al producto de reacción.

A<sub>i</sub> es el área encerrada bajo el pico correspondiente al compuesto i.

X<sub>j</sub> es la conversión del reactivo j.

w<sub>i</sub> es el número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular de i.

Se define la **selectividad** de un producto *i* respecto del alimento *j*, como la proporción del reactivo *j* reaccionado, que se ha transformado en el producto *i*, la suma de selectividades de todos los productos de reacción con átomos de carbón ha de ser 100.

$$S_{ij} = \frac{\frac{A_i \cdot w_i}{F_{ij} \cdot w_j}}{\sum \text{productos} \frac{A_i \cdot w_i}{F_{ij} \cdot w_j}}$$

Donde:

$S_{ij}$  es la selectividad del producto *i* respecto del reactivo *j*.

Se define el **rendimiento** de un producto *i* respecto del alimento reactivo *j*, a la proporción inicial del reactivo *j* que se ha convertido en el producto *i*. Se puede calcular multiplicando la conversión del componente *j* por la selectividad del producto *i* respecto del reactivo *j*.

$$R_{ij} = \frac{\frac{A_i \cdot w_i}{F_{ij} \cdot w_j}}{A_j + \sum \text{productos} \frac{A_i \cdot w_i}{F_{ij} \cdot w_j}}$$

Donde:

$R_{ij}$  es el rendimiento del producto *i* respecto del reactivo *j*.

Otro factor importante a tener en cuenta en la reacción de oxidación catalítica es el denominado tiempo de contacto ( $W/F$ ), el cual nos proporciona información del tiempo que tarda el alimento, mezcla gaseosa reactante o flujo molar total, en atravesar la masa del lecho catalítico. Como es habitual en reacciones de oxidación, en este trabajo el tiempo de contacto se ha definido por practicidad como  $W/F$ , es decir como el cociente entre la masa del catalizador (gramos) y el flujo molar total de la mezcla reactante (moles/h). En condiciones normales de trabajo, la conversión del reactivo aumenta conforme aumentamos el tiempo de contacto.

### **3.5. ENSAYOS CATALÍTICOS EN LA TRANSFORMACIÓN ANAERÓBICA DE METANOL**

La transformación anaeróbica de metanol se ha llevado a cabo en el mismo sistema de reacción empleado para la oxidación parcial de metanol a formaldehído y/o dimetiléter, salvo que en este caso se desconecta la alimentación de oxígeno, aumentando el flujo de nitrógeno y manteniendo el de metanol como en las reacciones de oxidación. El flujo total del alimento a la entrada del reactor sigue manteniéndose en 100 ml/min.

#### **3.5.1. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO CATALÍTICO**

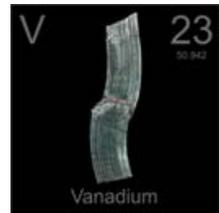
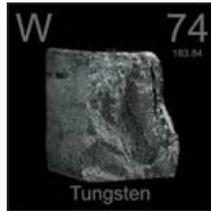
Los ensayos catalíticos se llevan a cabo a presión atmosférica y a una determinada temperatura de reacción donde la conversión se sitúe dentro del rango 50-80 %. Habitualmente este tipo de prueba catalítica se ha llevado a cabo el día siguiente de haber hecho reacción por oxidación con el mismo catalizador, es decir, reutilizando el catalizador. Indicar que los catalizadores empleados son muy estables en condiciones aeróbicas y, por tanto, haber realizado un ensayo previo no modifica el comportamiento comparado con el catalizador fresco. En este caso, las relaciones empleadas de MeOH/N<sub>2</sub> han sido 6:94 %. Los tiempos de contacto (W/F) empleados, varían en función de la carga de catalizador colocado en el interior del reactor (0.2-0.4 gr).

Una vez alcanzada una conversión dentro del rango adecuado, y estando el sistema de reacción en estado estacionario, se realizan pinchazos de manera continua en el tiempo, hasta comprobar cómo la conversión de partida va disminuyendo. El objetivo de estos experimentos es comprobar si el catalizador probado tiende a desactivarse con el tiempo, es decir, si la velocidad de desactivación es más lenta o más rápida en función del tipo de catalizador empleado o las condiciones aplicadas en la reacción (tiempo de contacto, W/F, o bien condiciones de alimentación). La caída de la conversión y las selectividades de los productos se van comprobando en cada pinchazo conforme van disminuyendo o aumentando las áreas cromatográficas de los distintos compuestos involucrados en la reacción.

## REFERENCIAS

- [1] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309.
- [2] L.B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography* 32 (1999) 36.
- [3] M. Faraldos, C. Goberna, (Editoras), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* (2002).
- [4] J. Ryczkowski, *Catal. Today* 68 (2001) 263.
- [5] I. E. Wachs, *Catalysis Today* 27 (1996) 437.
- [6] P. A. Jacob, *Carboniogenic Activity of Zeolites* 33, Amsterdam (1977).
- [7] J. Le Bars, J. C. Védrine, A. Auroux, S. Trautmann, M. Baerns, *Appl. Catal A: Gen.* 119 (1994) 341.
- [8] J. C. Lavalley, *Catal. Today* 27 (1996) 377.
- [9] A. A. Tsyganenko, D. V. Pozdnyakov, V. N. Filimonov, *J. Molec. Structure* 29 (1975) 299.
- [10] G. Busca, *Catal. Today* 27 (1996) 457.
- [11] A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1159.
- [12] J. A. Anderson, C. H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Condensed Phases* 85 (1989) 1129.
- [13] M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
- [14] J. C. Vickerman, I. Gilmore, *Surface Analysis: The principal techniques*, (2009).
- [15] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, (2001).
- [16] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Vol. 1*, (2003).

# 4



***Transformación  
aeróbica de metanol  
WMeO (Me = Ti, Mo, V)***



## 4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

El metanol es uno de los principales productos químicos producidos a nivel mundial, con aplicaciones dentro de diferentes sectores, incluyendo productos intermedios químicos y combustibles [1-5]. Tal como se ha mencionado en la introducción, el metanol puede utilizarse para producir diferentes productos químicos, incluyendo formaldehído y dimetiléter. Durante la última década, el dimetiléter ha recibido una mayor atención como combustible alternativo sostenible para los motores Diesel. Los catalizadores ácidos más típicos para la deshidratación de metanol a DME incluyen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zeolitas y óxidos mixtos/soportados [6-13].

En el caso de los materiales zeolíticos, se ha estudiado recientemente la influencia del tamaño de los poros o la topología de zeolitas tipo BEA (zeolita beta), MFI (zeolita tipo ZSM-5) y FER (zeolita tipo ferrierita) en la reacción de deshidratación de metanol a éter dimetilico [13]. Se ha observado que la zeolita tridimensional de poro más grande (BEA), era muy efectiva en la conversión de metanol, pero el tamaño del canal y los espacios de conexión topológicos permitían la formación rápida de precursores de coque que disminuían rápidamente las prestaciones del catalizador. El mismo fenómeno se observó para los materiales con estructura MFI. Por el contrario, la zeolita FER de poros pequeños 2-D, mostró una muy buena selectividad a alta temperatura con una conversión de metanol prometedora y con mayor estabilidad que las otras zeolitas.

En general en los materiales zeolíticos se ha observado una alta selectividad a DME. Además, la conversión de metanol se ha mostrado dependiente tanto de la concentración de centros ácidos como de la hidrofobicidad superficial [14-19].

De entre los catalizadores potenciales para la deshidratación de metanol sobre catalizadores no zeolíticos destacan aquellos basados en heteropoliácidos. En efecto, los heteropoliácidos (HPAs), en especial aquellos con estructura Keggin y con wolframio, presentan actividades catalíticas muy altas para la deshidratación de alcoholes [20-26]. De hecho, algunos catalizadores basados en heteropoliácidos presentan conversiones superiores a los alcanzados con catalizadores ácidos sólidos convencionales. Un ejemplo

es el  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  soportado sobre  $\text{TiO}_2$ , en el que se observa la reacción de deshidratación a temperaturas tan bajas como  $140\text{ }^\circ\text{C}$  [24].

De los materiales con wolframio descritos en la reacción de deshidratación de metanol a DME, destaca el empleo de óxidos de wolframio soportados [27-29]. Estos catalizadores muestran también propiedades catalíticas interesantes en un buen número de reacciones de interés industrial, tales como la deshidratación de isopropanol o propanol [27,30], isomerización de alcanos [31], o la metátesis de olefinas [32,33]. Para muchas de estas reacciones, las propiedades ácidas de los óxidos de wolframio soportados juegan un papel clave en su rendimiento catalítico. En el caso de la deshidratación de metanol, existen varios trabajos en los que se han estudiado los óxidos de wolframio soportados sobre diferentes óxidos metálicos ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ ) modificando el contenido de  $\text{WO}_3$  [34-36]. En estos casos, el producto mayoritario es el DME, excepto para el catalizador  $\text{WO}_3/\text{CeO}_2$  en el que se observa la formación de formaldehído [35]. En cualquier caso, se observa que tanto la estructura molecular de las especies  $\text{WO}_x$  como las características ácidas de los catalizadores, están influenciadas por la densidad superficial del W, observándose además una buena correlación entre el rendimiento catalítico para la formación de dimetiléter y las propiedades ácidas del catalizador.

Por otro lado, y aunque los catalizadores de óxido de wolframio soportados son menos activos en la deshidratación con metanol que los catalizadores convencionales tipo zeolita [37], presentan la ventaja de no poseer centros ácidos muy fuertes, lo que puede evitar o mitigar la desactivación de los catalizadores. Además, la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  no debería tener un impacto negativo en el rendimiento catalítico.

Los catalizadores de óxido de niobio soportado también se han mostrado activos y selectivos en la deshidratación de metanol [36,38-41], debido a su prominente carácter ácido. Por otra parte, y tal y como se describe en la introducción de esta memoria, la presencia de ciertos catalizadores con propiedades redox dan lugar a la formación de formaldehído. Si bien el proceso industrial se lleva a cabo empleando catalizadores basados en plata o en mezclas de molibdato de hierro/molibdita [42-44], en la última

década, ha habido un interés creciente por el estudio de materiales con vanadio [45,46]. En este sentido, los catalizadores de óxidos de vanadio soportado han sido los que han despertado mayor interés.

Los óxidos de vanadio, y sus correspondientes materiales soportados, se han estudiado intensamente durante las tres últimas décadas. La fácil conversión entre los óxidos de diferente estequiometría y la formación de vacantes de oxígeno capacitan a los óxidos de vanadio para ser catalizadores interesantes en un gran número de reacciones de oxidación parcial [47]. En este sentido, los catalizadores basados en óxido de vanadio se han empleado ampliamente en la industria en procesos de oxidación y amoxidación de hidrocarburos en fase gaseosa [48-54]. Además, se han estudiado para un buen número de reacciones como pueden ser la obtención de acroleína a partir de propeno [55,56], la oxidación de compuestos policíclicos [69,70-73], la oxidación y/o amoxidación de propano [59,67,68] y n-butano [62-66], la transformación de hidrocarburos aromáticos o para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de alcanos de cadena corta [47,49,57-61].

En el caso de la oxidación parcial de metanol, el comportamiento catalítico de los catalizadores de vanadio soportados puede estar relacionado con [46,74]: (i) la naturaleza de las especies  $V^{n+}-O$  (es decir, coordinación, agregación y estado de oxidación de las especies V; ii) las propiedades redox de los catalizadores (es decir, la relación  $V^{5+}/V^{4+}$  en condiciones de reacción, que están influenciadas por la presencia de promotores y la naturaleza del soporte de óxido metálico), y (iii) el carácter ácido-base de los catalizadores, que influye fuertemente en la adsorción de los reactivos y la desorción de los productos de oxidación parcial y finalmente determina la selectividad a olefinas.

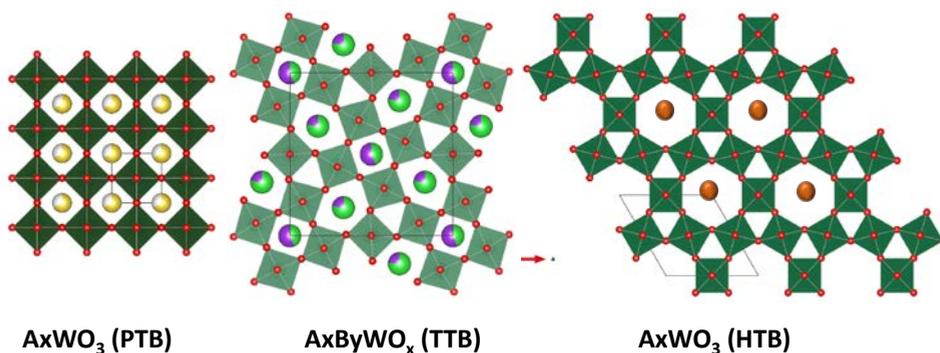
La naturaleza de las especies de vanadio y las propiedades catalíticas de los catalizadores a base de óxidos de vanadio están fuertemente influenciadas por la naturaleza del soporte y la dispersión del componente activo [46,75]. De hecho, dependiendo del material de apoyo y la concentración de especies  $VO_x$ , el óxido de vanadio soportado puede encontrarse como aislado en forma de monovanadatos tetraédricos, como dominios de polivanadato unidimensionales o bien como cristales de  $V_2O_5$  [47-64].

Por último, también es posible tener ambas reacciones (ácidas y redox) si el catalizador presenta centros ácidos y centros redox [26]. En ese caso, sería posible determinar la velocidad específica para cada reacción a partir de los resultados de selectividad de los productos principales de reacción: dimetiléter y formaldehído.

Recientemente, se ha propuesto la síntesis de materiales basados en bronce de wolframio parcialmente sustituidos con otros elementos de metales de transición [83], como posibles catalizadores para reacciones que requieren la presencia de centros ácidos y/o redox. Un ejemplo, son los bronce de wolframio, en especial con metales alcalinos, del tipo  $A_xWO_{3-y}$ , los cuales se han estudiado en las últimas tres décadas dado su interés como materiales para sensores de diferentes gases ( $NH_3$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ , etc), como electrodos o como materiales electrocrómicos en reacciones fotocatalíticas [84-87]. Más recientemente los bronce hexagonales de wolframio (W) se han estudiado como posibles materiales microporosos para intercambio de cationes de metales alcalinos pesados, y cationes radiactivos tales como  $^{137}Cs$  ó  $^{90}Sr$  [88,89].

Los materiales basados en óxidos de wolframio con estructura de bronce hexagonal (h- $WO_x$  o HTB), son óxidos no estequiométricos, cercanos a la familia de las perovskitas, que se caracterizan por presentar características ácidas, debido a la presencia de especies  $W^{6+}$  (asociados a centros ácidos Lewis) y  $W^{5+}$  (asociados a centros ácidos Brønsted) en una red tridimensional [83]. Los átomos de wolframio comparten las esquinas de los octaedros ( $WO_6$ ) formando túneles hexagonales con cationes (alcalinos, o amonios) en su interior y túneles trigonales a lo largo del eje c [90,92]. Un ejemplo de la estructura de un bronce de wolframio hexagonal,  $A_xWO_3$  (HTB) se muestra en Figura 4.1.

El tipo de estructura (y el tamaño de los canales) que se forma depende del catión. Así, para favorecer la formación de la estructura HTB, es necesaria la presencia de cationes de gran tamaño ( $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ) [91]. Pero, el máximo contenido de cationes que se pueden alojar en los huecos hexagonales se produce para relaciones  $Me/W = 0.33$ , que corresponde al máximo contenido de huecos en la estructura. También la estabilidad de estos materiales depende, además de las condiciones de síntesis, del contenido de cationes alojados en el interior de los canales ( $0.19 < Me/W < 0.33$ ) [87,88,90,93,94].



**Figura 4.1.** Estructura, en el plano ab, de bronce de óxidos de wolframio con estructura perovskita (PTB), tetragonal (TTB) y hexagonal h-WO<sub>x</sub> (HTB). A y B son cationes alcalinos y alcalino térreos, respectivamente.

Por otra parte, estos materiales se han preparado generalmente por reacción en estado sólido a temperaturas relativamente altas (600 a 1000 °C). Así, *Magneli* [95] describió la estructura de los bronce de wolframio hexagonal de materiales  $M_xWO_3$  ( $M = K^+$ ,  $Rb^+$  y  $Cs^+$ ), los cuales se preparaban por reacción de estado sólido a 500-800 °C, empleando mezclas de  $WO_3$  con los correspondientes wolframatos de K, Rb ó Cs, en una atmosfera reductora [95,96]. En estas condiciones parte del wolframio, presenta un estado de oxidación +5, y como compensación de carga, se van incorporando cationes en los túneles hexagonales. El tipo de estructura que se puede formar va a depender también del catión que ocupa las posiciones de los túneles. En general, los cationes pequeños (como  $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ) favorecen la formación de bronce con estructura perovskita (PTB) [95-97], los cationes intermedios (como el  $Na^+$ ) favorecen la formación de bronce tetragonales (TTB) y los cationes de mayor tamaño (como  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ba^{2+}$ ) favorecen la formación de la estructura hexagonal (HTB) (Fig. 4.1). Estos bronce sintetizados a elevada temperatura tienen una muy baja capacidad de intercambio iónico y no pueden ser hidratados [96,97].

El bronce de óxido de wolframio hexagonal h-WO<sub>x</sub>, es muy activo y moderadamente selectivo en la formación de acroleína a partir de glicerol [55,56], con rendimientos muy pobres de ácido acrílico [83]. Sin embargo, la incorporación isomórfica de vanadio a la estructura del bronce hexagonal favorece un aumento considerable de la formación de ácido acrílico a partir de glicerol, debido a las propiedades redox de las

especies vanadio [83]. En efecto, la reacción de glicerol a ácido acrílico requiere dos etapas consecutivas [98,99]: i) la transformación inicial de glicerol a acroleína (en centros con propiedades ácidas) [56,100,101]; ii) la oxidación parcial de acroleína a ácido acrílico (en centros con propiedades redox). En este sentido, el empleo de bronce parcialmente sustituidos con vanadio [83] sería una alternativa interesante a otras aproximaciones propuestas en los últimos años [102-105].

En el presente capítulo, se estudia la influencia en las propiedades catalíticas para la transformación aeróbica de metanol con la incorporación isomórfica de titanio o vanadio al bronce de óxido de wolframio con estructura de bronce hexagonal (HTB). Esto, nos ayudará a entender mejor las propiedades ácidas y/o redox de estos materiales en condiciones de reacción. La presencia de oxígeno no es necesaria para la deshidratación del glicerol. Sin embargo, su presencia mitiga la desactivación del catalizador evitando la formación de depósitos de carbón durante los ensayos catalíticos de acuerdo con las referencias [104,106]. En efecto, se ha propuesto que, en reacciones de catálisis ácida, la presencia de oxígeno en la alimentación podría eliminar la formación de coque, favoreciendo una mayor estabilidad del catalizador [56,102,103,107-109].

## 4.2. TRANSFORMACIÓN AEROBICA SELECTIVA DE METANOL CON CATALIZADORES W-Ti-O

### 4.2.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE TITANIO

#### 4.2.1.1. Caracterización físico-química de los catalizadores

En todos los casos los precursores se han preparado por síntesis hidrotérmal con relaciones molares Ti/W en el gel de síntesis de  $x/1$ , para  $x = 0.1$  a  $0.4$  [83,109,110]. En la [Tabla 4.1](#) se muestran las características de los catalizadores basados en óxidos de wolframio y titanio. La cantidad final de titanio incorporada en las muestras tratadas térmicamente (es decir, la relación atómica Ti/(W+Ti) final) fue ligeramente inferior a la empleada en el gel de síntesis, en especial para los materiales con mayores contenidos de titanio. Este tipo de materiales presentan áreas superficiales moderadamente altas, aumentando con el contenido de titanio. La mayor área se obtiene con el catalizador W-Ti-5 ( $38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), probablemente debido a la presencia de partículas pequeñas de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 4.1.** Características de los catalizadores de W-Ti-O sintetizados.

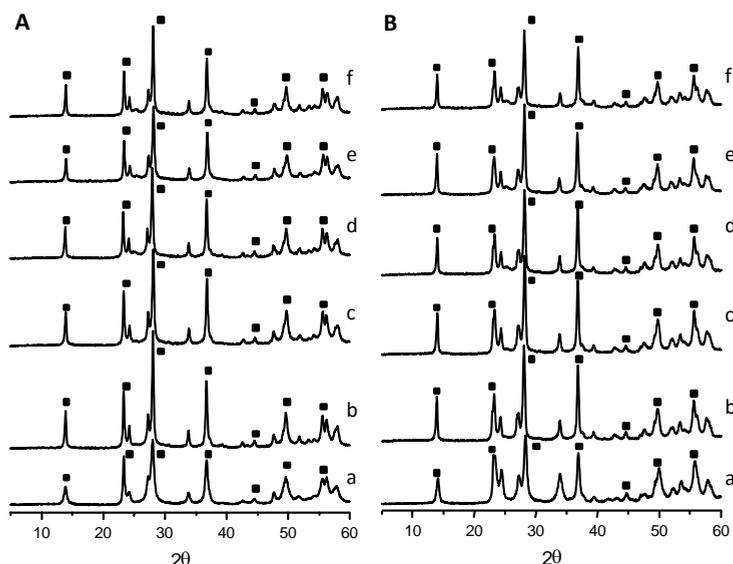
Muestra <sup>a</sup>	Ti/(W+Ti)		$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Resultados TPD-NH <sub>3</sub> <sup>c</sup>		Fases Cristalinas (XRD) <sup>d</sup>
	Gel	Final <sup>b</sup>		$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$	$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{ m}^{-2}$	
W-Ti-0	0	0	27	135	5.0	HTB
W-Ti-1	0.09	0.13	14	68.3	5.1	HTB
W-Ti-2	0.17	0.19	17	87.5	5.3	HTB
W-Ti-3	0.25	0.17	26	77.7	3.0	HTB
W-Ti-4	0.29	n.d.	31	94.5	3.1	HTB
W-Ti-5	0.38	0.23	38	104	2.7	HTB, $\text{TiO}_2$
m-WO <sub>3</sub>	0	0	2	21.3	10.7	Monoclínica

a) El óxido de wolframio, sin Ti (W-Ti-O), fue tratado térmicamente a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (h-WO<sub>x</sub>) o a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (m-WO<sub>3</sub>), mientras que los materiales W-Ti-O se trataron a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . b) Las composiciones de los catalizadores activados térmicamente se han obtenido por EDX. c) Los resultados TPD-NH<sub>3</sub>: Cantidad de NH<sub>3</sub> adsorbido en  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$  o  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{ m}^{-2}$ ; d) Fases cristalinas determinadas por DRX: Bronce de wolframio hexagonal (HTB) [JCPDS: 85-2459];  $\text{TiO}_2$  [JCPDS: 33-1381], [JCPDS: 34-0180].

En la [Figura 4.2](#) se muestran los difractogramas de XRD de los catalizadores de W-Ti-O, antes ([Figura 4.2-A](#)) y después ([Figura 4.2-B](#)) del tratamiento térmico a 500 °C en atmósfera de N<sub>2</sub>. Con fines comparativos, se ha incluido el difractograma de una muestra de óxido de wolframio con estructura HTB, h-WO<sub>x</sub> ([Figura 4.2, difractograma a](#)), que muestra picos de difracción a  $2\theta = 14.41^\circ, 23.00^\circ, 24.25^\circ, 27.22^\circ, 28.23^\circ, 33.95^\circ, 36.92^\circ, 43.13^\circ, 44.90^\circ, 49.66^\circ, 55.90^\circ$  y  $58.27^\circ$  [JCPDS: 33-1387] [[111](#)].

En el caso de los materiales W-Ti-O antes de la activación térmica ([Figura 4.2-A](#)), se observa mayoritariamente la presencia de la fase hexagonal, h-WO<sub>x</sub>, con picos de difracción a  $2\theta = 14.41^\circ, 23.00^\circ, 28.23^\circ, 36.92^\circ, 44.90^\circ, 49.66^\circ$  y  $55.90^\circ$ . Por otra parte, no se ha detectado la presencia de otras fases cristalinas.

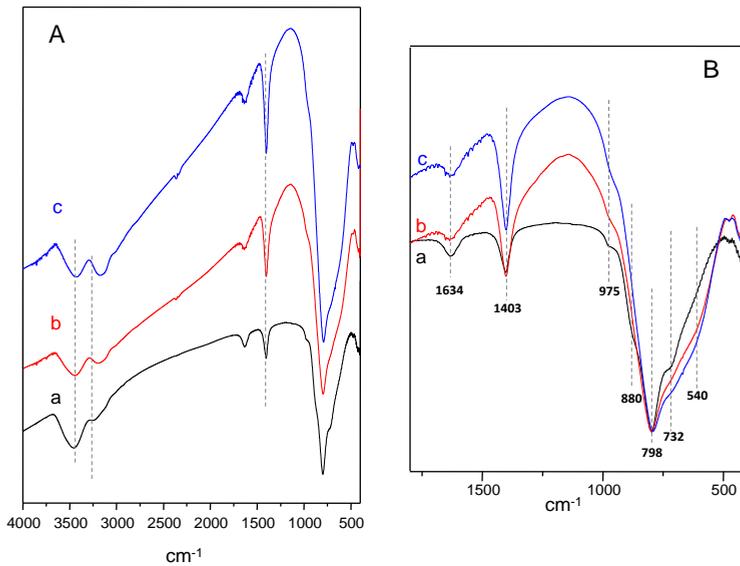
En la [Figura 4.2-B](#) se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores activados térmicamente. Se puede observar que, en la mayoría de los casos, los difractogramas son similares antes y después de la activación térmica y, por tanto, podemos concluir que existe presencia mayoritaria de la fase del bronce de wolframio hexagonal. Sin embargo, conforme aumenta el contenido de titanio en los catalizadores, se observan ligeros cambios en la intensidad relativa de los picos de difracción ([Figura 4.2-B, difractogramas b-f](#)). Debemos señalar también, que en los materiales con titanio aparecen unos picos de difracción de muy baja intensidad a valores de  $2\theta = 27.40^\circ, 39,21^\circ$  y  $54.20^\circ$ . Estos picos sugieren la presencia minoritaria de TiO<sub>2</sub> (anatasa).



**Figura 4.2.** Difractogramas de rayos X de los materiales de wolframio y titanio, antes (A) y después (B) del tratamiento térmico a 500°C en flujo de N<sub>2</sub>: a) W-Ti-0; b) W-Ti-1; c) W-Ti-2; d) W-Ti-3; e) W-Ti-4; f) W-Ti-5. Símbolos: (■) Bronce de óxido de wolframio hexagonal (HTB).

En la [Figura 4.3](#) se muestran los espectros infrarrojos de los materiales W-Ti-O de síntesis, es decir, antes del tratamiento térmico. Todos ellos muestran espectros IR muy parecidos, con la presencia de una banda ancha centrada a 798 cm<sup>-1</sup> ([Figura 4.3, espectros a-c](#)), la cual puede asignarse a los modos de estiramiento O-W-O del óxido de wolframio con estructura HTB [[111-114](#)]. La intensidad de esta banda ancha aumenta con el contenido de titanio. También se observa otras bandas menos intensas a 975 (dobles enlaces W=O), 880 (dobles enlaces Ti=O), 732 (W-O-X; X = W o Ti) y 540 cm<sup>-1</sup> (relacionada con los modos de vibración W-O-Ti) [[115](#)].

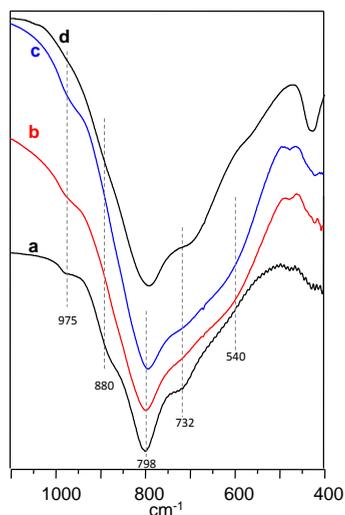
Además, todos estos espectros muestran dos bandas a 1403 y 1634 cm<sup>-1</sup> relacionadas con cationes amonio (su intensidad se incrementa a medida que aumenta el contenido de titanio en los catalizadores) y de agua (enlaces O-H), respectivamente [[83,113](#)]. Por último, se observan además dos bandas a, aproximadamente, 3165 y 3432 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la presencia de grupos N-H y O-H, respectivamente.



**Figura 4.3.** Espectros FTIR de los materiales de síntesis (antes del tratamiento térmico) en región IR 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  (A) y en la región entre 500-1800  $\text{cm}^{-1}$  (B): a) W-Ti-0; b) W-Ti-2; c) W-Ti-4.

En la [Figura 4.4](#) se muestran los espectros infrarrojos de los catalizadores de W-Ti-O después del tratamiento térmico a 500 °C. En todos los casos se observan espectros muy parecidos, con una banda ancha centrada a 798  $\text{cm}^{-1}$ , que puede ser asignada a los modos de alargamiento O-W-O del óxido de wolframio con estructura HTB [111-114]. Debemos mencionar que las intensidades de las bandas observadas a 880 y 975  $\text{cm}^{-1}$  disminuyen a medida que aumenta el contenido de titanio en el catalizador. Lo mismo ocurre con la banda a 540  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada con los modos de vibración de enlaces W-O-X [115].

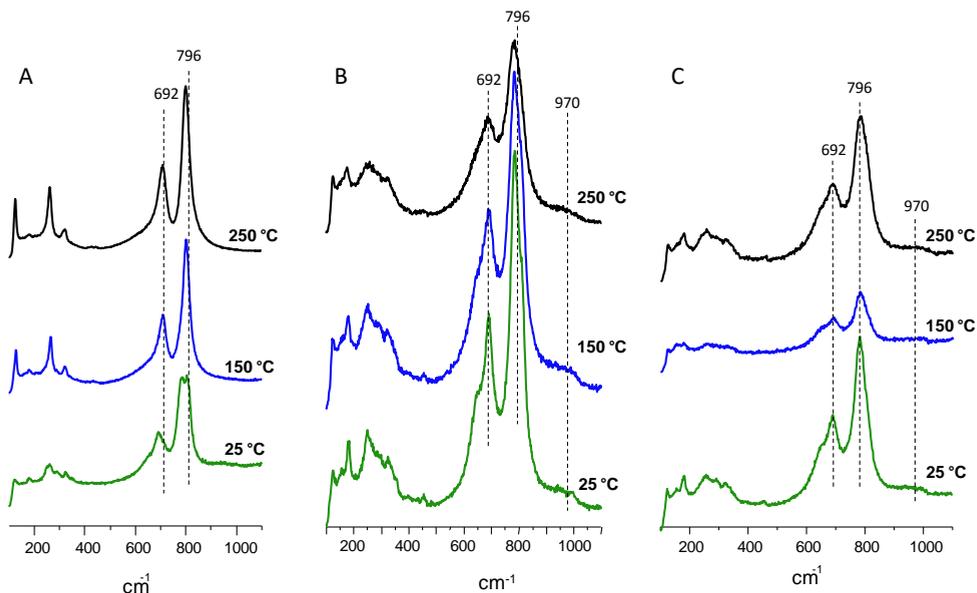
Comentar que, en los espectros IR de estas muestras tratadas térmicamente, no se han apreciado la presencia de las bandas a 1403, 1634 y 3432  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando la eliminación de agua e iones amonio en las muestras tratadas térmicamente.



**Figura 4.4.** Espectros FTIR de catalizadores después del tratamiento térmico a 500 °C (en flujo de N<sub>2</sub>): a) W-Ti-0; b) W-Ti-2; c) W-Ti-4; d) W-Ti-5.

Por otra parte, los espectros Raman de los catalizadores con o sin titanio (tratados térmicamente) se muestran en la [Figura 4.5](#). Dichos espectros se han tomado no sólo a temperatura ambiente, sino también durante el tratamiento en corriente de aire a 150 y 250 °C.

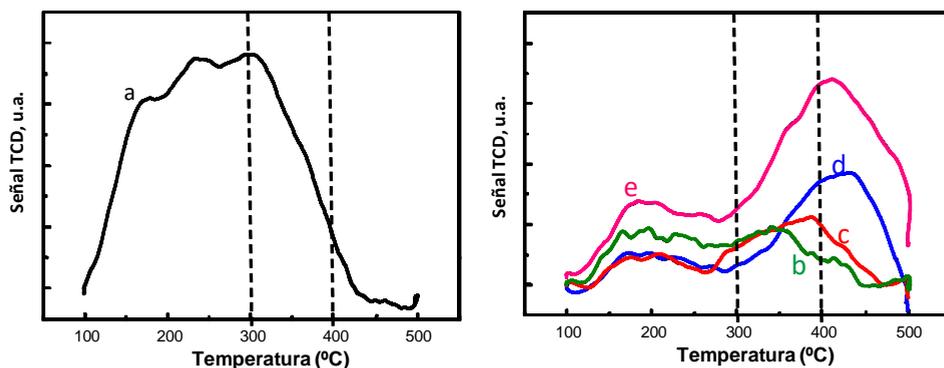
Los espectros Raman del catalizador sin titanio, W-Ti-0 ([Figura 4.5-A](#)), tanto el realizado a temperatura ambiente como aquellos realizados a 150 y 250 °C, muestran dos grupos de bandas en las regiones de 600-850 y 150-400 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas podrían atribuirse a los modos de estiramiento de enlaces O-W-O y a los modos de flexión O-W-O, respectivamente, del bronce de wolframio hexagonal [116]. Así, las principales bandas Raman de la muestra de óxido de wolframio, sin titanio (W-Ti-0), se observan a 796, 692, 325, 264 y 185 cm<sup>-1</sup>, que son características del bronce hexagonal h-WO<sub>x</sub> [117]. Sin embargo, no se observaron bandas a 808 y 276 cm<sup>-1</sup> relacionados con la estructura WO<sub>3</sub> monoclinica [117,118].



**Figura 4.5.** Espectros Raman de catalizadores W-Ti-O activados térmicamente: A) W-Ti-0; B) W-Ti-2; C) W-Ti-4. Los espectros se han registrado a 25, 150 y 250 °C.

En el caso de los catalizadores con titanio e independientemente de la temperatura a las que se registraron, muestran una nueva banda a  $970\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.5, B y C). Esta banda se puede relacionar con una mayor presencia de enlaces W=O generados por un defecto de estructura debido a la incorporación de titanio [116,119] y/o con la presencia de enlaces Ti=O asociados a estructuras poliméricas Ti-O-W [120]. Por otra parte, en ambos casos, se observan las bandas características de  $\text{h-WO}_x$  (a  $796$ ,  $692$ ,  $325$ ,  $264$  y  $185\text{ cm}^{-1}$ ). Por último, no se puede descartar la presencia de  $\text{TiO}_2$ -anatasa (bandas de muy baja intensidad a  $150$  y  $637\text{ cm}^{-1}$ ) [121].

Además, se han estudiado las características ácidas de los catalizadores W-Ti-O mediante la desorción a temperatura programada de amoníaco adsorbido (TPD- $\text{NH}_3$ ). Los perfiles de TPD- $\text{NH}_3$  se muestran en la Figura 4.6, mientras que los resultados más significativos de este estudio se presentan en la Tabla 4.1. Todos los catalizadores presentan dos bandas de desorción, una a aproximadamente  $160$ - $250\text{ °C}$  y otra a  $350$ - $450\text{ °C}$ . Estas bandas sugieren la presencia de centros ácidos de fortaleza media-baja y media-alta, respectivamente.



**Figura 4.6.** TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores W-Ti-O con diferente relación Ti/W. Donde: a) W-Ti-O, b) W-Ti-1, c) W-Ti-2, d) W-Ti-4 y e) W-Ti-5.

De acuerdo con estos resultados, el catalizador sin titanio presenta el mayor número de centros ácidos ( $135,3 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$ , que corresponde a  $5,0 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{m}^{-2}$ ), mientras que al incorporar titanio se observa un aumento gradual de la concentración de centros ácidos ( $87,5$  o  $94,5 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$  para las muestras W-Ti-2 y W-Ti-4, respectivamente). Además, cuando consideramos el área superficial de los catalizadores, se deduce que la densidad de centros ácidos por área superficial disminuye con el aumento del contenido de titanio en el catalizador. Cabe destacar que, el óxido de wolframio con estructura monoclinica presenta un número de centros ácidos inferior a las de cualquiera de las otras muestras estudiadas ( $21,3 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$ , que corresponde a  $10,7 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{m}^{-2}$ ), lo que sugiere que los centros ácidos de estos materiales, están relacionados con la presencia de canales hexagonales (en los que se encuentran alojados los iones  $\text{NH}_4^+$  en la muestra de síntesis). Esto está de acuerdo con los resultados encontrados en la bibliografía [55,83,89], donde se propone que el bronce de óxido de wolframio hexagonal es un material con características ácidas [122,123].

Respecto a la fortaleza de los centros ácidos, es importante indicar que no existen grandes variaciones en las temperaturas de los máximos de desorción en los catalizadores W-Ti-O, lo que sugiere que la fortaleza de los centros ácidos en estos materiales es similar, aunque la proporción relativa de cada tipo de centro sí que varía, aumentando el número de centros ácidos fuertes al aumentar el contenido de titanio (aumenta el cociente entre las intensidades de la banda a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y la de la banda a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Por otra parte, en el

catalizador sin titanio, W-Ti-0 ( $h\text{-WO}_x$ ), se observa una menor presencia de centros ácidos fuertes (máximo a 400 °C) que en los catalizadores W-Ti-O.

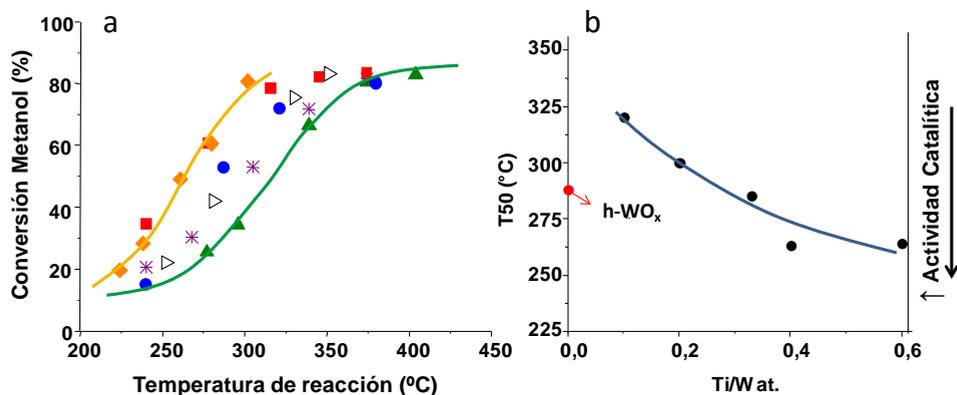
#### 4.2.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS BRONCES W-Ti-O EN LA TRANSFORMACIÓN AEROBIA DE METANOL

Los bronce de wolframio-titanio se han estudiado como catalizadores en la transformación aerobia de metanol. Como referencia se probaron también los óxidos de wolframio puros, con estructura monoclinica ( $m\text{-WO}_x$ ) y de bronce hexagonal ( $h\text{-WO}_x$ ). En la [Figura 4.7](#) se muestra la influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión de metanol ([Figura 4.7-a](#)) y la variación de T50 (temperatura para alcanzar una actividad de metanol del 50 % en todos los casos) con la relación Ti/W en el catalizador ([Figura 4.7-b](#)). Por otra parte, en la [Tabla 4.2](#) se muestra comparativamente los resultados catalíticos a 300 °C, incluyendo la actividad catalítica (en  $10^2 \text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{CAT}}^{-1}$ ) y la actividad específica (en  $10^4 \text{ mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ), las cuales se han calculado a partir de los resultados obtenidos para una conversión de metanol menor del 20 %.

De los resultados de la [Figura 4.7](#), se puede observar que el catalizador más activo es el que presenta una relación atómica Ti/W = 0.6, mientras que los catalizadores menos activos fueron el catalizador con relación Ti/W de 0,1 (muestra W-Ti-1) y el  $\text{WO}_3$  monoclinico ( $m\text{-WO}_3$ ). El orden de actividad catalítica sigue la siguiente tendencia: W-Ti-5 ~ W-Ti-4 > W-Ti-3 > W-Ti-0 > W-Ti-2 > W-Ti-1 ~  $m\text{-WO}_3$ .

Entre los bronce W-Ti-O puede observarse como la actividad catalítica aumenta con el contenido de titanio. Sin embargo el bronce sin Ti ( $h\text{-WO}_x$ ), presenta una actividad catalítica algo mayor de la esperada por la tendencia general. Sin embargo, debemos destacar que este material se ha tratado a menor temperatura debido a la descomposición parcial que se observa para tratamientos térmicos a mayores temperaturas, lo que puede favorecer una mayor actividad catalítica. Finalmente, la actividad catalítica del  $\text{WO}_3$  monoclinico ( $m\text{-WO}_3$ ) es inferior a la del óxido con estructura hexagonal ( $h\text{-WO}_x$ ), situándose al mismo nivel que el catalizador W-Ti-O menos activo (W-Ti-1). Indicar que todos los catalizadores tienden a alcanzar el equilibrio a conversiones en

torno al 80-90 %, manteniéndose la conversión en este rango aunque se aumente la temperatura de reacción.



**Figura 4.7.** Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción (a) y variación de la T50 con la relación atómica Ti/W (b) para catalizadores W-Ti-O: (▷) W-Ti-0; (▲) W-Ti-1; (\*) W-Ti-2; (●) W-Ti-3; (■) W-Ti-4; (◆) W-Ti-5; (▶) m-WO<sub>3</sub>. Condiciones de reacción: Masa de catalizador 0.4 g; W/F= 0.073 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>; Metanol/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 6/13/81 (% molar); Flujo total = 100 mL/min. Nota: T50 es la temperatura de reacción necesaria para alcanzar un 50 % de conversión de metanol.

Por otra parte, de los resultados de la [Tabla 4.2](#) se observa que, aunque la actividad catalítica en los broncees W-Ti-O aumenta con el contenido de titanio, la actividad específica (es decir por área de catalizador) no difiere demasiado entre los distintos catalizadores, independientemente de su contenido en titanio. Por tanto, la actividad catalítica no parece depender tanto de la composición del catalizador como de su superficie específica. En este caso, los catalizadores que presentan la mayor actividad específica son el W-Ti-2 y el m-WO<sub>3</sub>.

**Tabla 4.2.** Comportamiento catalítico de los bronce W-Ti-O en la transformación aeróbica de metanol a 300 °C.<sup>a</sup>

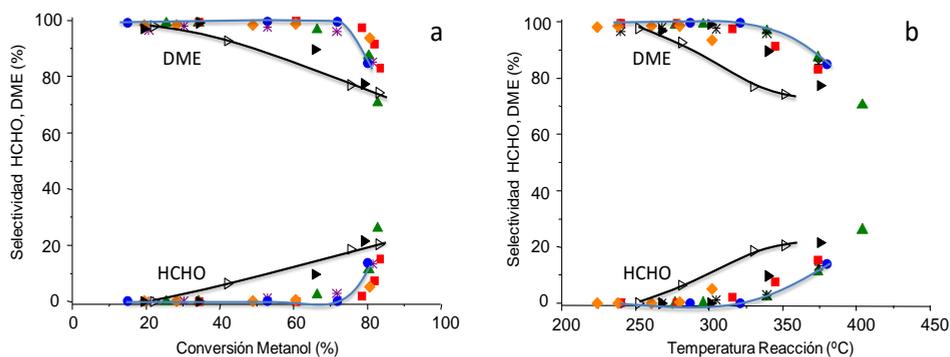
Muestras	Conversión Metanol (%)	Rendimiento Dimetiléter (%)	Actividad Catalítica <sup>b</sup>	Actividad Específica <sup>c</sup>	Selectiv. CO <sub>x</sub> (%)
W-Ti-0	56	49	2.05	7.66	2.8
W-Ti-1	35	35	1.29	9.55	1.0
W-Ti-2	49	48	1.81	10.9	1.4
W-Ti-3	62	62	2.28	8.75	0.4
W-Ti-4	73	72	2.65	8.69	0.5
W-Ti-5	81	76	2.98	7.77	1.1
m-WO <sub>3</sub>	34	34	1.26	11.8	0.9

a) Condiciones de reacción: W/F = 0.073 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>; 0.4 g de masa de catalizador; 6/13/81 %, MeOH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. 100 ml/min de flujo total; b) La actividad catalítica expresada en (mol<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>)-10<sup>2</sup>; c) Actividad específica expresada en (mol<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>)-10<sup>4</sup>. En todos los casos, los valores de la Actividad catalítica y de la Actividad específica se han calculado a partir de valores de conversión del 20 %

#### 4.2.2.1. Productos de reacción obtenidos en la transformación aerobia de metanol: selectividad a dimetiléter y formaldehido

Los productos observados en la transformación aeróbica de metanol fueron fundamentalmente dimetiléter (mayoritario) y formaldehido. También se identificaron otros compuestos tales como óxidos de carbono, dimetoximetano (DMM) y formiato de metilo aunque en bajas proporciones. En la [Figura 4.8](#) se muestra como varía la selectividad a dimetiléter y formaldehido con la conversión de metanol ([Figura 4.8, a](#)) y con la temperatura de reacción ([Figura 4.8, b](#)). Para todos los catalizadores estudiados, tanto con Ti como sin Ti, el producto mayoritario es el dimetiléter, siendo en todos los casos el único producto primario de reacción a conversiones de metanol medias/bajas (hasta conversiones del 40 %).

Sin embargo, el comportamiento es ligeramente diferente dependiendo de la composición del catalizador. Así, en catalizadores sin Ti, y conversiones superiores al 40 %, el DME se va descomponiendo para dar formaldehido. Sin embargo, con los catalizadores con Ti, dicha transformación de dimetiléter a formaldehido sólo se produce para conversiones de metanol superiores al 70-75 %.



**Figura 4.8.** Variación de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (dimetiléter y formaldehído) con la conversión de metanol (a) y con la temperatura de reacción (b) para catalizadores W-Ti-O. Símbolos: ( $\triangleright$ ) W-Ti-0, ( $\blacktriangle$ ) W-Ti-1, ( $\ast$ ) W-Ti-2, ( $\bullet$ ) W-Ti-3, ( $\blacksquare$ ) W-Ti-4, ( $\blacklozenge$ ) W-Ti-5, ( $\blacktriangleright$ ) m-WO<sub>3</sub>. Condiciones de reacción como en Fig. 4.7.

Por tanto, de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto para esta reacción [124-127], el metanol se transforma en DME en centros ácidos. Seguidamente a partir del 40-80 % de conversión, dependiendo de la naturaleza del catalizador, el DME se descompone para dar formaldehído. Esta descomposición a formaldehído se ha relacionado con la presencia de centros  $W^{5+}$ , en presencia de oxígeno. En efecto, el material h-WO<sub>x</sub> es el que debe tener mayor concentración de especies  $W^{5+}$  (relacionadas con la insaturación del bronce). Mientras que en los materiales W-Ti-O, las especies  $W^{5+}$  se han sustituido por especies  $Ti^{4+}$  que no tienen dicha reactividad.

Tal como se ha comentado anteriormente, la incorporación de especies  $Ti^{4+}$  al óxido de wolframio hexagonal estabiliza la estructura cristalina HTB y hace disminuir la concentración de centros ácidos, disminuyendo la presencia de especies  $W^{5+}$ . Sin embargo, la distribución de los centros ácidos también cambia y al añadir titanio la proporción de centros ácidos fuertes aumenta considerablemente. De hecho, la mayor parte de los centros ácidos del WO<sub>3</sub> hexagonal presentan una fortaleza ácida débil/media (ver resultados de TPD-NH<sub>3</sub>), mientras que en los catalizadores con titanio, la mayor parte de los centros ácidos presentan una fortaleza media/fuerte. Esta presencia de centros ácidos fuertes es probablemente la causa por la que, en los catalizadores W-Ti-O se consigue una disminución de la velocidad de descomposición de DME en formaldehído.

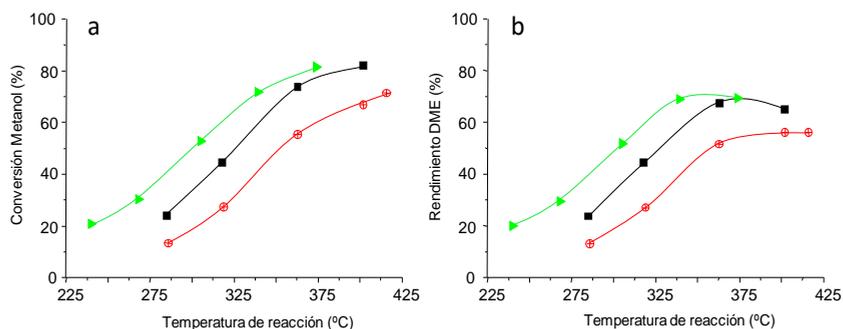
#### **4.2.2.2. Influencia del tiempo de contacto (W/F) sobre la actividad y la selectividad en la transformación aerobia de metanol:**

##### **Catalizador W-Ti-2**

Para estudiar la influencia del tiempo de contacto sobre las propiedades catalíticas, se ha elegido al catalizador W-Ti-2, dado que presenta una actividad específica alta, y la posible transformación de dimetiléter a formaldehído se observa sólo a altas conversiones de metanol. En la [Figura 4.9](#) se muestra la variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para tres tiempos de contacto, manteniendo la misma relación de metanol/aire/N<sub>2</sub> en la alimentación.

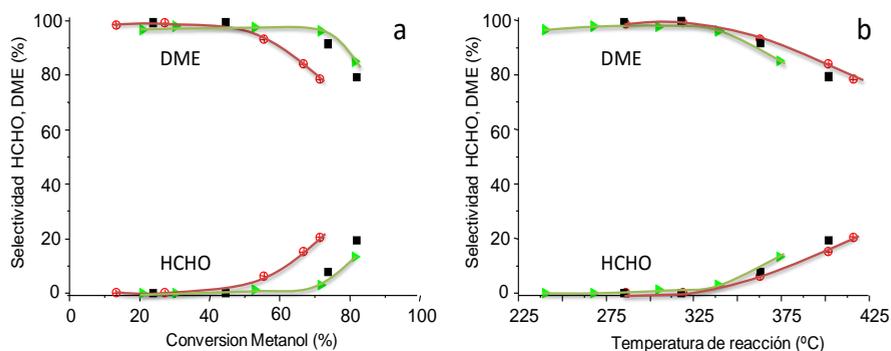
La actividad catalítica aumenta con el tiempo de contacto y, de manera similar, el rendimiento a dimetiléter aumenta también con el tiempo de contacto, mostrando un máximo a, aproximadamente, 75 %. Esto se debe a que, como veremos más adelante, parte del dimetiléter puede descomponerse a altas temperaturas para formar otros productos de reacción.

En la [Figura 4.10](#) se muestra la variación de la selectividad a formaldehído y dimetiléter con la conversión de metanol ([Fig. 4.10-a](#)) y con la temperatura de reacción ([Fig. 4.10-b](#)) para los distintos tiempos de contacto estudiados. La descomposición de DME a formaldehído ocurre a menores conversiones cuando se emplea el tiempo de contacto menor ([Fig. 4.10-a](#)).



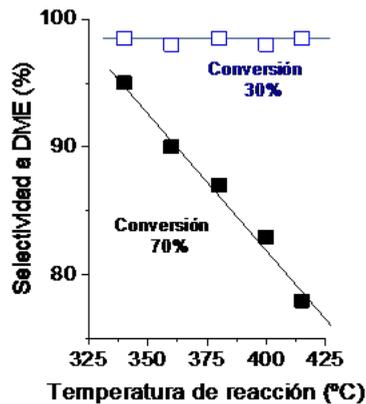
**Figura 4.9.** Variación de la conversión de metanol (a) y del rendimiento a dimetiléter (b) con la temperatura de reacción para el catalizador W-Ti-2 empleando diferentes tiempos de contacto, W/F, en  $g_{\text{cat}} \text{ min mL}^{-1}$ : ( $\oplus$ ) 0.018, ( $\blacksquare$ ) 0.037, ( $\blacktriangleright$ ) 0.073. Condiciones de reacción: Peso de catalizador de 0.1, 0.2 y 0.4 g, respectivamente. Composición de la alimentación (% molar): 6 % metanol, 13 %  $\text{O}_2$ , 81 %  $\text{N}_2$ , Flujo total = 100 mL/min.

Sin embargo, cuando la selectividad se representa en función de la temperatura de reacción (Fig. 4.10-b) las variaciones de selectividad observadas no son importantes. Esto significa que la temperatura de reacción juega un papel muy importante en la descomposición de DME y que ésta tiende a ocurrir a altas temperaturas de reacción. Así para bajos tiempos de contacto se requiere una mayor temperatura de reacción para alcanzar una conversión dada y, en esos casos, la descomposición del dimetiléter está más favorecida.



**Figura 4.10.** Variación de la selectividad de dimetiléter y formaldehído con la conversión de metanol (a) y con la temperatura de reacción (b) para el catalizador W-Ti-2, empleando diferentes tiempos de contacto, W/F, en  $g_{\text{cat}} \text{ min mL}^{-1}$ : ( $\oplus$ ) 0.018, ( $\blacksquare$ ) 0.037, ( $\blacktriangleright$ ) 0.073. Condiciones de reacción como en Figura 4.9.

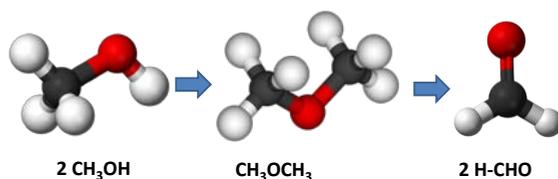
Por otra parte, en la [Figura 4.11](#) se ha estimado la selectividad a DME para una conversión de metanol dada, para temperaturas de reacción entre 300 y 400 °C. Para conversiones moderadas de metanol (30 %) no se aprecian diferencias significativas y la selectividad a DME se encuentra para todas las temperaturas de reacción en torno a 95-100 %.



**Figura 4.11.** Influencia de la temperatura de reacción sobre la selectividad a dimetiléter en condiciones de isoconversión (W-Ti-2). Conversión de metanol del: 30% (□) y 70% (■).

Para conversiones de metanol mayores (de, aproximadamente, 70%) se puede ver claramente, que cuanto mayor es la temperatura de reacción menor es la selectividad a DME. Sin embargo, se observa un orden inverso respecto a la selectividad a formaldehído, que aumenta con la temperatura de reacción. Esto indica que, a temperaturas de reacción altas se está favoreciendo la transformación de DME a formaldehído.

Debemos de resaltar que, tal y como se observa en la [Figura 4.8](#), el proceso de descomposición de DME ocurre a menores conversiones de metanol que en los materiales W-Ti-O. Como se mencionará posteriormente, el material sin titanio (W-Ti-O) es térmicamente menos estable, por lo que cabe pensar que esa menor selectividad a DME también se deba a la descomposición de la fase hexagonal, la cual no se observa en los materiales con titanio. Por consiguiente, tanto en el caso del catalizador h-WO<sub>x</sub> como en los catalizadores W-Ti-O con estructura de bronce hexagonal, se puede proponer el siguiente esquema de reacción, en condiciones aeróbicas:

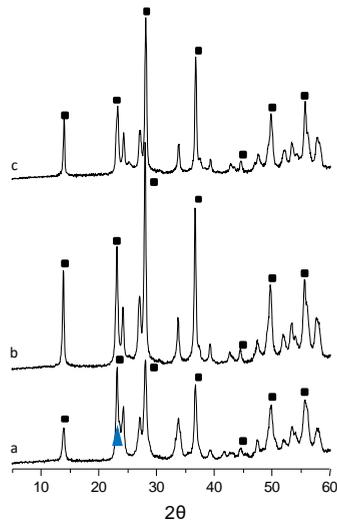


El DME se forma directamente del metanol (en centros ácidos), y el formaldehído se forma por descomposición de DME a altas temperaturas de reacción. En todos los casos, la formación de los óxidos de carbono fue muy baja y no se ha observado desactivación de los catalizadores (al menos durante 72 horas de reacción).

#### 4.2.2.3. Caracterización de los materiales después de ser usados en reacción

Para conocer la estabilidad de los materiales en condiciones de reacción (en presencia de oxígeno), se ha llevado a cabo un estudio por DRX de los materiales usados. En la [Figura 4.12](#) se muestran los difractogramas de rayos-X de los catalizadores usados. En el caso del material sin titanio, h-WO<sub>x</sub>, los resultados de DRX indican que el catalizador conserva la fase cristalina hexagonal, aunque aparecen las líneas características de la fase monoclinica (marcado en la figura).

Estos resultados indican que, en las condiciones de reacción empleadas, el catalizador sin titanio mantiene solo parcialmente la estructura hexagonal en las condiciones de reacción empleadas, observándose la formación de la fase WO<sub>3</sub> monoclinica en los catalizadores usados. En efecto, se ha observado que cuando la reacción se lleva a cabo a mayores temperaturas, y en presencia de oxígeno, se produce mayoritariamente la descomposición de la fase hexagonal con la formación de la fase monoclinica [83].



**Figura 4.12.** Patrones de XRD de los bronzes de wolframio, después de ser probados dos veces en metanol. a) W-Ti-0; b) W-Ti-2 c) W-Ti-4. Símbolos: (■) Bronce de wolframio hexagonal (HTB); (▲) WO<sub>3</sub>-monoclínica.

Sin embargo, en el caso de los catalizadores con titanio, se observa sólo la presencia de la fase hexagonal, lo que sugiere que el titanio mantiene una elevada estabilidad de dicha fase cristalina en las condiciones empleadas en nuestras pruebas catalíticas.

Debemos señalar que, la temperatura óptima para el tratamiento de los materiales W-Ti-O para obtener la fase hexagonal es de 500 °C, dado que a mayores temperaturas se comienza a observar la formación de la fase monoclinica.

### 4.3. TRANSFORMACIÓN AEROBICA SELECTIVA DE METANOL CON CATALIZADORES W-V-O

#### 4.3.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE VANADIO

En todos los casos los precursores se han preparado por síntesis hidrotermal a partir de geles obtenidos de soluciones acuosas de las correspondientes sales metálicas [83,109,110]. En la [Tabla 4.3](#) se muestra la composición del gel de síntesis y la composición de los catalizadores, así como el área superficial y las estructuras cristalinas observadas por DRX.

**Tabla 4.3.** Características generales de los catalizadores W-V-O activados térmicamente.

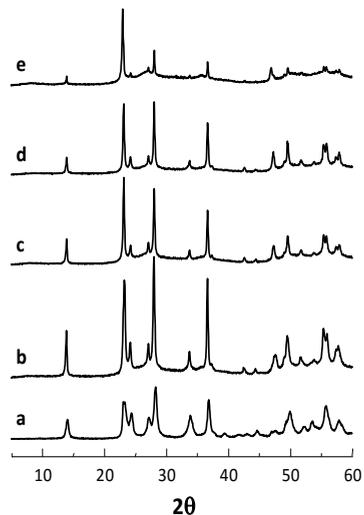
Muestra	Relación V/(W+V)		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Fase Cristalina <sup>b</sup>
	En gel	En catalizador <sup>a</sup>		
W-V-0	0	0	30.0, (2.0)*	HTB
W-V-1	0.10	0.06	17.0	HTB
W-V-2	0.17	0.12	19.0	HTB
W-V-3	0.23	0.21	20.6	HTB
W-V-4	0.29	0.23	23.8	HTB
W-V-5	0.33	0.24	21.0	HTB
m-WO <sub>3</sub>	0	0	2.0	Monoclínica

a) Las composiciones de los catalizadores de las muestras calcinadas se han obtenido por EDX. b) Fases cristalinas determinadas por DRX: Bronce de wolframio hexagonal (HTB) [JCPDS: 33-1387]. \* Se ha obtenido también la S<sub>BET</sub> de la muestra h-WO<sub>x</sub> calcinada a 600 °C.

En general, el contenido final de vanadio en las muestras activadas térmicamente fue ligeramente inferior a las incorporadas en el gel de síntesis. Esto se debe a que parece existir un máximo de átomos a incorporar, que estaría en torno a una relación V/W de 0.30. Por otro lado, el área superficial de los catalizadores con vanadio es muy similar. Con respecto al óxido de wolframio puro con estructura hexagonal, su área es superior al resto, debido probablemente a la temperatura de tratamiento térmico, 450 °C [128], considerablemente inferior a 600 °C que es la empleada en las muestras con V.

#### 4.3.1.1. Caracterización físico-química de los materiales frescos

En la [Figura 4.13](#) se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras en polvo de los materiales tratados térmicamente. Tanto las muestras de óxido de wolframio con estructura hexagonal, h-WO<sub>x</sub> ([Figura 4.13](#), *difratograma a*), como los materiales con vanadio, ([Figura 4.13](#), *difratogramas b-e*) muestran picos de difracción a  $2\theta = 14.41^\circ$ ,  $23.00^\circ$ ,  $24.25^\circ$ ,  $27.22^\circ$ ,  $28.23^\circ$ ,  $33.95^\circ$ ,  $36.92^\circ$ ,  $43.13^\circ$ ,  $44.90^\circ$ ,  $49.66^\circ$ ,  $55.90^\circ$  y  $58.27^\circ$ , los cuales están asociados a la estructura de bronce de wolframio hexagonal [JCPDS: 33-1387] [111].



**Figura 4.13.** Difractogramas de rayos X de materiales W-V-O activados térmicamente a 600 °C: a) W-V-0; b) W-V-2; c) W-V-3; d) W-V-4; e) W-V-5.

Por otra parte, no se observan picos adicionales relacionados con otras fases cristalinas. Sin embargo, la intensidad de los picos de difracción y, por tanto, la cristalinidad de los materiales con vanadio, disminuye conforme aumenta el contenido de vanadio. Por otro lado, y tal y como se comentó anteriormente, la estructura monoclinica (WO<sub>3</sub>-m) se obtiene cuando la muestra sin vanadio se calcina a 600 °C en atmosfera de aire.

La estructura de bronce de wolframio hexagonal,  $A_xW^{5+}_yW^{6+}_{1-y}O_3$  o  $A_xM_yW_{1-y}O_3$  (donde  $M$  puede ser V, Nb, Ti; y  $A$  es típicamente un elemento electropositivo, tal como un catión alcalino, alcalinotérreo o tierra rara, pero también iones amonio,  $NH_4^+$ ) (Figura 4.1). La estructura se puede describir como una red tridimensional mostrando en una esquina octaedros  $WO_6$  (o en general octaedros  $MO_6$ ) conteniendo

canales hexagonales y trigonales a lo largo del eje  $c$ , y donde los iones metálicos  $A$ , ocupan solamente los canales hexagonales. En nuestro caso, en las muestras sintetizadas, los canales hexagonales están ocupados por cationes  $NH_4^+$ , los cuales se eliminan durante el tratamiento térmico a temperaturas entre 400 y 450 °C, dependiendo de la composición del catalizador [83].

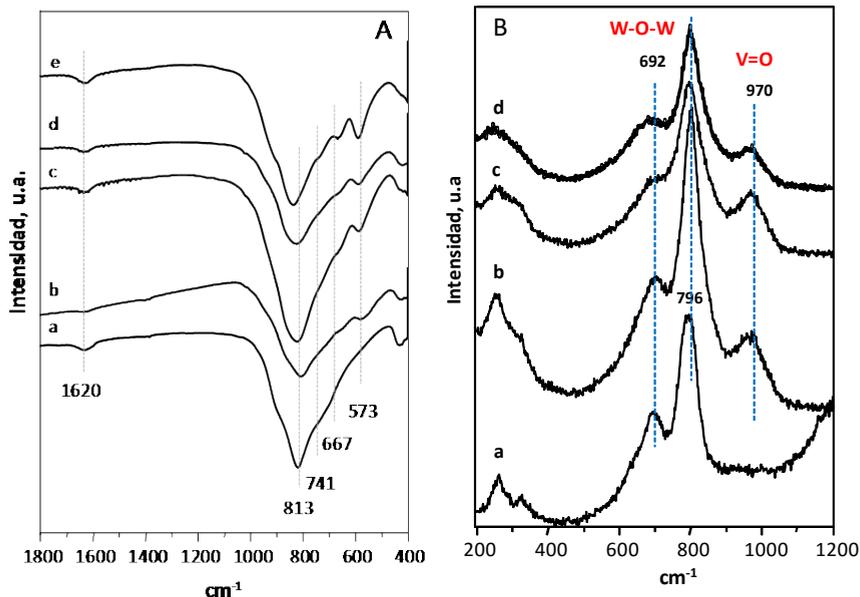
Con el fin de investigar la posible presencia de otras fases, menos cristalinas, se ha empleado la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia Raman. En la Figura 4.14-A se muestran los espectros infrarrojos de los catalizadores con y sin vanadio activados térmicamente en la región de 400-1800  $cm^{-1}$ , mientras que en la Figura 4.14-B se muestran los espectros Raman de los catalizadores más representativos.

Los espectros IR de los materiales  $h-WO_x$  y de los diferentes materiales W-V-O son muy parecidos. En el caso de la muestra sin vanadio, el espectro IR muestra una banda ancha centrada a 813  $cm^{-1}$  (Figura 4.14-A, espectro a), la cual puede asignarse a las vibraciones de alargamiento W-O-W del bronce de wolframio hexagonal [112,113,128]. La posición de esta banda aumenta hasta aproximadamente 830  $cm^{-1}$  con el aumento del contenido de vanadio. Además, se observan otras bandas a 741  $cm^{-1}$  (que podría atribuirse al enlace puente W-O-V) y a 667 y 573  $cm^{-1}$  (que podrían asociarse a los modos de vibración W-O-W y W-O-V) [115].

Por otro lado, señalar que, en los materiales no tratados térmicamente (espectros no mostrados) se observó la presencia de una banda poco intensa a 1620  $cm^{-1}$ , indicando la presencia de agua (probablemente en los canales vacíos del bronce hexagonal).

En el caso de los espectros Raman de los catalizadores de  $h-WO_x$  y W-V-O con diferentes relaciones V/W (Figura 4.14-B) se puede observar la presencia de tres grupos

de bandas Raman en las regiones de 900-980, 600-850 y 200-400  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales generalmente se asocian a los modos de los alargamientos W=O, W-O-W y a los modos de flexión O-W-O, respectivamente [116,117,119]. Estas bandas son características de los bronce de wolframio. Las principales bandas Raman de la muestra sin vanadio, h-WO<sub>x</sub>, se encuentran a 796, 692, 648, 325, 264 y 185  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando la presencia del bronce hexagonal [116,117]. Sin embargo, no se observan bandas a 808 y 276  $\text{cm}^{-1}$  lo que confirma la no presencia del óxido de wolframio monoclinico, m-WO<sub>3</sub> [117,118].

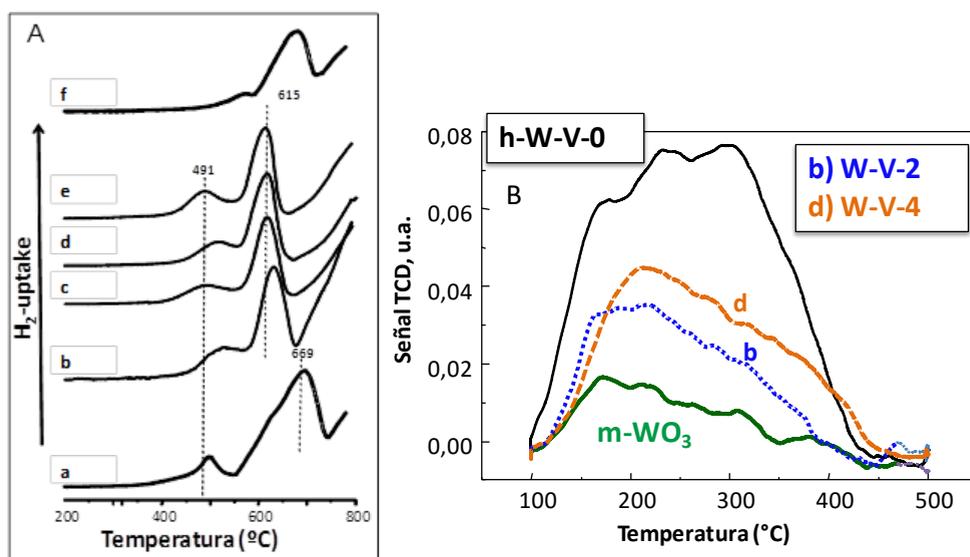


**Figura 4.14.** Espectros IR (A) y espectros Raman (después de deshidratación a 150 °C) (B), de materiales W-V-O activados térmicamente a 600 °C: a) W-V-0; b) W-V-2; c) W-V-3; d) W-V-4; e) W-V-5.

Para los catalizadores con vanadio, aparece una nueva banda a 970  $\text{cm}^{-1}$  (en los catalizadores con relación atómica V/W inferior a 0.5) (Figura 4.14-B, espectros b, c y d). La presencia de esta banda puede deberse a la aparición de enlaces W=O generados por un defecto de estructura debido a la incorporación de vanadio [116-119] y/o enlaces V=O asociados a los canales poliméricos V-O-W [120]. En algunos casos, se ha descrito una banda similar relacionada con el modo de vibración W-O, debido a la posible presencia de óxido de wolframio hidratado (WO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O), cuando una molécula de agua ocupa una posición axial [128]. Pero, en nuestro caso, los espectros Raman se han obtenido en

condiciones de deshidratación (a 150 °C), por lo que no cabe pensar que esa sea la explicación, excepto si son moléculas de agua en el interior de los canales [127].

Por otro lado, se han estudiado tanto las propiedades redox como ácidas de estos materiales. En la [Figura 4.15-A](#) se muestran los perfiles de reducción TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores W-V-O, mientras que en la [Tabla 4.4](#) se muestran los valores de consumo de hidrógeno asociados al primer pico de reducción, obtenidos para cada catalizador.



**Figura 4.15.** Resultados de TPR-H<sub>2</sub> (A) y de TPD-NH<sub>3</sub> (B) de bronce W-V-O activados térmicamente en flujo de N<sub>2</sub>: a) W-V-0; b) W-V-2; c) W-V-3; d) W-V-4; e) W-V-5; f) m-WO<sub>3</sub>.

En todos los casos, se observa un pequeño pico de reducción en el rango de temperaturas 450-500 °C. El origen de este pico no está del todo claro. Aparentemente aumenta con el contenido de vanadio, y, por tanto, podría relacionarse con las características de reducción de los átomos de vanadio. Sin embargo, este pico podría también estar relacionado con la presencia de pequeñas cantidades de iones amonio en los canales hexagonales, como consecuencia de la eliminación incompleta de los cationes amonio durante la etapa de activación.

Por otra parte, la cantidad de H<sub>2</sub> consumido en los ensayos de TPR también varía con el contenido de vanadio. Conviene mencionar, que aunque el primer máximo de consumo de H<sub>2</sub> se observa a 490 °C, la etapa de reducción comienza a los 350 °C, cerca de la temperatura de reacción, lo cual puede justificar la importancia de las propiedades redox en estos catalizadores. Además, si nos centramos en los materiales con mayor contenido en vanadio, se observan valores de consumo de hidrogeno similares. Este hecho, puede deberse a que estos últimos presentan una área superficial ligeramente mayor y/o bien sólo una parte del vanadio se ha ido incorporando en la red cristalina, quedando parte del vanadio fuera del cristal (extra-red).

**Tabla 4.4.** Resultados TPR-H<sub>2</sub> y TPD-NH<sub>3</sub> para los bronceos de W-V-O.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g)	Resultados TPR-H <sub>2</sub> <sup>a</sup>		Resultados TPD-NH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	
		Pico 1	Pico 2	μmolNH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup>	μmolNH <sub>3</sub> m <sup>-2</sup>
<b>W-V-0</b>	30.0	0.67	4.87	135	4.4
<b>W-V-2</b>	19.0	0.59	2.09	72.3	3.8
<b>W-V-3</b>	20.6	0.42	2.48	76.3	3.7
<b>W-V-4</b>	23.8	0.44	2.54	107	4.5
<b>W-V-5</b>	21.0	0.40	2.43	112	5.3
<b>m-WO<sub>3</sub></b>	2.0	0.15	2.30	23.7	11.9

a) Resultados TPR-H<sub>2</sub>: Consumo de H<sub>2</sub> (en mmol<sub>H<sub>2</sub></sub> g<sup>-1</sup>) en la región de temperaturas: 450-550 °C (pico 1) y 550-750 °C (pico 2); b) Los resultados TPD-NH<sub>3</sub>: Cantidad de NH<sub>3</sub> adsorbido en μmol<sub>NH<sub>3</sub></sub> g<sup>-1</sup> o μmol<sub>NH<sub>3</sub></sub> m<sup>-2</sup>.

Debemos señalar que, en todos los casos, se observa otro pico a alta temperatura (el cual se desplaza a temperaturas más bajas cuando aumenta el contenido de vanadio). Sin embargo, este pico está probablemente relacionado con la estabilidad térmica de los materiales en condiciones reductoras.

Las características ácidas de los catalizadores han sido investigadas por medio de la técnica TPD de amoníaco adsorbido. Los perfiles TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores se muestran en la [Figura 4.15-B](#), mientras que los valores de amoníaco adsorbido se presentan en la [Tabla 4.4](#). Todas las muestras muestran bandas de desorción a, aproximadamente, 200-220 °C y 300 °C, indicando la presencia de centros ácidos medios y

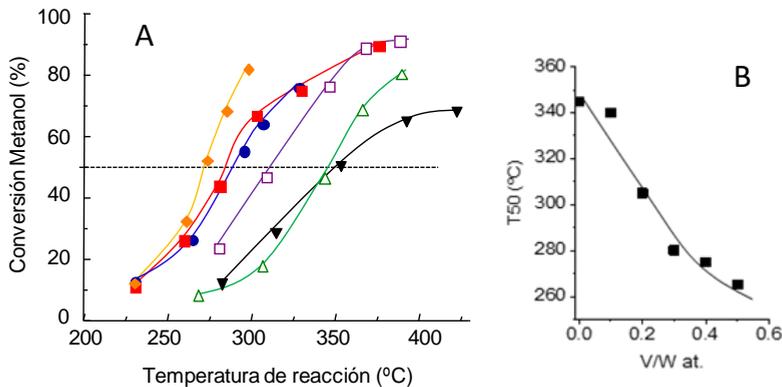
fuertes. Tal y como se discutió anteriormente, el bronce de wolframio hexagonal muestra un carácter ácido con fortaleza media/alta [122,123].

Si se compara la concentración de centros ácidos en la [Tabla 4.4](#), se observa que la muestra h-WO<sub>x</sub> presenta la concentración más elevada de centros ácidos cuando consideramos el número de centros ácidos por gramo de catalizador (135 μmol<sub>NH3</sub> g<sup>-1</sup>). En el caso de los materiales con vanadio, la cantidad de centros ácidos por gramo de catalizador aumenta con el contenido de vanadio, si bien los valores obtenidos fueron inferiores a los observados por el h-WO<sub>x</sub>.

Sin embargo, si consideramos la densidad de centros ácidos por área superficial de los catalizadores, observamos como la densidad de los centros ácidos es similar para los materiales con bajo contenido en vanadio, pero aumenta con el aumento de la relación V/W. Así, la muestra W-V-3 posee la cantidad más baja de centros ácidos por área superficial (3.7 μmol<sub>NH3</sub> m<sup>-2</sup>), mientras que el catalizador W-V-2 muestra la cantidad más baja de centros ácidos por gramo de catalizador (72.3 μmol<sub>NH3</sub> g<sup>-1</sup>). Destacar que, la muestra sin vanadio con estructura monoclinica (m-WO<sub>3</sub>) presenta una acidez muy inferior en número y en fortaleza en comparación con los catalizadores que tienen una estructura hexagonal.

#### **4.3.1.2. Actividad catalítica de los bronce W-V-O en la transformación aeróbica de metanol**

Los bronce de wolframio-vanadio también se han estudiado como catalizadores en la transformación aerobia de metanol. En la [Figura 4.16](#) se muestra la variación de la conversión de metanol ([Figura 4.16 A](#)) con la temperatura de reacción y la variación de los valores T50 con la relación V/W ([Figura 4.16 B](#)), para los distintos bronce de W-V-O sintetizados. Puede observarse que la incorporación de vanadio en el catalizador conlleva un aumento de la actividad catalítica. Así, para alcanzar una conversión dada, cuanto más vanadio contenga el catalizador, menores temperaturas de reacción se requerirán. El orden de actividad catalítica disminuye de acuerdo con: W-V-5 > W-V-4 > W-V-3 > W-V-2 > W-V-1 ~ W-V-0.



**Figura 4.16.** Variación de la conversión de metanol (a) con la temperatura de reacción y (b) de T50 con la relación atómica V/W en bronce de W-V-O. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador 0.1 g; tiempo de contacto (0.018 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>); composición alimento (% molar): 6 % metanol, 13 % O<sub>2</sub>, 81 % N<sub>2</sub>, con flujo molar total de 100 mL/min. Símbolos: (Δ) W-V-1, (□) W-V-2, (●) W-V-3, (■) W-V-4, (◆) W-V-5 y (▼) W-V-0. Nota: T50 es la temperatura de reacción necesaria para alcanzar un 50 % de conversión de metanol.

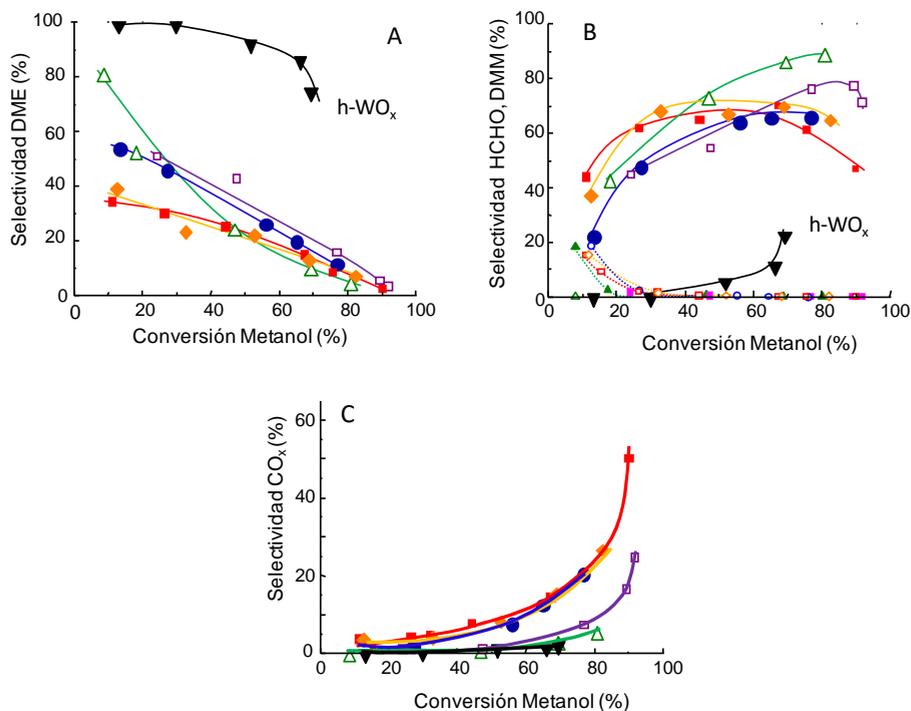
Como se ha dicho con anterioridad, la actividad catalítica aumenta con el contenido de vanadio. Esto no sólo tiene lugar si se considera la actividad por gramo de catalizador puesto que si se normaliza por la superficie específica se puede apreciar la misma tendencia (si cabe más acusada), ya que el área superficial de los bronce de vanadio (aproximadamente 20 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) es inferior a la del óxido de wolframio sin vanadio (30 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Por tanto, la superficie específica no parece ser un factor determinante en la actividad catalítica de los bronce W-V-O a diferencia de lo que ocurría en los catalizadores W-Ti-O.

#### 4.3.1.3. Productos de reacción obtenidos en la transformación aerobia de metanol: selectividad a los productos de reacción

Usando los bronce W-V-O como catalizadores, los productos que se detectaron en la transformación aeróbica de metanol fueron principalmente dimetiléter y formaldehído. También se identificaron otros compuestos como óxidos de carbono (especialmente a altas temperaturas) y dimetoximetano (a bajas temperaturas). En la Figura 4.17 se muestra la variación de la selectividad a dimetiléter (Figura 4.17, A) y a

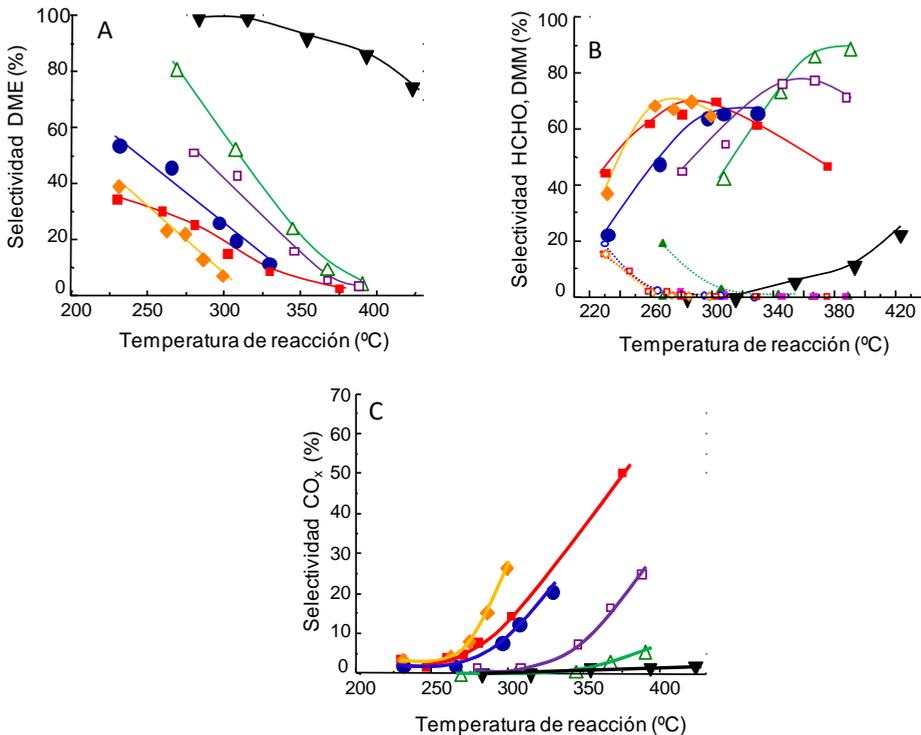
formaldehído (Figura 4.17, B) con la conversión de metanol obtenida con los catalizadores W-V-O. Del mismo modo, en la Figura 4.18 se muestra la variación de la selectividad a dimetiléter (Figura 4.18, A) y a formaldehído (Figura 4.18, B) con la temperatura de reacción obtenida con los catalizadores W-V-O. Se puede apreciar que hay diferencias muy importantes entre los catalizadores con vanadio y el catalizador sin vanadio (h-WO<sub>x</sub>).

En el caso del catalizador sin vanadio, el producto mayoritario a conversiones de metanol inferiores al 60 % es el dimetiléter (Figuras 4.17-A y 4.18-A). A conversiones de metanol superiores la selectividad a DME disminuye con la conversión de metanol (Figura 4.17-A), aumentando la selectividad a formaldehído (Figura 4.17-B).



**Figura 4.17.** Variación de la selectividad a dimetiléter (A), formaldehído y dimetoximetano (B), y óxidos de carbono (C) con la conversión de metanol para catalizadores W-V-O. Condiciones de reacción como en Fig. 4.16. Símbolos para DME, HCHO y CO<sub>x</sub>: (△) W-V-1, (□) W-V-2, (●) W-V-3, (■) W-V-4, (◆) W-V-5 y (▼) W-V-0. Símbolos para DMM (B): (▲) W-V-1, (■) W-V-2, (○) W-V-3, (□) W-V-4, (◇) W-V-5.

En el caso del catalizador sin vanadio, también se observa una tendencia similar cuando se compara la variación de la selectividad a DME con la temperatura de reacción (Figura 4.18): el dimetiléter está favorecido a bajas temperaturas y el formaldehído se forma a altas temperaturas. En todos los casos no se ha observado la formación de dimetoximetano en el catalizador h-WO<sub>x</sub>.



**Figura 4.18.** Variación de la selectividad a dimetiléter (A), formaldehído y dimetoximetano (B), y óxidos de carbono (C) con la temperatura de reacción para los bronce W-V-O. Símbolos y condiciones de reacción como en Figura 4.16.

En el caso de los catalizadores con vanadio (series W-V-O), la formación de formaldehído es notable, incluso para conversiones inferiores al 20 % (Figuras 4.17-B y 4.18-B). La selectividad a formaldehído es alta para los catalizadores con V alcanzándose en algunos casos selectividades a formaldehído de hasta un 90 % (Figura 4.17-B). Por otro lado, en el caso de los catalizadores con vanadio, la selectividad a DME es mayor para los catalizadores con menor contenido en V, y disminuye cuando aumenta la relación atómica V/W (Figuras 4.17-A y 4.18-A).

Por otra parte, a altas relaciones V/W, se favorece la formación de formaldehído como producto mayoritario mientras que, para relaciones V/W bajas, el dimetiléter es el compuesto predominante (Figura 4.18). Además, el otro producto de reacción detectado en la transformación aeróbica de metanol en catalizadores W-V-O es el dimetoximetano (Figuras 4.17-B y 4.18-B). Sin embargo, su aparición se observa, únicamente, a conversiones de metanol y temperaturas de reacción bajas. Este producto, cuya formación está relacionada con la presencia de centros ácidos-redox superficiales, se descompone a medida que aumenta la temperatura de reacción (favoreciéndose la formación de formaldehído).

Por último, señalar que la formación de óxidos de carbono en el catalizador sin V ( $h\text{-WO}_x$ ) es residual; sin embargo, se observa una mayor selectividad a óxidos de carbono en los catalizadores con mayores contenidos de vanadio. En las Figuras 4.17-C y 4.18-C se muestran la variación de la selectividad a  $\text{CO}_x$  (como la suma de CO más  $\text{CO}_2$ ) con la conversión de metanol (Figuras 4.17-C) y la temperatura de reacción (Figura 4.18-C), respectivamente. El óxido de carbono mayoritariamente observado es el CO, que se ha formado fundamentalmente por la combustión de formaldehído y dimetiléter, sobre centros de vanadio. Además, se observa que los bronceos con mayor contenido en vanadio (W-V-4 y W-V-3) generan más óxidos de carbono tanto a menores conversiones y temperaturas que los bronceos con contenidos de vanadio más bajos (W-V-1 y W-V-2).

A partir de estos resultados se puede concluir que, en efecto, existe un claro paralelismo entre la actividad catalítica y la oxidación parcial de los centros de vanadio (par redox  $\text{V}^{4+}$  a  $\text{V}^{5+}$ ), aumentando ambos fenómenos con el aumento del contenido en vanadio sobre la red del  $\text{WO}_x$  durante las pruebas catalíticas, indicando por tanto, que dicho átomo posee propiedades redox, y de ahí la generación del formaldehído como producto primario y el resto de productos oxidados derivados de éste. Del estudio realizado por López Nieto y col. [83] los análisis XPS de las muestras W-O y W-V-O determinaron el estado de oxidación de los átomos de wolframio y vanadio localizados en las capas superficiales de los catalizadores. Observaron la existencia de átomos de  $\text{W}^{5+}$  y  $\text{W}^{6+}$  en el óxido de wolframio libre de vanadio. En los materiales de wolframio con

contenido de vanadio, la fracción  $W^{5+}/(W^{5+} + W^{6+})$  disminuyó cuando el contenido de V aumentaba. De forma paralela, el descenso en la cantidad de centros de wolframio reducidos (iones  $W^{5+}$ ), se debe a un aumento en la cantidad de centros de vanadio reducidos ( $V^{4+}$ ) observados. Esto claramente indica que cuando el vanadio se incorpora a la red del bronce h- $WO_x$ , los iones  $V^{5+}/V^{4+}$  se incorporan preferentemente en posiciones de  $W^{5+}$ .

En este sentido, se podría pensar que en primer lugar se produce la adsorción disociativa del metanol sobre los bronces W-V-O, la cual se puede producir sobre centros W=O y/o V=O [113-115]. En el primer caso (W=O) se llevará a cabo mediante un mecanismo en el que la activación se lleva a cabo en un centro ácido, mientras que, en el segundo caso (V=O), la reacción se llevará a cabo mediante un mecanismo de Mars-Van Krevelen o mecanismo redox (red de oxígeno activo para oxidaciones parciales selectivas) [46-57].

#### 4.3.1.4. Distribución de productos en función de la conversión de metanol y del contenido de vanadio en el bronce de wolframio

Con el fin de proponer un esquema de reacción para los catalizadores W-V-O, en la Figura 4.19 se muestra, comparativamente, la variación de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción obtenidos con los materiales W-V-O para conversiones de metanol medias/bajas (del 30 %) (Fig. 4.19 A) y altas (del 80 %) (Fig. 4.19 B).

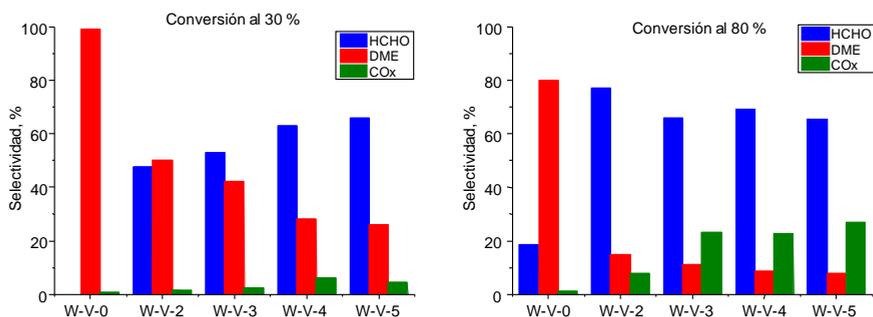
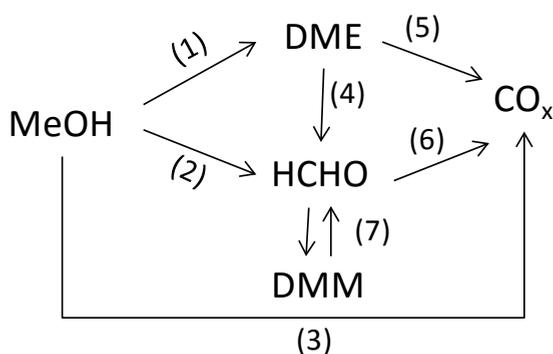


Figura 4.19. Distribución de los productos mayoritarios de reacción (HCHO, DME y CO<sub>x</sub>) para una conversión de metanol del 30 % y 80 % usando catalizadores W-V-O.

En los catalizadores con vanadio, la formación de DME es relativamente alta para conversiones de metanol medias/bajas, pero va disminuyendo con el aumento del contenido de vanadio.

A conversiones altas, la formación de formaldehído es mayoritaria en todos los catalizadores W-V-O, mientras que la formación de óxidos de carbono se ve favorecida con el aumento del contenido de vanadio en el catalizador. A partir de estos resultados, se sugiere el esquema de reacción siguiente para la transformación aeróbica de metanol empleando bronce W-V-O (Figura 4.20).



**Figura 4.20.** Esquema de reacción para los catalizadores W-V-O.

La formación directa de formaldehído a partir de metanol, respecto de la formación directa de DME a partir de metanol (es decir, de acuerdo con el esquema de arriba, la relación (2)/(1)), aumenta conforme aumenta el contenido de vanadio del bronce. Así, se puede observar como la selectividad inicial a formaldehído aumenta con el contenido de vanadio del catalizador mientras que la de DME disminuye. En el caso del catalizador sin vanadio la selectividad inicial a DME es del 100 %, mientras que para el catalizador con menos vanadio también es muy alta (> 90 %). Sin embargo, en los catalizadores con más vanadio es de tan solo 40-50 %.

Una vez que el DME se ha formado se descompone o bien en formaldehído (etapa 4) o bien en CO<sub>x</sub> (etapa 5). La formación de CO<sub>x</sub> también puede darse por la descomposición de formaldehído (etapa 6). En el catalizador con menos vanadio es con el que se observan los mayores rendimientos a formaldehído puesto que el DME se va

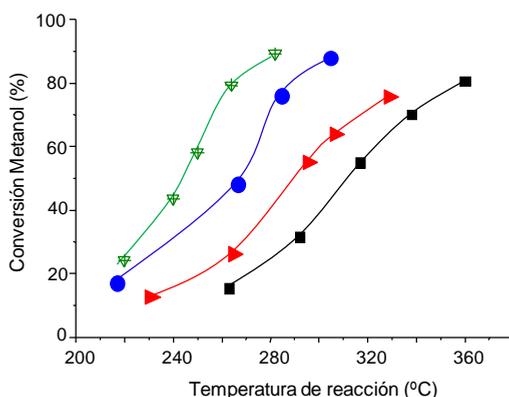
transformando en formaldehído cuando la conversión va aumentando, evitando así una masiva descomposición en óxidos de carbono, la cual sí tiene lugar en los catalizadores con más vanadio.

Por otra parte, la formación de productos secundarios como el DMM a partir del producto primario HCHO con dos moléculas de metanol (reacción de acetalización en centros duales “redox y ácidos Lewis”; etapa (7)), se produce sólo a muy bajas temperaturas de reacción y bajas conversiones. La selectividad a DMM varía ligeramente en catalizadores con vanadio en función de la composición del catalizador (y de la relación entre centros ácidos y/o redox superficiales). Dicho producto termina descomponiéndose muy rápidamente con la temperatura de reacción para formar formaldehído.

Además, y de acuerdo con estos resultados, la descomposición directa de metanol a óxidos de carbono (paso 3) debería ser despreciable, independientemente del catalizador estudiado.

#### **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**

Con el fin de conocer la posible influencia de la temperatura de reacción sobre la distribución de los productos de reacción, se ha estudiado la influencia del tiempo de contacto sobre la actividad catalítica y la selectividad a los diferentes productos de reacción usando como catalizador representativo el catalizador W-V-3. En la [Figura 4.21](#) se muestra la variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para cuatro tiempos de contacto, manteniendo constante la relación de metanol/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en la alimentación. El intervalo de temperaturas estudiado fue de 200 a 380 °C.

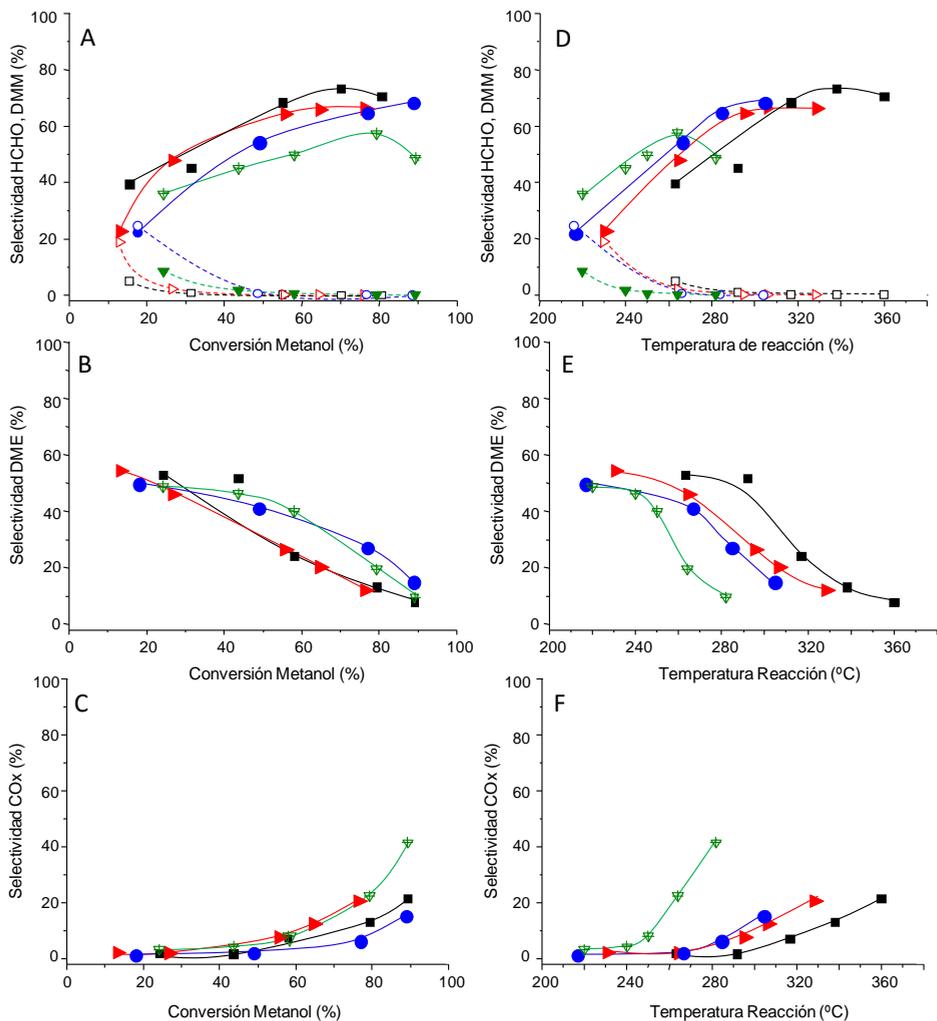


**Figura 4.21.** Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para el catalizador W-V-3 a diferentes tiempos de contacto: 0.0091 (■); 0.0180 (▶), 0.0370 (●); y 0.0730 (▽)  $\text{g}_{\text{cat}} \text{min mL}^{-1}$ . Condiciones de reacción: Cantidades de catalizador 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 g. respectivamente; composición alimento (% molar): 6 % metanol, 13 %  $\text{O}_2$ , 81 %  $\text{N}_2$ , con flujo molar total de 100 mL/min.

Como se puede observar, la actividad catalítica aumenta conforme aumenta el tiempo de contacto, de tal manera que se observan valores de T50 de 320, 280, 262 y 252 °C, para los experimentos llevados a cabo con tiempos de contacto de 0.0091, 0.0180, 0.0370 y 0.0730  $\text{g}_{\text{cat}} \text{min mL}^{-1}$ , respectivamente (Fig. 4.21).

Por otro lado, en la Figura 4.22, se muestra la variación de la selectividad a formaldehído/dimetoximetano (Figura 4.22-A), dimetiléter (Figura 4.22-B) y  $\text{CO}_x$  (Figura 4.22-C) con la conversión de metanol. Por otro lado, y de forma comparativa se ha representado la variación de la selectividad a formaldehído/dimetoximetano (Figura 4.22-D), dimetiléter (Figura 4.22-E) y  $\text{CO}_x$  (Figura 4.22-F) con la temperatura de reacción, obtenidos para diferentes tiempos de contacto con el catalizador W-V-3.

Se observa, también, que la temperatura de reacción a la que se lleva a cabo el experimento tiene una gran influencia sobre la selectividad del proceso. En efecto, para una misma conversión de metanol, la selectividad a formaldehído aumenta cuando la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas (o en nuestro caso, a menores tiempos de contacto). Por otra parte, el dimetoximetano sólo se forma a bajas temperaturas a través de una reacción de acetalización en centros bifuncionales (centros redox y centros ácidos Lewis), descomponiéndose posteriormente en formaldehído.

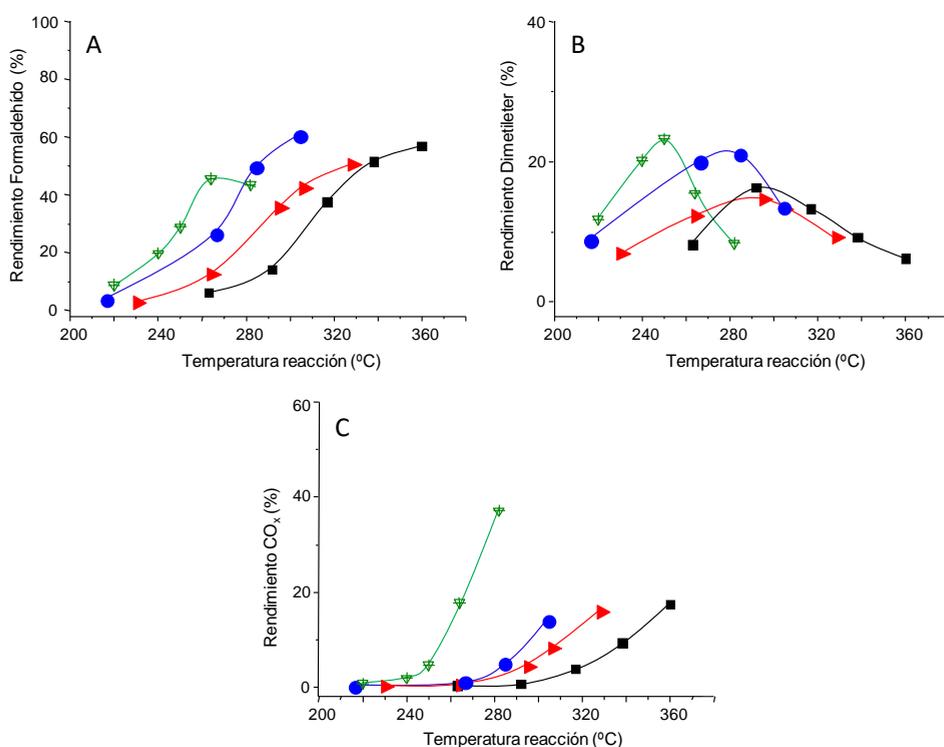


**Figura 4.22.** Variación de la selectividad de formaldehído/dimetoximetano (A, D), dimetiléter (B, E) y CO<sub>x</sub> (C, F) con la conversión de metanol (A, B, C) o la temperatura de reacción (D, E, F) para el catalizador W-V-3 a diferentes tiempos de contacto, W/F (g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>): 0.0091 (■); 0.018 (▴); 0.037 (●); 0.073 (▽). Condiciones de reacción como en Fig. 4.21.

La selectividad a DME (Figura 4.22, B y E) es mayor si se trabaja a bajas temperaturas de reacción. En ese sentido, para conversiones de metanol altas (> 60 %), la selectividad a DME disminuye con la temperatura de reacción, mientras que a conversiones bajas (< 30 %) no hay variaciones apreciables. Estos datos confirman que el DME se descompone al aumentar la conversión de metanol, y este efecto se ve especialmente a altas temperaturas.

Por último, la selectividad a  $\text{CO}_x$  también depende de la temperatura de reacción (Figura 4.22-F). La variación de la selectividad a  $\text{CO}_x$  con la temperatura de reacción tiene una tendencia opuesta a la observada para la variación de la selectividad a dimetiléter (Figura 4.22-F). Estos resultados sugieren que: i) el mecanismo de reacción (y los centros implicados) son diferentes a baja y alta temperatura; ii) la actividad específica de los centros implicados (ácidos y redox) cambia con la temperatura de reacción.

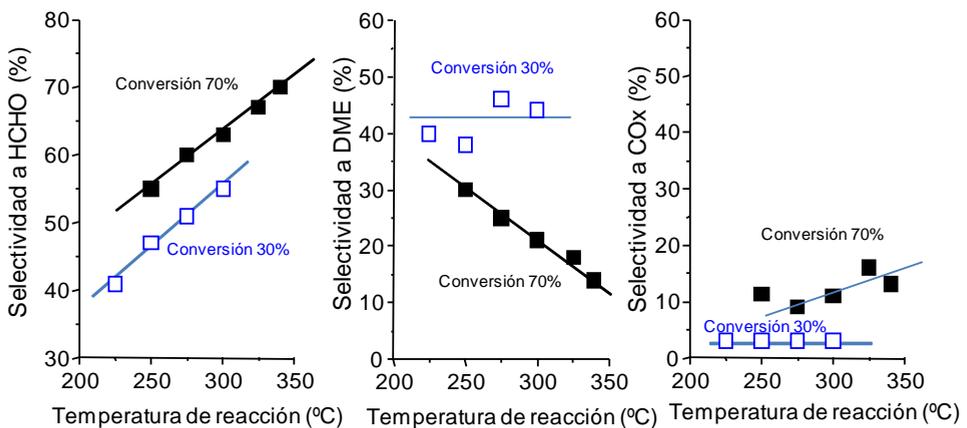
En el caso de la formación de  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ), este proviene fundamentalmente de la degradación de dimetiléter (Figura 4.23).



**Figura 4.23.** Variación de los rendimientos de formaldehído (A), dimetiléter (B) y  $\text{CO}_x$  (C) con la temperatura de reacción para el catalizador W-V-3 a diferentes tiempos de contacto, W/F ( $\text{g}_{\text{cat}} \text{min mL}^{-1}$ ): 0.0091 (■); 0.018 (▶); 0.037 (●); 0.073 (▽). Condiciones de reacción como en Figura 4.21.

Se ha llevado a cabo un estudio más detallado sobre la influencia de las temperaturas de reacción sobre la distribución de productos para este mismo catalizador,

W-V-3. Para ello se han fijado tres temperaturas diferentes (260, 280 y 300 °C), comparar la selectividad a los distintos productos de reacción obtenidos a conversiones de metanol medias/bajas (30 %) y altas (70 %) (Figura 4.24). Así, puede observarse que la formación de formaldehído en este intervalo (conversiones del 30-70 %), aumenta con el grado de conversión y que, además, está favorecida a altas temperaturas de reacción. Por el contrario, la selectividad a DME disminuye con el grado de conversión y se ve favorecida cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas de reacción relativamente bajas. Este efecto es más notorio a altas conversiones de metanol. Finalmente la producción de óxidos de carbono aumenta con el grado de conversión y con la temperatura de reacción empleada.

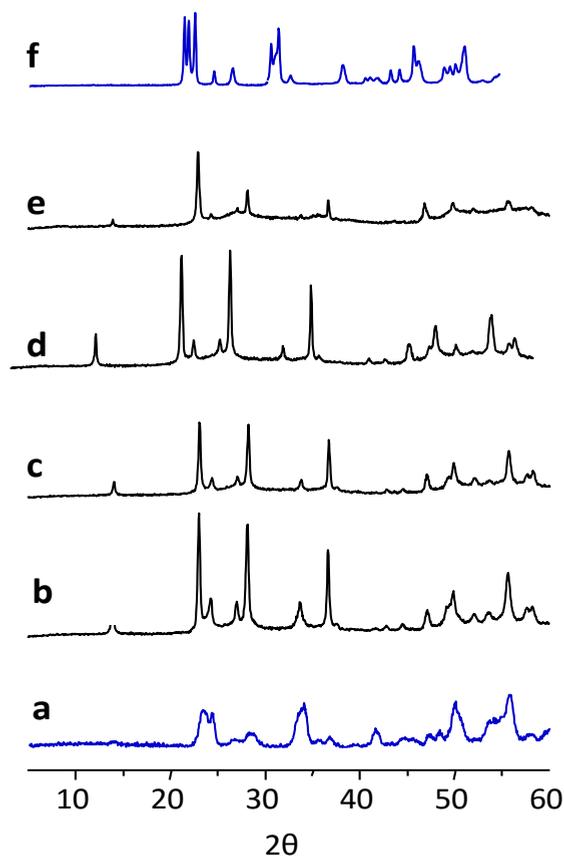


**Figura 4.24.** Influencia de la temperatura de reacción sobre la selectividad a formaldehído, dimetiléter y óxidos de carbono en condiciones de isoconversión. Conversión de metanol del 30 % (□) y 70 % (■). Catalizador: W-V-3.

#### 4.3.1.6. Caracterización físico-química de los materiales después de ser usados en reacción

En la Figura 4.25 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores usados en la reacción de transformación aeróbica de metanol. Al comparar estos

resultados con los mostrados anteriormente para las muestras frescas (Fig. 4.13), podemos concluir que, en el caso del catalizador sin vanadio (W-V-0) (Fig. 4.25, patrón a), la estructura cristalina se modifica, observándose claramente la desaparición del pico de difracción a  $2\theta = 14.41^\circ$  (relacionado con la estructura HTB), y la presencia de los picos de difracción correspondientes a la fase monoclinica, m-WO<sub>3</sub> (Figura 4.25, difractograma f).



**Figura 4.25.** Patrones de XRD de bronce de W probados en metanol: a) W-V-0; b) W-V-2; c) W-V-3; d) W-V-4; e) W-V-5; f) WO<sub>3</sub>-m.

Sin embargo, en el caso de los catalizadores con V, no se observan cambios apreciables en los difractogramas de rayos X de las muestras frescas (Fig. 4.13) y de las muestras usadas en reacción (Fig. 4.25), con la presencia de los picos de difracción relacionados con la fase HTB. En otras palabras, la presencia de V en el bronce hexagonal

facilita una estabilidad térmica alta: hasta 600°C en atmósfera de N<sub>2</sub> (tal y como se muestra en el material fresco) y de hasta 400°C en condiciones de reacción.

El bronce hexagonal de wolframio, se puede describir como (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(W<sup>5+</sup>)<sub>x</sub>(W<sup>6+</sup>)<sub>1-x</sub>O<sub>z</sub>. La eliminación de los iones amonio (descomposición térmica a temperaturas superiores a 450°C en N<sub>2</sub>), y más específicamente, la presencia de oxígeno a temperaturas superiores a 400 °C pueden facilitar la oxidación de W<sup>5+</sup> a W<sup>6+</sup> pasando a mostrar el correspondiente material la estructura monoclinica. En el caso de los materiales con vanadio la sustitución de W<sup>5+</sup> por V<sup>4+</sup> y/o V<sup>5+</sup> hace que la estructura de HTB no cambie con la temperatura, al menos hasta los valores de temperatura empleados en este trabajo.

#### 4.4. ESTUDIO DE BRONCES DE OXIDOS DE WOLFRAMIO-MOLIBDENO

##### 4.4.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE MOLIBDENO

###### 4.4.1.1 Caracterización físico-química de los materiales frescos

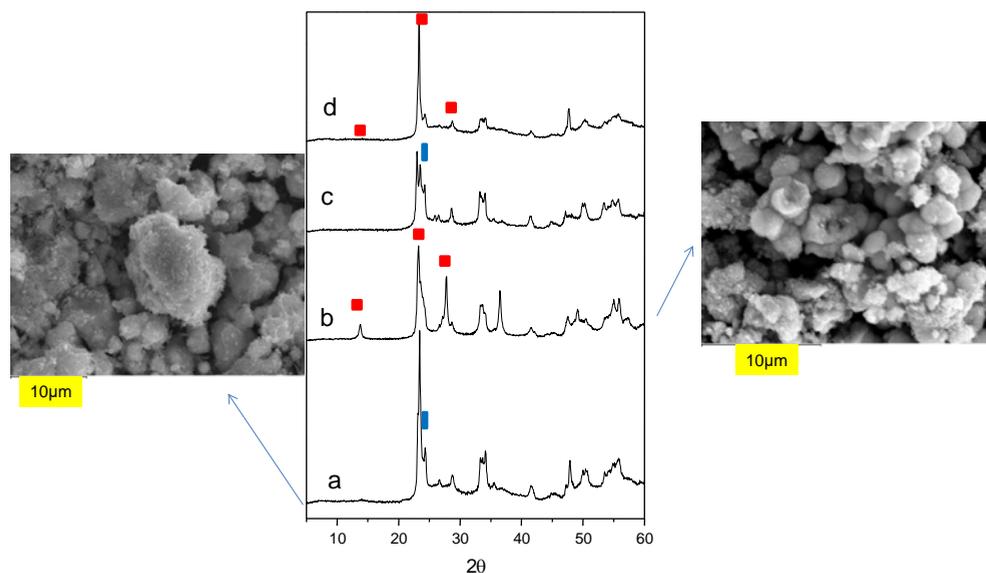
Las características de los catalizadores de óxidos de wolframio y molibdeno se muestran en la [Tabla 4.5](#). Se prepararon dos catalizadores sin agente reductor con relaciones atómicas Mo/W de 0.2 y 0.6 y otros dos catalizadores con reductor (ácido oxálico) en el gel de síntesis con relaciones atómicas Mo/W de 0.2 y 0.4.

**Tabla 4.5.** Características de los catalizadores de W-Mo-O activados térmicamente en flujo de N<sub>2</sub>.

Muestra	Mo/W En gel	Ac. Oxálico en gel	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	TPD-NH <sub>3</sub> μmol <sub>NH3</sub> g <sup>-1</sup>	DRX <sup>a</sup>
WMo <sub>0.2</sub>	0.2	Si	26.0	150.9	h-WO <sub>x</sub> m-WO <sub>3</sub>
WMo <sub>0.4</sub>	0.4	Si	24.9	127.2	h-WO <sub>x</sub> m-WO <sub>3</sub>
WMo <sub>0.2-L</sub>	0.2	No	29.0	411.6	h-WO <sub>3</sub> ; m-WO <sub>3</sub> ; Mo <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>
WMo <sub>0.6-L</sub>	0.6	No	13.0	47.8	h-WO <sub>x</sub> m-WO <sub>3</sub>

a) Fases cristalinas determinadas por DRX: h-WO<sub>x</sub> [JCPDS: 85-2459], m-WO<sub>3</sub> [JCPDS: 43-1035] y Mo<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> [JCPDS: 28-0667].

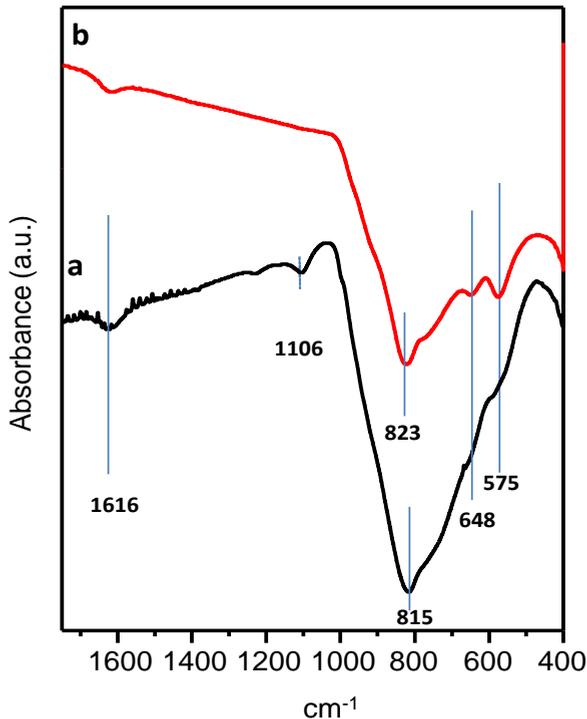
Los patrones de DRX de las muestras en polvo de los materiales W-Mo-O, tratados térmicamente a 600 °C, se muestran en la [Figura 4.26](#). El catalizador WMo0.2-L con menor contenido de molibdeno ([Fig. 4.26, difractograma a](#)) muestra picos a  $2\theta = 13.75^\circ, 23.24^\circ, 27.82^\circ, 36.49^\circ, 49.20^\circ$  y  $55.10^\circ$ , los cuales sugieren una estructura cristalina de bronce de wolframio hexagonal,  $h\text{-WO}_x$  [JCPDS: 85-2459] [111]. Además, también aparecen otras fases minoritarias correspondientes a la estructura monoclinica,  $m\text{-WO}_3$  [JCPDS: 43-1035] con reflexiones a  $2\theta = 24.1^\circ$  y  $34.08^\circ$  y la fase  $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$  [JCPDS: 28-0667]. El resto de materiales ([Figura 4.26, difractogramas b, c, d](#)) presenta las mismas fases cristalinas. Además, parece verse que estos patrones (del b al d) tienden a transformarse parcialmente a estructura monoclinica,  $\text{WO}_3\text{-m}$ . Sin embargo, en ningún caso, se observó la formación de molibdita ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ).



**Figura 4.26.** Difractogramas de rayos-X de bronce de W con Mo y calcinados en flujo de  $\text{N}_2$ : a) WMo0.2-L; b) WMo0.2; c) WMo0.4 y d) WMo0.6-L. Símbolos: (■)  $h\text{-WO}_x$ ; (■)  $m\text{-WO}_3$ . Además se han incluido imágenes SEM de algunos de los catalizadores.

La [Figura 4.27](#) muestra el espectro infrarrojo de los catalizadores de W-Mo-O activados térmicamente en flujo de nitrógeno. Los espectros IR del WMo0.2 (*espectro a*) y WMo0.4 (*espectro b*) son muy similares presentando una banda ancha a  $815\text{ cm}^{-1}$  (*espectro a*) u  $823\text{ cm}^{-1}$  (*espectro b*), respectivamente, las cuales pueden ser asignadas a los modos

de alargamiento W-O-W propios del óxido de wolframio con estructura de cristal hexagonal [83,109]. Las bandas a 648 y 575  $\text{cm}^{-1}$  podrían estar asociadas al balanceo de vibración W-O-W y W-O-Mo [115,120]. Por otra parte, la banda a 1106  $\text{cm}^{-1}$  del espectro *a* podría estar relacionada con la presencia minoritaria de  $\text{MoO}_3$  [131]. La presencia de agua aparece en las dos muestras (espectros *a* y *b*) asociada a la banda de 1616  $\text{cm}^{-1}$ .



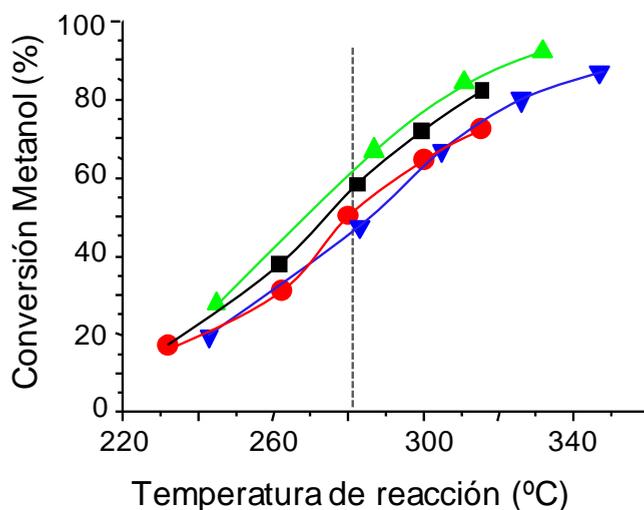
**Figura 4.27.** Espectros FTIR de bronces de W-Mo-O tratados térmicamente en flujo de  $\text{N}_2$  a 600 °C: a)  $\text{WMo}_{0,2}$ ; b)  $\text{WMo}_{0,4}$ .

#### 4.4.1.2. Propiedades catalíticas para la transformación aeróbica de metanol

La variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para la serie de materiales de W-Mo-O con diferente relación Mo/W se muestran en la [Figura 4.28](#). Si se comparan los resultados catalíticos a una misma temperatura, por ejemplo 280

°C, el orden de actividad catalítica en cuanto a conversión varía de la siguiente manera:  $W\text{Mo}_{0,4} > W\text{Mo}_{0,2} > W\text{Mo}0.2\text{-L} > W\text{Mo}0.6\text{-L}$ .

Aunque la actividad catalítica es bastante similar entre los distintos catalizadores probados, los dos más activos son aquellos preparados en presencia de ácido oxálico en el gel de síntesis (catalizadores que muestran una estructura de bronce hexagonal), mientras que los dos catalizadores preparados sin ácido oxálico en el gel de síntesis muestran una menor actividad catalítica.

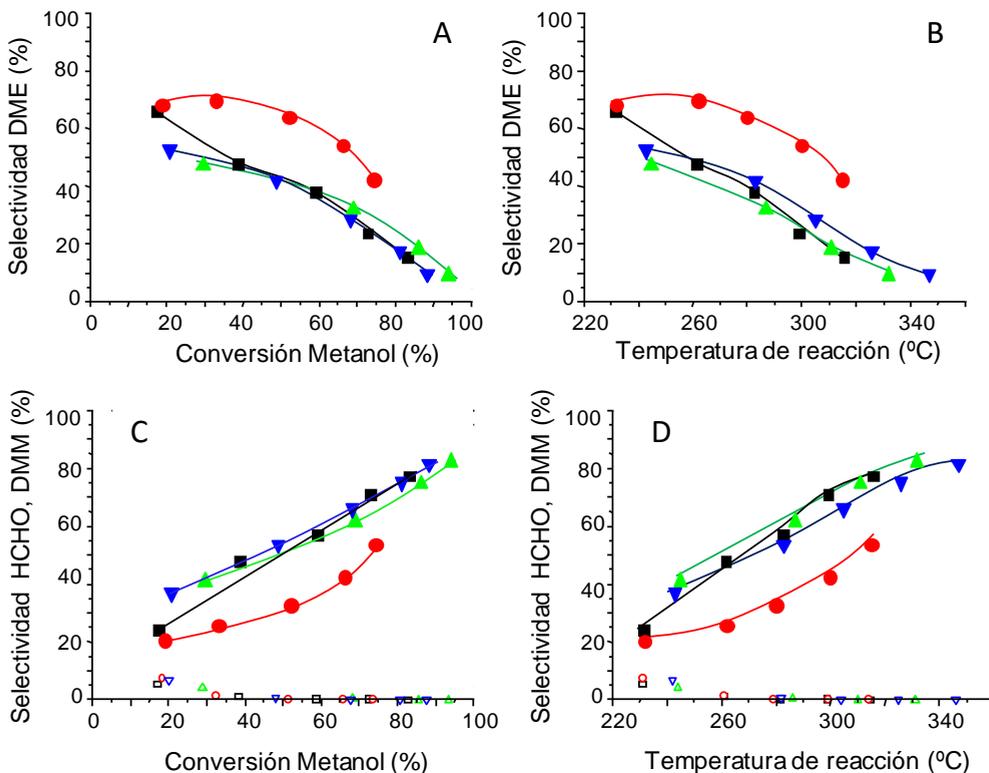


**Figura 4.28.** Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para bronce de W-Mo-O. Símbolos: (■)  $W\text{Mo}_{0,2}$ , (●)  $W\text{Mo}0.2\text{-L}$ , (▲)  $W\text{Mo}_{0,4}$ , (▼)  $W\text{Mo}0.6\text{-L}$ . Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador 0.1 g (en gránulos); tiempo de contacto, W/F,  $0.018 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min mL}^{-1}$ ; composición alimento (% molar): 6 % metanol, 13 %  $\text{O}_2$ , 81 %  $\text{N}_2$ , con flujo molar total de 100 mL/min.

Por otra parte, en la [Figura 4.29](#) se muestra la variación de la selectividad a dimetiléter con la conversión de metanol ([Figura 4.29 A](#)) y con la temperatura de reacción ([Figura 4.29 B](#)), así como la variación de la selectividad a formaldehído con la conversión de metanol ([Figura 4.29 C](#)) o con la temperatura de reacción ([Figura 4.29 D](#)), para la serie de materiales de W-Mo-O.

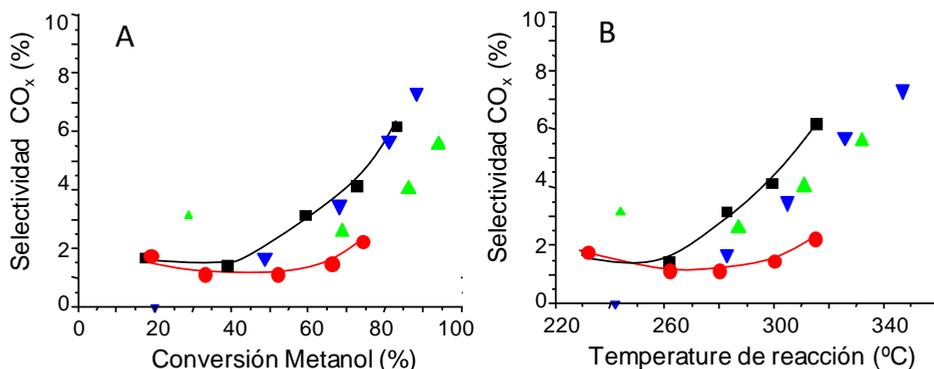
El catalizador de WMo0.2-L (Figura 4.29 A,B) es el más selectivo al producto ácido en el rango de conversiones y temperaturas de reacción probadas. Así, la selectividad a DME varía de acuerdo con: WMo0.2-L > WMo<sub>0.2</sub> ≈ WMo<sub>0.4</sub> ≈ WMo0.6-L.

Por otra parte, la selectividad a formaldehído (producto redox) varía con la conversión de la siguiente manera (Fig. 4.29, C): WMo0.6-L > WMo<sub>0.4</sub> ≈ WMo<sub>0.2</sub> > WMo0.2-L. Estos materiales son capaces de alcanzar selectividades en torno al 80 % para conversiones de aproximadamente el 90 %. En cuanto a la formación de dimetoximetano (Fig. 4.29, C), la selectividad en todos estos materiales se situó por debajo del 10 % (para conversiones de metanol inferiores al 20 %).



**Figura 4.29.** Variación de la selectividad a dimetiléter (A, B) y de la selectividad a formaldehído y dimetoximetano (C, D) con la conversión de metanol (A, C) y con la temperatura de reacción (B, D) para bronce de W-Mo-O: Símbolos: (■) WMo<sub>0.2</sub>O, (●) WMo0.2-L, (▲) WMo<sub>0.4</sub>O, (▼) WMo0.6-L y sin relleno DMM. Condiciones de reacción como en Fig. 4.28.

Sin embargo, si consideramos la variación de la selectividad a productos de oxidación parcial (formaldehído y dimetoximetano) con la variación de la temperatura de reacción (Fig. 4.29, D) el orden de selectividad es mayor de acuerdo con:  $W\text{Mo}_{0,4} > W\text{Mo}_{0,2}$  (hasta los 285 °C)  $> W\text{Mo}0.6\text{-L} > W\text{Mo}0.2\text{-L}$ . Para temperaturas superiores a 285 °C, el orden se mantiene igual, salvo que el  $W\text{Mo}_{0,4}$  y  $W\text{Mo}_{0,2}$  mantienen selectividades similares.

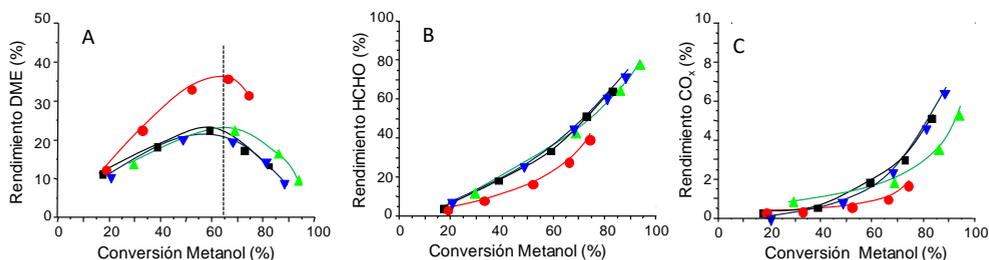


**Figura 4.30.** Variación de la selectividad de CO<sub>x</sub> (CO + CO<sub>2</sub>) con la conversión de metanol (A) y la temperatura de reacción (B) para bronce de W-Mo-O: Símbolos: (■) W<sub>Mo</sub>0.2, (●) W<sub>Mo</sub>0.2-L, (▲) W<sub>Mo</sub>0.4, (▼) W<sub>Mo</sub>0.6-L. Condiciones de reacción como en Fig. 4.28.

Por último, la Figura 4.30 muestra la variación de la formación de CO<sub>x</sub> con la conversión de metanol (Figura 4.30, A) y la temperatura de reacción (Figura 4.30, B). Podemos observar como el W<sub>Mo</sub>0.2-L apenas combustiona, ya que contiene más centros ácidos que el resto. Por otra parte, los otros materiales combustionan muy ligeramente pero, sólo a partir de conversiones superiores al 70 % o temperaturas por encima de los 280 °C, y con valores de selectividad inferiores a 8 %.

#### 4.4.1.3. Influencia de la conversión de metanol sobre el rendimiento a los productos principales de reacción

En la [Figura 4.31](#) se muestra la variación del rendimiento a dimetiléter con la conversión de metanol ([Figura 4.31, A](#)) y la temperatura de reacción ([Figura 4.31, B](#)). El máximo de rendimiento a DME (producto de catálisis ácida) no supera el 40 %, y en todos los casos dicho máximo se observa a conversiones de metanol del 60-65 % ([Fig. 4.31 A](#)), siendo el catalizador WMo0.2-L el que muestra los valores más altos (en torno al 37 %).



**Figura 4.31.** Variación del rendimiento a dimetiléter (A), a formaldehído (B) y a  $\text{CO}_x$  (C) con la conversión de metanol para bronce de W-Mo-O: Símbolos: (■) WMo<sub>0.2</sub>, (●) WMo<sub>0.2</sub>-L, (▲) WMo<sub>0.4</sub>, (▼) WMo<sub>0.6</sub>-L. Condiciones de reacción como en [Fig. 4.30](#).

La ([Figura 4.31, B](#)) muestra la variación del rendimiento a formaldehído con la conversión de metanol. En el caso de los catalizadores WMo<sub>0.6</sub>-L, WMo<sub>0.2</sub> y WMo<sub>0.4</sub> los rendimientos a formaldehído son similares en todo el intervalo de conversión, mientras que el catalizador WMo<sub>0.2</sub>-L muestra un rendimiento a formaldehído menor (probablemente debido a su carácter más ácido). En todo caso, con los catalizadores WMo<sub>0.2</sub>, WMo<sub>0.4</sub> y WMo<sub>0.6</sub>-L se llegan a alcanzar valores de rendimiento a formaldehído en torno al 80 % a conversiones superiores del 90 %.

Con respecto a la variación del rendimiento a  $\text{CO}_x$  con la conversión de metanol ([Figura 4.31, C](#)) el material WMo<sub>0.2</sub>-L presenta la mayor formación de óxidos de carbono, mientras que con los otros materiales el rendimiento a  $\text{CO}_x$  fue inferior al 8 % para conversiones de metanol de hasta un 90 %. Destacar que, para una conversión de metanol inferior al 55 % no se observa la formación de óxidos carbono.

En la [Tabla 4.6](#) se muestra, comparativamente, las propiedades catalíticas a la temperatura de reacción de 300 °C de los materiales W-Mo-O con diferente relación Mo/W. La conversión de metanol inicialmente aumenta con el incremento de la relación Mo/W, mostrando un máximo para el catalizador WMo<sub>0.4</sub>.

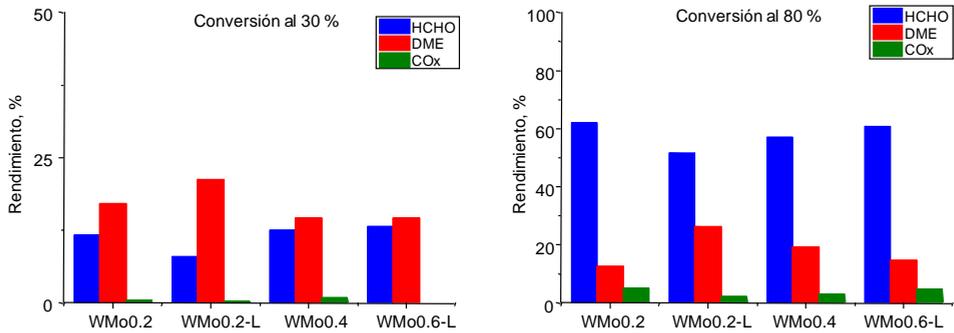
**Tabla 4.6.** Resultados catalíticos a 300 °C para la transformación aeróbica de metanol sobre bronces de W-Mo-O.

Catalizador	Conv. (%)	Selectividad (%) <sup>a</sup>					Rendimiento (%)		
		HCHO	DME	FM	DMM	CO <sub>x</sub>	HCHO	DME	CO <sub>x</sub>
WMo <sub>0.2</sub>	72.5	71.3	24.2	0.2	0.1	4.2	51.6	17.6	3.0
WMo <sub>0.4</sub>	81.0	71.4	25.3	0.3	0.0	3.0	57.8	20.5	2.4
WMo0.2-L	65.6	43.2	55.0	0.2	0.1	1.6	28.3	36.1	1.0
WMo0.6-L	66.0	65.5	30.4	0.6	0.5	3.0	43.2	20.1	2.0

a) Productos de reacción: HCHO = Formaldehído; DME = Dimetiléter; FM = Formiato de Metilo; DMM = Dimetoximetano; CO<sub>x</sub> = CO + CO<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: Tiempo de contacto (W/F) medido a T<sub>amb</sub>, 0.018 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>; 0.1 g de masa de catalizador; 6/13/81 %, MeOH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. 100 ml/min de flujo total. Temperatura fija de reacción 300 °C.

Por otra parte, al comparar los catalizadores con una relación Mo/V = 0.2 preparado por diferente método, se observa que el catalizador WMo0.2-L favorece más la formación de DME, mientras que el material (WMo<sub>0.2</sub>) es más selectivo a formaldehído. Esto sugiere que la relación de centros redox y centros ácidos cambia con el método de síntesis. Por otro lado, en todos los casos, la formación de productos de óxidos de carbono es poco significativa a esta temperatura, con rendimientos inferiores al 5 %.

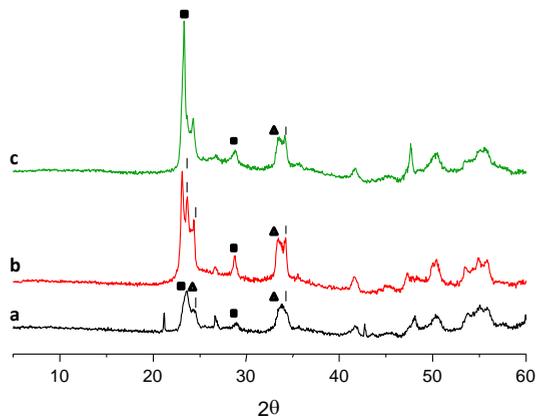
En la [Figura 4.32](#) se muestran los valores de los rendimientos a los principales productos de reacción para una conversión de metanol del 30 y del 80 %. Se puede observar que, en efecto, los materiales WMo<sub>0.2</sub> y WMo<sub>0.4</sub> (pero también el catalizador WMo0.6-L) muestran una relación formaldehído/DME similar: i) ligeramente inferior a 1 a baja conversión de metanol; ii) mayor de 3 para alta conversión de metanol.



**Figura 4.32.** Variación del rendimiento a los productos principales de reacción (DME, Formaldehído y  $\text{CO}_x$ ) para una conversión de metanol del 30 % y del 80 %. Condiciones de reacción como en [Tabla 4.6](#).

#### 4.4.1.4. Caracterización físico-química de los materiales después de ser usados en reacción

En la [Figura 4.33](#) se muestran los resultados de XRD de los catalizadores estudiados en la transformación aeróbica de metanol.



**Figura 4.33.** Difractogramas DRX de bronces de W-Mo-O después de reacción: a) WMo0.2-L; b) WMo0.4 y c) WMo0.6-L. Símbolos: (■)  $h\text{-WO}_x$ ; (I)  $m\text{-WO}_3$ ; y (▲)  $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ .

En los tres casos, se observa la presencia del bronce de wolframio hexagonal, h-WO<sub>x</sub> [JCPDS: 85-2459], y del óxido de wolframio con estructura monoclinica, m-WO<sub>3</sub> [JCPDS: 43-1035] con reflexiones a  $2\theta = 24.1^\circ$  y  $34.08^\circ$ , así como la posible presencia de la fase Mo<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> [JCPDS: 28-0667], como minoritaria. Si comparamos estos difractogramas con los obtenidos para los materiales frescos, activados térmicamente (Figura 4.26), no se observan cambios aparentes, por lo que se puede concluir, que estos materiales son bastante estables en condiciones de reacción.

## 4.5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de caracterización, es posible incorporar Ti o V en la estructura cristalina del bronce hexagonal. Como consecuencia, se obtienen materiales térmicamente más estables. A su vez, el bronce de wolframio empieza a degradarse parcialmente (con la formación de óxido de wolframio monoclinico) a temperaturas superiores de 450 °C. Sin embargo, la incorporación de Ti a la estructura cristalina ( $Ti_xW_{1-x}O_{3-z}$ ) hace que los correspondientes materiales sean estables hasta temperaturas de 500 °C. En el caso de los materiales con vanadio ( $V_xW_{1-x}O_{3-z}$ ), no se observa degradación de los materiales hasta temperaturas superiores a 600 °C. Estos materiales con Ti o V son también estables en condiciones de reacción (incluso en las condiciones aeróbicas empleadas en este trabajo), mientras que el bronce de wolframio hexagonal, sin promotores, se transforma parcialmente a  $WO_3$  monoclinico en las condiciones de reacción empleadas. Las conclusiones comparativas entre los materiales más destacables de cada serie de Ti, V y Mo, se harán conjuntamente con las del capítulo siguiente, en el apartado 5.5.

Por otra parte, la cantidad de vanadio o titanio que se incorpora isomórficamente a los cristales del bronce hexagonal es limitada, y siempre inferior al 30 % ( $Ti_xW_{1-x}O_{3-z}$  o  $V_xW_{1-x}O_{3-z}$  donde  $x < 0.3$ ). A altos contenidos de Ti, se observa un pico de difracción adicional a  $2\theta = 25.4^\circ$ , como fase minoritaria, la cual es característica a la fase anatasa ( $TiO_2$ ) [JCPDS: 89-4921]. En el caso de los materiales con vanadio, y a relaciones V/W mayores de 0.3, parte del vanadio puede estar disperso en la superficie del cristal formando especies aisladas o poliméricas, lo que modificará las propiedades catalíticas.

Con respecto al estudio de la influencia del contenido de titanio en materiales W-Ti-O, se ha podido observar que el área superficial de los catalizadores aumenta conforme se incorpora mayor cantidad de átomos de Ti a la red del  $h-WO_x$ . En paralelo, los resultados de TPD- $NH_3$  sugieren la presencia de centros ácidos de fortaleza media/alta.

Los materiales con vanadio W-V-O presentan tanto propiedades ácidas (determinados por TPD- $NH_3$ ) como redox (determinados por TPR- $H_2$ ), de tal manera que

la incorporación de vanadio favorece un ligero descenso en el número y fortaleza de los centros ácidos y un aumento lineal del número de centros redox (asociados a los átomos de vanadio). También se ha observado que los centros vanadio en la red ( $V/W < 0.2$ ) son más selectivos que los centros de vanadio extra-red ( $V/W > 0.2$ ). Por otro lado, el área superficial de los catalizadores con V aumenta ligeramente conforme lo hace la relación atómica  $V/(W+V)$ , salvo para el catalizador con más vanadio, W-V-5, que no sigue esta tendencia. Todos los bronce WVO presentan en común la fase cristalina HTB [JCPDS: 33-1387], estable térmicamente hasta los 600 °C. No existen picos adicionales relacionados a otras fases cristalinas detectadas. Sin embargo, la cristalinidad de los materiales W-V-O disminuye conforme aumenta el contenido de V.

También el comportamiento catalítico durante la transformación catalítica selectiva de metanol, en condiciones aeróbicas, de estos materiales depende en gran medida de la composición de los materiales. Así, en el caso del  $h\text{-WO}_3$  o los materiales W-Ti-O, en el que sólo se observa la presencia de centros ácidos, el metanol se transforma en dimetiléter. La mayor estabilidad de los catalizadores W-Ti-O hace que la selectividad a DME sea de más del 90 % para conversiones cercanas al 80 %. Mientras, en el caso del bronce hexagonal puro, y debido a la degradación parcial de la estructura, el DME se transforma parcialmente en formaldehído para conversiones superiores al 40 %.

En los materiales W-V-O con estructura de bronce hexagonal los átomos de V se incorporan en posiciones octaédricas (sustituyendo parcialmente átomos de  $W^{5+}$ ). Así, estos materiales presentan centros ácidos (ligados al W) y centros redox (ligados al V). Como consecuencia de ello, los catalizadores son activos para la transformación de metanol a dimetiléter (DME) y formaldehído (FA). En estos materiales se observa un máximo en la producción de formaldehído para contenidos intermedios de V/W fruto de la formación primaria de formaldehído a partir de metanol o por descomposición de DME. Por otra parte, la actividad catalítica aumenta conforme lo hace el contenido de vanadio. Esto probablemente es debido a que, el potencial de reducción del par  $V^{5+}/V^{4+}$  es de 0.998 V, mientras que el potencial de reducción del par  $W^{6+}/W^{5+}$  es de -0.029 V. Por tanto, los centros más activos en estos materiales son los de vanadio. Indicar que en estos

materiales W-V-O el wolframio favorece la formación de materiales con mayores áreas y con una acidez ligeramente graduable, dependiendo de la cantidad de vanadio incorporada.

Los materiales binarios de W-Mo-O con distinta composición tienen en común la fase hexagonal y monoclinica, donde la primera de estas dos fases es predominante en el catalizador con menor contenido en Mo ( $\text{WMo}_{0.2}\text{O}$ ). Conforme aumenta el contenido de Mo en los bronce binarios, la fase hexagonal tiende a transformarse parcialmente en monoclinica.

La actividad catalítica en la oxidación de metanol de los catalizadores del sistema binario  $\text{WMoO}$  es muy similar, si bien a  $280\text{ }^\circ\text{C}$  sigue la tendencia:  $\text{WMo}_{0.4}\text{O} > \text{WMo}_{0.2}\text{O} > \text{WMo}_{0.2}\text{L} > \text{WMo}_{0.6}\text{L}$ . Esta secuencia nos indica, que el material con mayor contenido en Mo parece ser el más inactivo de ellos, posiblemente debido a la presencia de Mo extra-red superficial que no se ha introducido en la estructura. La relación  $\text{Mo}/\text{W} = 0.4$  parece ser la óptima en cuanto a la actividad catalítica. Debemos apuntar además, que el catalizador con solo Mo es más activo que el que sólo tiene W pero menos que los binarios W-Mo-O. La estabilidad del catalizador también se ve afectada en función de la relación  $\text{Mo}/\text{W}$ . Los materiales con ambos metales (Mo y W) son más estables que los materiales que presentan solo Mo ó W. El catalizador  $\text{WMo}_{0.2}\text{-L}$  presenta mayor selectividad a DME que los otros de su serie. Esto puede deberse al hecho de que este material, debido al método de síntesis, es más ácido que el resto de catalizadores.

## REFERENCIAS

- [1] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Zh. Liu, *ACS Catal.* 5 (2015) 1922.
- [2] J. Shi, Y. Wang, W. Yang, Y. Tang, Z. Xie, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8877.
- [3] T. Mokrani, M. Scurell, *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 51 (2009) 1.
- [4] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *Fuel* 87 (2008) 1014.
- [5] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2016), [http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/2sumarioinventariocontatmosfericosespana-serie1990-2014\\_tcm7-417913.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei-/2sumarioinventariocontatmosfericosespana-serie1990-2014_tcm7-417913.pdf)
- [6] a) C. Panoutsou, A. Bauen, J. Duffield, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 7 (2013) 685; b) G. Thomas, B. Feng, A. Veeraragavan, M. J. Cleary, N. Drinnan, *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 286.
- [7] Y. Tavan, M. R. Khosravi Nikou, A. Shariati, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 668.
- [8] S. S. Akarmazyan, P. Panagiotopoulou, A. Kambolis, C. Papadopoulou, D. I. Kondarides, *Appl. Catal. B* 145 (2014) 136.
- [9] B. Sabour, M. H. Peyrovi, T. Hamoule, M. Rashidzadeh, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 222.
- [10] K. C. Tokay, T. Dogu, G. Dogu, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 278.
- [11] G.R. Moradi, F. Yari pour, P. Vale-Sheyda, *Fuel Process Technol.* 91 (2010) 461.
- [12] D. Mao, J. Xia, Q. Chen, G. Lu, *Catal. Commun.* 10 (2009) 620.
- [13] E. Catizzzone, A. Aloise, M. Migliori, G. Giordano, *Applied Catalysis A: General* 502 (2015) 215.
- [14] L. Vanoye, A. Favre-Réguillon, P. Munno, J.F. Rodríguez, S. Dupuy, S. Pallier, I. Pitault, C. De Bellefon, *Catal. Today* 215 (2013) 239.
- [15] K. Lertjiamratn, P. Prasertthdam, M. Arai, J. Panpranot, *Appl. Catal. A: Gen* 378 (2010) 119.
- [16] L. Kubelková, J. Nováková, K. R. Nedomová, *J. Catal.* 124 (1990) 441.
- [17] G.J. Hutchings, G.W. Watson, D.J. Willock, *Microp. Mesop. Mater.* 29 (1999) 67.
- [18] V. Vishwanathan, *Catal. Lett.* 96 (2004) 23.
- [19] R.T. Carr, M. Neurock, E. Iglesia, *J. Catal.* 278 (2011) 78.
- [20] J.G. Highfield, J.B. Moffat, *J. Catal.* 95 (1985) 108.
- [21] T. Kim, A. Burrows, Ch.J. Kiely, I.E. Wachs, *J. Catal.* 246 (2007) 370.
- [22] R.M. Ladera, M. Ojeda, J.L. G. Fierro, S. Rojas, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 484.
- [23] L. Matachowski, A. Drelinkiewicz, E. Lalik, M. Ruggiero-Mikolajczyk, D. Mucha, J. Krysiak-Czerwenka, *Appl. Catal. A: Gen* 469 (2014) 290.
- [24] R. M. Ladera, J. L. G. Fierro, M. Ojeda, S. Rojas, *J. Catal.* 312 (2014) 195.
- [25] A. Ciftci, D. Varisli, K. C. Tokay, N. A. Sezgi, T. Dogu, *Chem. Eng. J* 207 (2012) 85.
- [26] L. Nakka, J.E. Molinari, I.E. Wachs, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15544.

- [27] A. F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, J. L. G. Fierro., *J. Catal.* 217 (2003) 30.
- [28] I.E. Wachs, T. Kim, E.I. Ross, *Catal. Today* 116 (2006) 162.
- [29] Y. M. Dai, T. Ch. Pan, J. M. Jehng, *Advanced Materials Research Vols. 233* (2011) pp 1460.
- [30] T. Onfroy, G. Clet, S. B. Bukallah, T. Visser, M. Houalla, *Appl. Catal. A: Gen* 298 (2006) 80.
- [31] D.G. Barton, St.L. Soled, E. Iglesia, *Top. in Catalysis* 6 (1998) 87.
- [32] J.G. Howell, Y. Li, A. Bell, *ACS Catal.* 6 (11) (2016) 7728.
- [33] N. Liu, Sh. Ding, Y. Cui, N. Xue, L. Peng, X. Guo, W. Ding, *Chem. Eng. Res. Des.* 9 (1) (2013) 573.
- [34] J.E. Herrera, J.H. Kwak, J. Zh. Hu, Y. Wang, Ch.H.F. Peden, J. Macht, E. Iglesia, *J. Catal.* 239 (2006) 200.
- [35] Y. Dai, T. Pan, J.-M. Jehng, *Adv. Mater. Res.* 233 (2011) 1460.
- [36] R. Ladera, E. Finocchio S. Rojas, G. Busca, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, *Fuel* 113 (2013) 1.
- [37] J.M. Jehng, H.Hu, X. Gao, I.E. Wachs, *Catal. Today* 28 (2006) 335.
- [38] F.A. Chernyshkova, *Russ. Chem. Rev.* 62 (1993) 743.
- [39] J.M. Jehng, A.M. Turek, I.E. Wachs, *Appl. Catal. A: Gen* 83 (1992) 179.
- [40] I.E. Wachs, J.M. Jehng, G. Deo, H. Hu, N. Arora, *Catal. Today* 28 (1996) 199.
- [41] R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, *Catal. Today* 192 (2012) 136.
- [42] A. Nagy, G. Mestl, *Appl. Catal. A: Gen.* 188 (1999) 337.
- [43] A.P.V. Soares, M. Fatima, M.F. Portela, A. Kiennemann, *J. Mol. Catal. A Chem.* 397 (2015) 93.
- [44] A.M. Beale, S.D.M. Jacques, E. Sacaliuc-Parvalescu, M.G. O'Brien,, P. Barnes, B.M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A: Gen* 363 (2009) 143.
- [45] P. Forzatti, E. Tronconi, A. S. Elmi, G. Busca, *Appl. Catal. A: Gen* 157 (1997) 387.
- [46] I.E. Wachs, Y. Chen, J-M. Jehng, L. E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* 78 (2003) 13.
- [47] J. Haber, *Catal. Today* 142 (2009) 100.
- [48] G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.* 4 (1994) 141.
- [49] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Appl. Catal. A: Gen* 157 (1997) 3.
- [50] P. Courtine, E. Bordes, *Appl. Catal. A: Gen* 157 (1997) 45.
- [51] I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A: Gen* 157 (1997) 67.
- [52] G.C. Bond., *Appl. Catal. A.* 157 (1997) 91.
- [53] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* 78 (2003) 25.
- [54] A. Chiericato, J. M. López Nieto, F. Cavani, *Coord. Chem. Rev.* 301 (2015) 3.
- [55] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *ChemSusChem* 2 (2009) 719.
- [56] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chem.* 12 (2010) 2079.

- [57] B. Gryzbowska-Swierkosz, *Top. Catal.* 21 (2002) 35.
- [58] F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* 36 (1997) 431.
- [59] J.M. Lopez Nieto, *Top. Catal.* 41 (2006) 3.
- [60] F. Ivars, Ph.D. thesis, Instituto de Tecnología Química de Valencia (UPV-CSIC) (2010).
- [61] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, T. Weingand, *Top. Catal.* 23 (2003) 5.
- [62] Y. Wang, Q. Chen, W. Yang, Z. Xie, W. Xu, D. Huang, *Appl Catal A: Gen* (2003) 250:25.
- [63] D.J. Moodley, C. van Schalkwyk, A. Spamer, J.M. Botha, A.K. Datye, *Appl Catal A: Gen* 318 (2007) 155.
- [64] M.G. Falco, S.A. Canavese, N.S. Figoli, *Catal. Today* 107 (2005) 778.
- [65] X.R. Chen, C.L. Chen, N.P. Xu, C.Y. Mou, *Catal. Today* 93 (2004) 129.
- [66] B. Solsona, F. Ivars, P. Concepción, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 250 (2007) 128.
- [67] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, I. Sawaki, EP Pat. 0,529,853 A2 (1992), assigned to Mitsubishi.
- [68] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Vaarkamp, M. Hatano, *J. Catal.* 169 (1997) 394.
- [69] F. Wang, W. Ueda, *Appl. Catal. A: Gen.* 346 (2008) 155.
- [70] F. Wang, W. Ueda, *Top. Catal.* 50 (2008) 90.
- [71] V. Crocellà, G. Cerrato, G. Magnacca, C. Morterra, F. Cavani, S. Cocchi, S. Passeri, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, *J. Catal.* 270 (2010) 125.
- [72] N. Ballarini, F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, S. Rovinetti, *J. Catal.* 256 (2008) 215.
- [73] F. Cavani, L. Maselli, S. Passeri, J.A. Lercher, *J. Catal.* 269 (2010) 340.
- [74] T. Blasco, J.M. López Nieto, *Appl. Catal. A.* 157 (1997) 117.
- [75] K. D. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 209 (2002) 35.
- [76] G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.* 4 (1994) 141.
- [77] J. Tichý, *Appl. Catal. A: Gen* 157 (1997) 363.
- [78] A. Bielański, M. Najbar, *Appl. Catal. A: Gen* 157 (1997) 223.
- [79] B. Grzybowska-Świerkosz, *Appl. Catal. A: Gen* 157 (1997) 263.
- [80] F. Cavani, F. Trifirò, *Appl. Catal. A: Gen* 157 (1997) 195.
- [81] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113.
- [82] C.A. Gartner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, *ChemCatChem* 5 (2013) 3196.
- [83] M.D. Soriano, P. Concepción, J. M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chem.* 13 (2011) 2954.

- [84] L. Bartha, A. B. Kiss, T. Szalay, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 13 (1995) 77.
- [85] P. G. Dickens, M. S. Whittingham, *Quarterly Reviews (Chemical Society)* 22 (1968) 30.
- [86] R. J. D. Tilley, *Int. J. Refractory Metals and Hard Mater.* 13 (1995) 93.
- [87] P. Labbe, *Key Engin. Mater.* 68 (1992) 293.
- [88] C. S. Griffith, V. Luca, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4992.
- [89] M.D. Soriano, Tesis Doctoral, Instituto de Tecnología Química de Valencia (UPV-CSIC) (2011).
- [90] A. Hussain, A. Ul Monir, M. M. Murshed, C. H. Rüscher, *Z. anorg. Allg. Chemie* 628 (2002) 416.
- [91] G. Devlet Sizgek, C. S. Griffith, E. Sizgek, V. Luca, *Langmuir.* 25 (19) (2009) 11874.
- [92] C.N.R. Rao, B. Raveau, *Transition Metal Oxides, 2nd ed., Wiley-VCH*, New York (1998).
- [93] N.S.P. Bhuvanesh, J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2297.
- [94] P. Labbe, M. Goreaud, B. Raveau, J.C. Monier, *Acta Cryst.* B35 (1979) 1557.
- [95] A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 315.
- [96] G. Devlet Sizgek, E. Sizgek, C.S. Griffith, V. Luca, *Langmuir*, 24 (21) (2008) 12323.
- [97] S. Zamora, F. Ivars, J.M. López Nieto, Tesina Máster Química Sostenible, UPV-CSIC, Valencia (2011).
- [98] F. Cavani, *Catal. Today* 157 (2010) 8.
- [99] F. Cavani, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 1175.
- [100] G. Busca, *Chem. Rev.* 107 (2007) 5366.
- [101] G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 723.
- [102] J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda, *Catal. Today* 157 (2010) 351.
- [103] F. Wang, J.-L. Dubois, W. Ueda, *J. Catal.* 268 (2009) 260.
- [104] J. L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, *Eur. Patent* 1 874 720 (2006), assigned to Arkema France.
- [105] J. L. Dubois, *WO Patent*, 2007/090991; *WO Patent*, 2008/007002, assigned to Arkema France.
- [106] J.L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, *WO* 2006/087083 (2006), assigned to Arkema; J.-L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, J. Kervenal, *WO* 2006/087084 (2006), assigned to Arkema.
- [107] E. Finocchio, G. Sapienza, M. Baldi, G. Busca, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 143.
- [108] F. Cavani, S. Guidetti, L. Marinelli, M. Piccinini, E. Ghedini, M. Signoretto, *Appl. Catal. B* 100 (2010) 197.
- [109] A. Chiericato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M.D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, J.M. López Nieto, *Catal. Today* 197 (2012) 58.

- [110] M.D. Soriano, A. Chieragato, S. Zamora, F. Basile, F. Cavani, J. M. López Nieto, *Top Catal.* 59 (2015) 178.
- [111] I. M. Szilagyi, J. Madarasz, G. Pokol, F. Hange, G. Szalontai, K. Varga-Josepovits, A. L. Toth, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 11.
- [112] N. E. Fouad, A. K. H. Nohman, M. A. Mohamed, M. I. Zaki, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 56 (2000) 23.
- [113] K. H. Cheng, A. J. Jacobsen, M. S. Wittinham, *Solid State Ionics*, 5 (1981) 355.
- [114] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerard, M. Fjglarz, *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 235.
- [115] H. I. Eichhoff and F. Weigelz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 275 (1954) 267.
- [116] Z. Zheng, B. Yan, J. Zhang, Y. You, Ch. T. Lim, Z. Shen, T. Yu, *Adv. Mater.* 20 (2008) 352.
- [117] I. M. Szilagyi, J. Madarasz, G. Pokol, P. Kiraly, G. Tatarkani, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Toth, A. Szabo and K. Varga-Josepovits, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4116.
- [118] S. Chan, I. E. Wach and L. L. Murrell, *J. Catal.* 90 (1984) 150.
- [119] L. Zhou, J. Zhu, M. Yu, X. Huang, Z. Li, Y. Wang, Ch. Yu, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 20947.
- [120] C. B. Rodella, P. A. P. Nascente, V. R. Mastelaro, M. R. Zucchi, R. W. A. Franco, C. J. Magon, P. Donoso, A. O. Florentino, in *The 47th international symposium: Vacuum, thin films, surfaces/interfaces, and processing NAN06, Vol. 19*, 4 ed., AVS, Boston, Massachusetts (USA) (2001) pp. 1158.
- [121] C. Aprile, L. Maretti, M. Alvaro, J. C. Scaiano, H. Garcia, *Dalton Trans* (2008) 5465.
- [122] C. S. Griffith, V. Luca, J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith, G. S. Thorogood, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5648.
- [123] V. Luca, C. S. Griffith, J. V. Hanna, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 5663.
- [124] J.M. Tatibouët, *Appl Catal A.* 148 (1997) 213.
- [125] J.M. Tatibouët, J.E. Germain, *C.R. Acad. Sci. Paris, C* 289 (1979) 305.
- [126] J.M. Tatibouët, J.E. Germain, *Journal of Catalysis* 72 (1981) 375.
- [127] J.M. Tatibouët, H. Lauron-Pernot, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 171 (2001) 205.
- [128] E. García-González, M. D. Soriano, E. Urones-Garrote, J. M. López Nieto, *Dalton Trans.* 43 (2014) 14644.
- [129] A. Michailovski, F. Krumeich, G. R. Patzke, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1433.
- [130] a) A. Dejoz, J.M. Lopez Nieto, F. Melo, I. Vazquez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2588; b) I. Muylaert, P. Van Der Voort, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 2826.
- [131] G. Petrini, J.C.J. Bart, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 229.



# 5



Nombre atómico: 74, Símbolo: W, Número atómico: 74, Configuración electrónica: [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>4</sup> 6s<sup>2</sup>, Periodo: 6, Grupo: 6, Clasificación: Metal de transición.

\* Los pesos atómicos son los adoptados por la IUPAC, en 1993.  
\* Los valores entre paréntesis se refieren al tiempo más estable.

1	2											3	4	5	6	7	8	9
1	H																	
2	Li	Be																
3	Na	Mg																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co									
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh									
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir									
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
8	Uue Ubn																	
			57	58	59	60	61											
			La	Ce	Pr	Nd	Pm											
			Ac	Th	Pa	U	Np											



## *Estudio de bronce de WVX (X = Mo, Nb, alcalinos)*



## 5.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

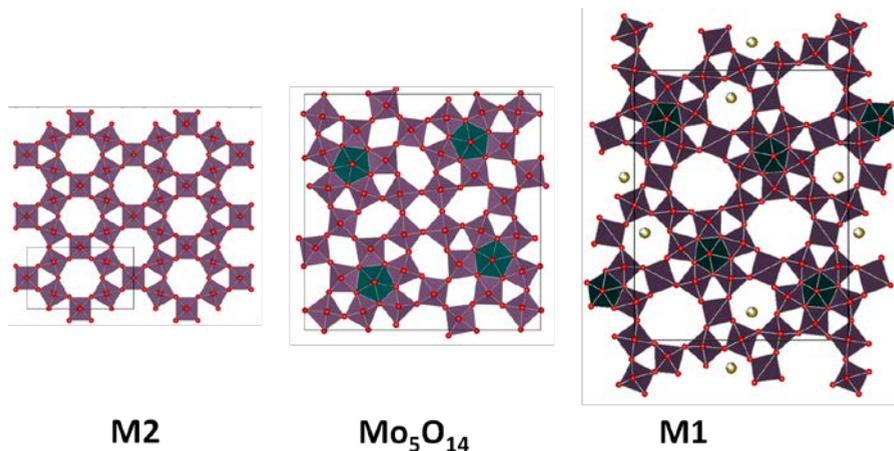
En los últimos años se han intensificado los estudios sobre la síntesis de nuevos catalizadores más complejos para abordar nuevos retos en la industria petroquímica. Por un lado, para ser empleados en reacciones de oxidación parcial de parafinas [1-7]. Por otro lado, para ser empleados en procesos de utilización de derivados de la biomasa como materias primas [8]. En estos casos, la reacción puede llevarse a cabo en un proceso en cascada (donde, por ejemplo se pueden requerir tanto centros ácidos como centros redox), como ocurre en la transformación en un solo paso de glicerol a ácido acrílico [8-16].

En el primer caso, cabe señalar principalmente los estudios sobre la síntesis de catalizadores basados en bronce de molibdeno/vanadio, del tipo Mo-V-O<sub>x</sub>, Mo-V-Me-O<sub>x</sub> y Mo-V-Me-Nb-O<sub>x</sub> (donde Me puede ser Te<sup>4+</sup> o Sb<sup>3+</sup>/Sb<sup>5+</sup>) [17-37]. Este es el caso de los materiales basados en bronce con estructura ortorrómbica (la denominada fase M1) [17-26] o de aquellos con estructura hexagonal o pseudohexagonal (la denominada fase M2) [27-29].

Los materiales con estructura ortorrómbica (fase M1) muestran unos resultados precompetitivos en reacciones como la oxidación parcial de propano a ácido acrílico [30-32], la amoxidación de propano a acrilonitrilo [33-35] o la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno [36]. Los materiales con estructura hexagonal o pseudohexagonal (fase M2), inactivos para la oxidación de alcanos ligeros, son activos y muy selectivos en la oxidación parcial de olefinas, como por ejemplo en la (am)oxidación de propileno a ácido acrílico (acrilonitrilo) [30,37].

La fase M1 de Mo-V-O, Mo-V-Te-O y Mo-V-Te-Nb-O, isomorfa con la fase Cs<sub>0.5</sub>(W<sub>2.5</sub>Nb<sub>2.5</sub>)O<sub>z</sub> [38], se caracteriza por la presencia de octaedros de MoO<sub>6</sub> y VO<sub>6</sub>, formando una estructura basada en canales de cinco (ocupados por M<sup>5+</sup>O<sub>5</sub>, con una coordinación de pirámide pentagonal), canales de seis miembros (libres o en los que se pueden alojar elementos tales como Te y Sb, pero también Cs o K), y canales de siete miembros que pueden estar libres o parcialmente ocupados por otros elementos (Fig. 5.1-A). Por otra parte, la fase pseudohexagonal, está formada por octaedros unidos por los

vértices, formando canales hexagonales que pueden estar libres, llenos o parcialmente ocupados (y en los que se pueden alojar elementos tales como Te, Sb, Cs o K) (Fig. 5.1-A).

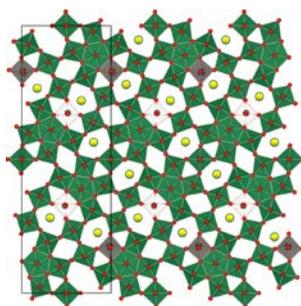


**Figura 5.1-A.** Estructuras de bronces de molibdeno propuestos en los últimos años en catalizadores de oxidación parcial: fase M2 (pseudo-hexagonal); fase Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>; fase M1 (ortorrómbica).

Además de estas dos fases cristalinas, se encuentran otros bronces de molibdeno con posible interés en la síntesis de catalizadores [7,39,40]. De entre ellos, cabe resaltar los bronces con estructura Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub> [41] (Fig. 5.1-A), tales como los materiales del tipo (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> [39,40] o del tipo (MoVNB)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> [42] que tienen una aplicación industrial como catalizadores en la producción de ácido acrílico por oxidación parcial de acroleína. En la estructura Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, el molibdeno presenta estados de oxidación +6 y/o +5, con los átomos Mo<sup>5+</sup> preferentemente en el centro de los anillos pentagonales (con una coordinación de pirámide pentagonal) enlazados con octaedros MoO<sub>6</sub> con el molibdeno preferentemente con estado de oxidación +6 [43]. En el caso de los materiales (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, el wolframio W<sup>5+</sup> ocuparía principalmente las posiciones pentagonales, y los átomos de vanadio (V<sup>4+</sup> y/o V<sup>5+</sup>) junto a los átomos de Mo<sup>6+</sup> las posiciones octaédricas.

Más recientemente, cabe también destacar el empleo de catalizadores con estructura de bronce de wolframio tetragonal (TTB) (Figura 5.1-B) [44], con W y/o Mo como componente principal y V y Nb como componentes estructurales, sistemas catalíticos estables, activos y selectivos para la oxidación parcial de H<sub>2</sub>S a azufre [45a] o la eliminación de compuestos clorados [45b]. Pero estos materiales son también muy

selectivos para la oxidación parcial de olefinas cuando además se incorporan elementos tales como Te, Bi o Sb [44,46]. El rendimiento catalítico de estos materiales depende no sólo del tratamiento térmico (temperatura y/o atmosfera de activación) sino también de la presencia de promotores.



**Figura 5.1-B.** Representación poliédrica del plano [001] de la fase TTB. Los círculos amarillos representan algunas de las posiciones en las que se pueden incorporar ciertos átomos metálicos [44].

Otro ejemplo del empleo de materiales basados en óxidos metálicos sería el empleo de bronce de vanadio para la eliminación de  $H_2S$  en condiciones aeróbicas [47, 48]. Estas fases cristalinas se pueden formar en catalizadores de vanadio promovidos con ciertos metales (alcalinos, alcalinotérreos) [49-52]. Más recientemente, se ha propuesto la incorporación de metales alcalinos, alcalino térreos o de Cu, o Ag, mediante síntesis hidrotermal, lo que favorece la formación de bronce de vanadio, con pares  $V^{5+}-O-V^{4+}$  [53], y que pueden emplearse como catalizadores estables y efectivos en la oxidación parcial de  $H_2S$  a azufre.

Como se ha descrito en el capítulo anterior, un ejemplo más reciente es el empleo de bronce de wolframio con estructura de bronce hexagonal [54] (Figura 4.1), parcialmente sustituidos con V, Nb y/o Mo, en la transformación directa de glicerol a ácido acrílico, una reacción en cascada en la que están involucrados centros ácidos y centros redox [42,55,56].

En este sentido, cabe señalar que existe una gran similitud en las estructuras descritas con wolframio y las descritas para óxidos de molibdeno [42,57,58,60,61], si bien los materiales con Mo presentan una menor estabilidad térmica debido a la mayor facilidad del molibdeno para presentar procesos de oxidación-reducción [57-59,62].

Por ello, con el fin de mejorar la estabilidad del catalizador para ser empleado en reacciones de oxidación parcial, este tipo de catalizadores van a requerir, posiblemente, la presencia de wolframio y vanadio, así como de otros elementos que optimicen algunas de las funciones del catalizador. Un ejemplo lo tenemos en la mejora de los catalizadores de la fase M1, cuando se incorporan al Mo-V-O otros elementos (Nb, Te, Sb, etc) o en los catalizadores de oxidación de acroleína a ácido acrílico [63]. Así, si inicialmente las mejores propiedades catalíticas para la reacción de oxidación selectiva de acroleína fue lograda con una mezcla de  $\text{MoO}_3$  y 7-15 %  $\text{V}_2\text{O}_4$  (el cual mostró una estructura tipo  $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$  con la estequiometría formal de  $\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{2.75}$ ) [63-65], éstos fueron mejorados con la incorporación de wolframio como promotor (óxidos mixtos de MoVW), además de cobre [66-75], mejorando sus prestaciones catalíticas y su estabilidad térmica [76]. Por tanto, la presencia de promotores será de especial interés para la optimización de sistemas catalíticos. En ese sentido, se han propuesto materiales del tipo Mo-W-V, con estequiometría  $\text{Mo}_{0.68}\text{V}_{0.23}\text{W}_{0.09}$  o  $\text{Mo}_{0.65}\text{V}_{0.25}\text{W}_{0.10}$ , como activos para la oxidación parcial de metanol [77]. En este último caso, la activación térmica se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno a 813 K, lo que indujo a una cristalización parcial del óxido con estructura tipo  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ .

Por otra parte, algunos de estos catalizadores de óxidos mixtos, por ejemplo los óxidos de MoVW con estructuras  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ , podrían sintetizarse a partir de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y/o  $\text{V}_2\text{O}_5$  por reacción en estado sólido a alta temperatura, para obtener materiales del tipo  $(\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25})_5\text{O}_{14}$  o  $(\text{Mo}_{0.92}\text{V}_{0.08})_5\text{O}_{14}$  [57,58,43], respectivamente. Sin embargo las áreas superficiales de dichos materiales son muy bajas y su efectividad catalítica también baja.

Por otra parte, sería de interés la sustitución parcial de wolframio y/o vanadio por niobio, en la síntesis de catalizadores W-Nb-Mo-O. La incorporación de Nb<sup>5+</sup> modificaría las propiedades ácidas del catalizador, lo que podría ser de interés para optimizar las reacciones de deshidratación [78].

En efecto, tal y como se ha descrito en el capítulo anterior, y al igual que en el caso de los catalizadores de molibdeno, la combinación adecuada de W con diferentes cationes y/o elementos de transición parece ser de interés para mejorar las propiedades de WO<sub>3</sub>. Así, recientemente se ha publicado que la sustitución parcial de W por Mo en h-WO<sub>3</sub> mejora sus propiedades de detección de NH<sub>3</sub> [79], pero también modifica la selectividad de intercambio iónico del material [80]. También la optimización de las propiedades catalíticas del bronce de wolframio favorece la transformación selectiva de glicerol en ácido acrílico [14,81]. En estos casos, la síntesis se lleva a cabo hidrotermalmente.

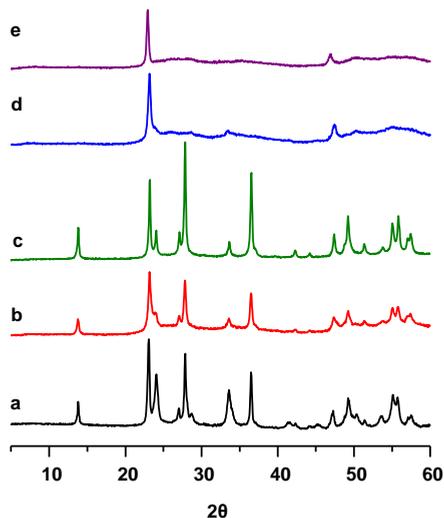
La morfología de los cristales de bronce de wolframio, así como la estabilidad estructural, puede controlarse mediante la incorporación de promotores adecuados durante la síntesis. En ese sentido se han propuesto estrategias de síntesis sin compuestos plantilla (“templates”) para preparar partículas nanocristalinas/nanoporosas de diferentes óxidos metálicos a partir de oxalatos [82]. También se sabe que la síntesis hidrotermal de tungstatos alcalinos nanoestructurados, del tipo M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, da lugar a materiales de diferente morfología dependiendo del metal alcalino empleado [83a]. Además, existe una relación compleja entre la sustitución isomórfica de W/Mo en la estructura hexagonal y la influencia morfológica externa del catión que se incorpore en los túneles hexagonales [83b].

En ese sentido, recientemente se ha estudiado la transformación de materiales del tipo  $\text{Na}_x(\text{W},\text{V})\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_{0.33-x}(\text{W},\text{V})\text{O}_{3-y}$  en catalizadores basados en bronce hexagonales,  $\text{h}-(\text{W},\text{V})\text{O}_{3-x}$ , nanoestructurados [84]. Se ha observado que la superficie de los cristales muestra la formación de una densa población de nanocavidades poliédricas distribuidas a lo largo de direcciones cristalográficas particulares. Dichas nanocavidades son estructuras a nanoescala aisladas dentro de un sólido, abiertas a la superficie y no están conectadas entre sí. Sin embargo, estas nanocavidades que se forman cuando se incorporan cationes  $\text{Na}^+$  o  $\text{NH}_4^+$  en los canales hexagonales, no se formarán con cationes más voluminosos, por lo que la naturaleza del catión puede tener una influencia importante en las propiedades catalíticas de estos materiales.

Por tanto en este capítulo se estudiará la influencia de la incorporación de un tercer elemento a bronce de W-V-O, es decir materiales del tipo W-V-Y y W-V-X, donde el elemento Y, es un elemento que se incorporará preferentemente a posiciones octaédricas (en nuestro caso serán Nb o Mo) y el elemento X será un metal alcalino (Na, K, Rb o Cs) que se incorporará en los canales hexagonales.



27.83°, 36.54°, 44.15°, 49.24° y 55.20°, los cuales están asociados a la estructura de bronce de wolframio hexagonal, h-WO<sub>x</sub> [JCPDS: 33-1387] [85]. Sin embargo, la cristalinidad considerablemente es mayor para la muestra que contiene una cantidad mayor de vanadio (WMoV-2), lo que sugiere que el vanadio tiene un efecto estabilizador [14].

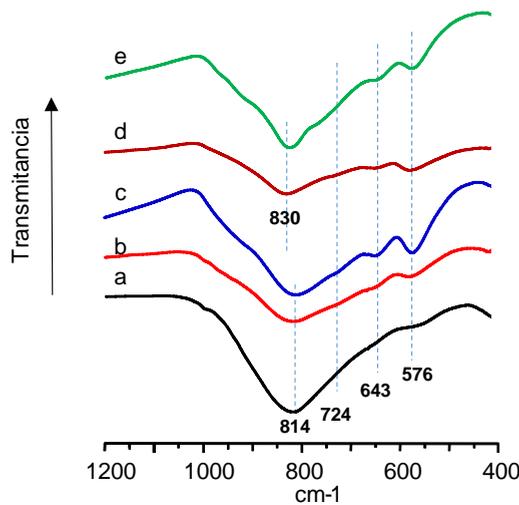


**Figura 5.2.** Patrones de XRD de bronce de WVMo, calcinados en flujo de N<sub>2</sub>: a) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>; b) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.3</sub>; c) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>-OXA; d) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.5</sub>; e) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.5</sub>.

Manteniendo la relación W/V constante y aumentando la cantidad de molibdeno (es decir en WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.5</sub> y WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.5</sub>), los difractogramas de rayos X están dominados por dos máximos de difracción a 2θ = 22 y 46°, apareciendo también picos anchos a 2θ = 27, 32, 50 y 55° (Figura 5.2). Estos patrones son similares a los descritos en óxidos mixtos de molibdeno y wolframio por Murayama y col. [86], los cuales asignan los picos a 2θ = 22 y 46° a los planos (0 0 1) y (0 0 2) de un tipo de bronce laminar. En un estudio reciente sobre estos materiales por DRX y HRTEM, se ha sugerido que estos materiales están compuestos de una matriz construida a partir de octaedros de MO<sub>6</sub> distribuidos en planos ordenados de cristales apilados (d ~ 3.8 Å) [87]. Estos resultados sugieren una pseudocristalización, aunque se necesitaría una reconstrucción estructural adicional para conseguir un tipo estructural particular, tal y como lo demuestran los máximos de difracción mal definidos

(Fig. 5.2, difractogramas d y e) y el contraste desordenado de las imágenes de alta resolución publicado recientemente [87].

En la Figura 5.3 se muestra los espectros infrarrojos de los catalizadores de W-V-Mo-O activados térmicamente en flujo de N<sub>2</sub> en el rango de 400 a 1200 cm<sup>-1</sup>. En todos los casos, los espectros son muy similares con una banda ancha centrada entre 814 y 830 cm<sup>-1</sup>, que puede asignarse al modo de alargamiento W-O-X (X = W y Mo) propio del óxido de wolframio con estructura de bronce hexagonal [14,88].

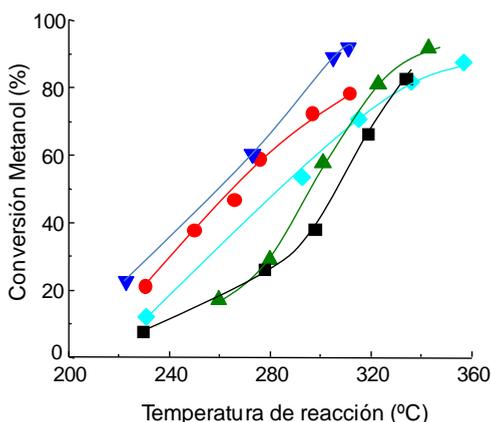


**Figura 5.3.** Espectros FTIR de bronce de W-V-Mo-O tratados térmicamente en flujo de N<sub>2</sub> a 600 °C: a) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>, b) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.3</sub>, c) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.5</sub>, d) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.5</sub>, e) W-Mo-O (con W/Mo = 1/0.19).

La banda a 724 cm<sup>-1</sup> está relacionada con los enlaces W-O-V, mientras que las bandas a 643 y 576 cm<sup>-1</sup> podrían estar relacionadas con las vibraciones W-O-X (X = W, V o Mo) [89,90] y Mo-O-X [91,92], respectivamente. Por otra parte, no se observa la banda a 1000 cm<sup>-1</sup>, lo que sugiere la ausencia de MoO<sub>3</sub> [93].

### 5.2.1.2. Comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de metanol

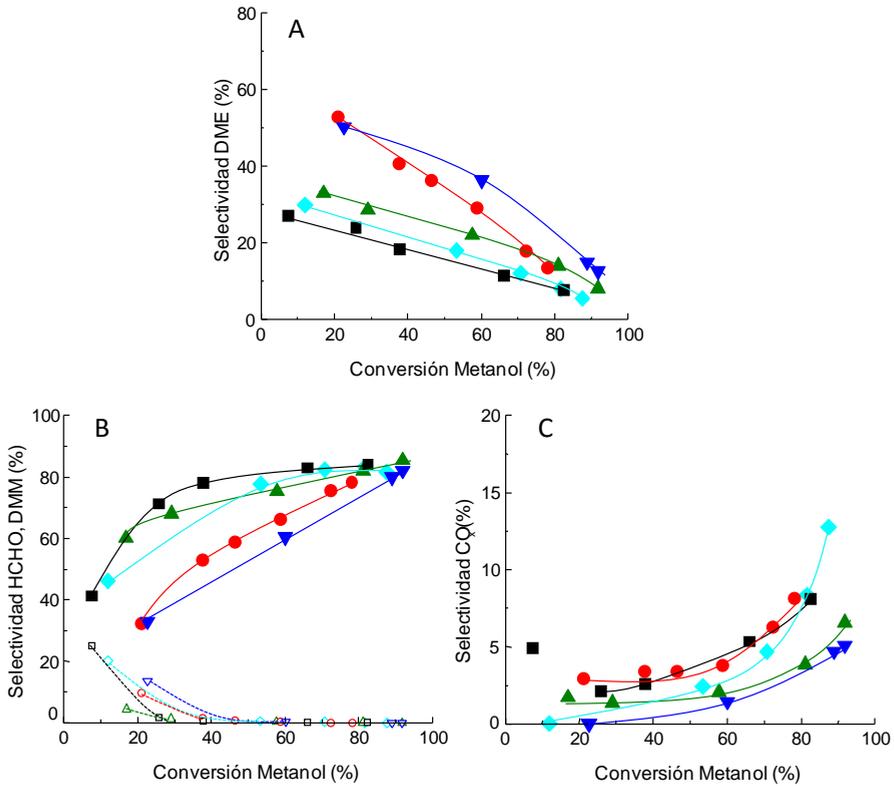
La variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para la serie de materiales de W-V-Mo-O con diferente relación W/V y V/Mo se muestra en la [Figura 5.4](#).



**Figura 5.4.** Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para bronce de W-V-Mo-O: (■) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>, (●) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.3</sub>, (▲) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>-OXA, (▼) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.5</sub>, (◆) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.5</sub>. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador 0.1 g (en gránulos); tiempo de contacto de 0.018 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>; composición alimento (% molar): 6 % metanol, 13 % O<sub>2</sub>, 81 % N<sub>2</sub>, con flujo molar total de 100 mL/min.

Puede observarse que la actividad catalítica depende fuertemente de la composición del catalizador. Así, si la conversión de metanol se compara a una temperatura de reacción fija (280 °C) varía de la siguiente manera: WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.5</sub>O (más activo) > WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.3</sub>O > WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.5</sub>O > WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>O. Es decir, resultan más activos aquellos catalizadores con una relación V/W de 0.1.

En cuanto a los productos de reacción formados, la [Figura 5.5](#) muestra la variación de la selectividad a dimetiléter ([Figura 5.5-A](#)), formaldehído/dimetoximetano ([Figura 5.5-B](#)) y CO<sub>x</sub> ([Figura 5.5-C](#)) con la conversión de metanol. En todos los casos, el dimetoximetano sólo se observó a bajas temperaturas y la selectividad más alta no sobrepasó el 25 %, Por esto, la selectividad a formaldehído/dimetoximetano puede considerarse en la mayoría de los casos como la selectividad a formaldehído.



**Figura 5.5.** Variación de la selectividad a dimetiléter (A), formaldehído/dimetoximetano (B) y CO<sub>x</sub> (C) con la conversión de metanol y para bronce de W-V-Mo-O: (■) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>, (●) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.3</sub>, (▲) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>-OXA, (▼) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.5</sub>, (◆) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.5</sub>. Símbolos vacíos: selectividad a DMM. Condiciones de reacción como en Figura 5.4.

La selectividad a dimetiléter disminuye en todos los casos con el aumento de la conversión (o de la temperatura de reacción). Entre los distintos catalizadores probados, los mayores valores se dieron en los catalizadores con menor contenido de vanadio, de acuerdo con la secuencia (Figura 5.5-A): WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.5</sub>O > WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.3</sub>O > WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>O con oxálico > WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.5</sub>O > WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>O.

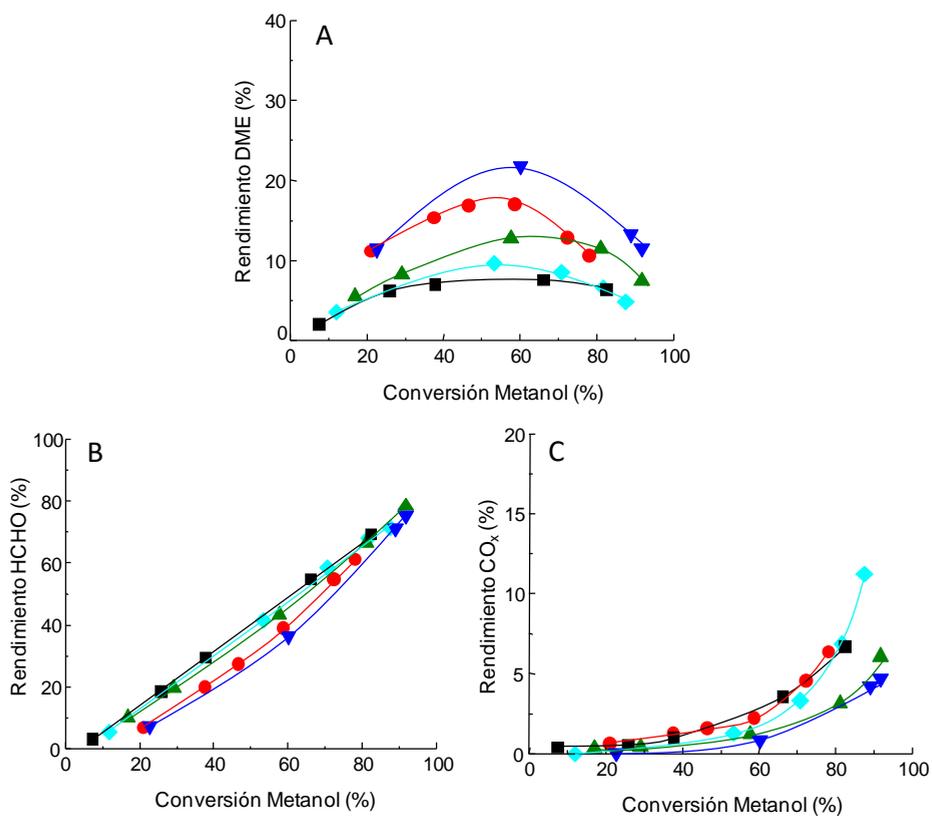
Por otra parte, la variación de la selectividad a formaldehído (a conversiones de metanol medias y altas) y formaldehído/dimetoximetano (a conversiones de metanol bajas) aumenta con la conversión de metanol (Figura 5.5-B), si bien los valores de selectividad disminuyen de acuerdo con:  $WV_{0.2}Mo_{0.2}O > WV_{0.2}Mo_{0.5}O > WV_{0.1}Mo_{0.3}O > WV_{0.1}Mo_{0.5}O$ . Un caso diferente es el del material  $WV_{0.2}Mo_{0.2}$ -OXA, que a conversiones de metanol del 40 % muestra una selectividad a formaldehído intermedia entre los catalizadores  $WV_{0.2}Mo_{0.2}O$  y el  $WV_{0.2}Mo_{0.5}O$ ; pero que, para conversiones de metanol superiores, muestra una menor selectividad a formaldehído. Por tanto, la mayor selectividad a formaldehído se observa para los catalizadores con mayores contenidos en vanadio, mientras que el efecto del contenido de molibdeno no es muy claro.

La Figura 5.5-C muestra la variación de la selectividad a  $CO_x$  con la conversión de metanol. En este caso, los materiales que mostraron una menor selectividad a  $CO_x$  son los catalizadores  $WV_{0.2}Mo_{0.2}$ -OXA y  $WV_{0.1}Mo_{0.5}O$ , no superando en ningún caso el 10 % de selectividad a  $CO_x$ .

Con el fin de entender el posible esquema de reacción, en la Figura 5.6 se muestra la variación de los rendimientos a dimetiléter (A), formaldehído (B) y  $CO_x$  (C) con la conversión de metanol.

La formación de DME muestra un rendimiento máximo (siempre inferior al 25 %) para una conversión de metanol de aproximadamente el 60 %, para disminuir a conversiones de metanol superiores (Figura 5.6-A). Por tanto, el DME es un producto primario inestable, siendo el material  $WV_{0.2}Mo_{0.2}O$  el que muestra un menor rendimiento a dimetiléter (inferior al 10 %).

Respecto a la variación del rendimiento a formaldehído (Figura 5.6-B), se observa que este aumenta con el aumento de la conversión de metanol de acuerdo con la secuencia siguiente:  $WV_{0.2}Mo_{0.2}O \approx WV_{0.2}Mo_{0.5}O \approx WV_{0.2}Mo_{0.2}O$  con oxálico  $> WV_{0.1}Mo_{0.3}O > WV_{0.1}Mo_{0.5}O$ . A altas conversiones de metanol todos muestran rendimientos a formaldehído en torno al 75-80 % para conversiones de metanol del 95 %. Por tanto, el formaldehído es un producto primario y relativamente estable.



**Figura 5.6.** Variación del rendimiento a DME (A), formaldehído (B) y CO<sub>x</sub> (C) con la conversión de metanol para bronce de W-V-Mo-O. Símbolos: (■) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>, (●) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.3</sub>, (▲) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub> con oxálico, (▼) WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.5</sub>, (◆) WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.5</sub>. Condiciones de reacción como en Fig. 5.4.

En cuanto a la formación de óxidos de carbono, el rendimiento a CO y CO<sub>2</sub> (Figura 5.6-C) aumenta a medida que el de DME disminuye, por lo que, aparentemente, los óxidos de carbono se forman mayoritariamente a partir de la descomposición de DME. Debemos señalar que el óxido de carbono detectado con mayores concentraciones es el CO.

En la Tabla 5.2 se muestra, comparativamente, los resultados para una temperatura de reacción de 300 °C.

De estos resultados se desprende que el catalizador  $WV_{0.1}Mo_{0.5}O$  es el material más activo mientras que el catalizador  $WV_{0.2}Mo_{0.5}O$  muestra la mayor selectividad a formaldehído (superior al 80 %). Por otra parte, la formación de óxidos de carbono ha sido en general baja, no superando el 10 %.

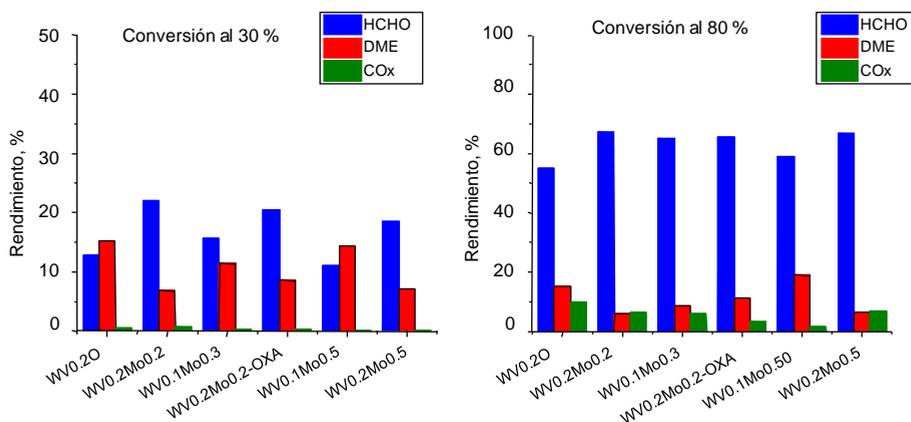
**Tabla 5.2.** Resultados catalíticos de los bronce de W-V-Mo-O a 300 °C.

Catalizador	Conv. (%)	Selectividad (%) <sup>a</sup>				
		HCHO	DME	FM	DMM	CO <sub>x</sub>
<b>W-V-2</b>	40.0	51.0	47.0	0.3	0.3	1.4
<b>WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub></b>	37.8	78.0	18.4	0.5	0.5	2.6
<b>WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.3</sub></b>	72.4	75.4	18.7	0.6	0.4	4.9
<b>WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>-OXA</b>	57.7	75.2	22.0	0.5	0.3	2.1
<b>WV<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.5</sub></b>	84.0	76.1	19.2	1.0	0.2	3.5
<b>WV<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.5</sub></b>	61.0	81.3	15.4	0.9	0.4	2.0

a) Productos de reacción: HCHO = Formaldehído; DME = Dimetiléter; FM = Formiato de Metilo; DMM = Dimetoximetano; CO<sub>x</sub> = CO + CO<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: Tiempo de contacto (W/F) medido a T<sub>amb</sub>, 0.018 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>; 0.1 g de masa de catalizador; 6/13/81 %, MeOH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. 100 ml/min de flujo total. Temperatura fija de reacción 300 °C.

En la [Figura 5.7](#) se muestran los valores de rendimiento a los productos mayoritarios de reacción para una conversión de metanol del 30 % ([Fig. 5.7-A](#)) y del 80 % ([Fig. 5.7-B](#)). Para una conversión de metanol del 30 %, los catalizadores  $WV_{0.2}Mo_{0.2}O$  y  $WV_{0.2}Mo_{0.2}-OXA$  muestran los mayores rendimientos a formaldehído (aunque con rendimientos inferiores al 25 %). En los demás casos, el rendimiento a CO<sub>x</sub> fue muy bajo, inferior al 1 %. Para una conversión de metanol del 80 %, el producto de reacción mayoritario ha sido el formaldehído (con selectividades entre 50 a 70 %). Por el contrario, el catalizador  $WV_{0.1}Mo_{0.5}O$  muestra una mayor formación de dimetiléter.

Como resumen indicar que estos materiales ternarios, W-V-Mo, tienen una mayor densidad de centros activos para la reacción de oxidación parcial (y una menor concentración de centros ácidos) que los materiales sin molibdeno (catalizadores W-V-O presentados en el capítulo anterior), lo que favorece una mayor formación de formaldehído.



**Figura 5.7.** Variación del rendimiento a los productos mayoritarios de reacción durante la transformación de metanol con catalizadores W-V-Mo-O, para una conversión de metanol del 30 % y del 80 %.

Entre los catalizadores ternarios W-V-Mo, los más selectivos a formaldehído y los menos selectivos a DME fueron aquellos con mayor contenido en vanadio. El efecto del contenido de molibdeno no está del todo claro. Sin embargo su presencia es necesaria para aumentar la producción de formaldehído (en realidad se está aumentando el número de centros selectivos para la oxidación parcial). Por una parte, puede modificar la fortaleza ácida de algunos de los centros ácidos del material y/o aumentar la densidad de centros con propiedades redox (como consecuencia de la suma de átomos de vanadio y de molibdeno). Pero también, parece lógico pensar que la reactividad para la oxidación parcial de los centros de  $\text{Mo}^{6+}$  debería ser menor a la de los centros  $\text{V}^{5+}$ .

## 5.3. ESTUDIO DE BRONCES DE OXIDOS DE WOLFRAMIO-VANADIO-NIOBIO

### 5.3.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE NIOBIO

#### 5.3.1.1. Caracterización físico-química de los materiales W-V-Nb-O frescos y calcinados

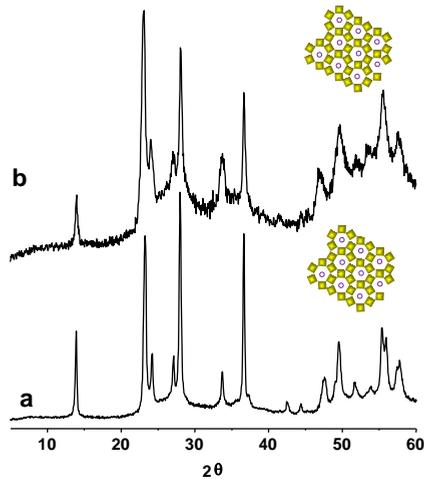
Las características de los catalizadores W-V-Nb-O se muestran en la [Tabla 5.3](#). Se puede observar que los materiales W-V-Nb-O muestran un área superficial superior a los materiales W-Nb-O o a los materiales W-V-O (mostrados en el capítulo anterior).

**Tabla 5.3.** Características generales de los catalizadores de W-(V)-Nb-O sintetizados, activados térmicamente en flujo de N<sub>2</sub>.

Muestras	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Fases Cristalinas <sup>a</sup>	TPD-NH <sub>3</sub> (μmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> )
WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.10</sub> O	nd	HTB	nd
WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.15</sub> O	57.3	HTB	155.4
WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.34</sub> O	59.6	HTB	180.6
WV <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.15</sub> O	45.6	HTB	167.5
WNb <sub>0.2</sub> O	28.3	HTB	nd

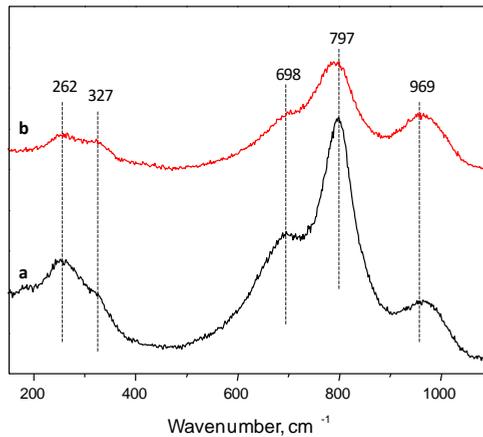
<sup>a</sup> Fases cristalinas determinadas por DRX: HTB [JCPDS: 85-2460].

En la [Figura 5.8](#) se muestra de forma comparativa los difractogramas de rayos X de un material sin niobio (W-V-2) y uno con niobio (WV<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.34</sub>O). Como se puede observar, ambos materiales forman la fase cristalina de bronce de wolframio hexagonal (HTB). Sin embargo, el grado de cristalinidad en el material con niobio es mucho menor del que se obtiene con el material sin niobio. En el resto de los casos, se observan difractogramas similares.



**Figura 5.8.** Difractogramas de rayos-X de bronce W-V-O y W-V-Nb-O, activados térmicamente en flujo de N<sub>2</sub>: a) W-V-2; b) WV<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.34</sub>O.

Los espectros Raman de dos catalizadores representativos basados en óxidos mixtos de W-V-Nb-O con estructura hexagonal (HTB), con mismo contenido en vanadio y distinto en niobio se muestran en la [Figura 5.9](#).



**Figura 5.9.** Espectros Raman de bronce de W-V-Nb-O con estructura hexagonal activados térmicamente en flujo de N<sub>2</sub>: a) WV<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.15</sub>O; b) WV<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.34</sub>O.

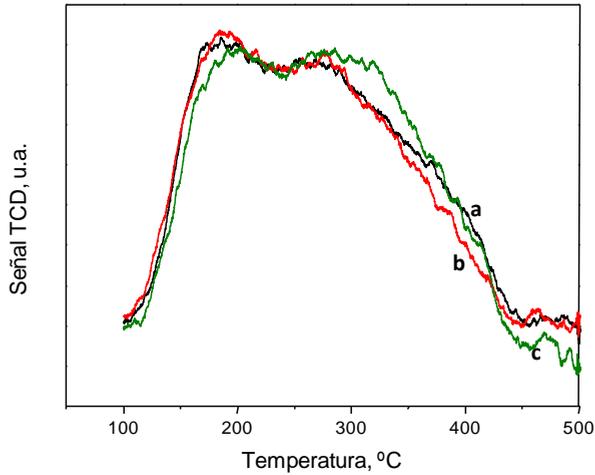
Como se mencionó anteriormente, existen tres regiones características en el espectro Raman que aparecen en las regiones de 900-980, 600-850 y 200-400 cm<sup>-1</sup>, los cuales se atribuyen a los alargamientos o modos de tensión del doble enlace W=O, al modo de tensión del enlace O-W-O y a los modos de flexión del enlace O-W-O,

respectivamente, y que son característicos en los bronce de wolframio [94]. En nuestro caso, las principales bandas Raman de las muestras de óxidos de wolframio-vanadio-niobio, se observan a 797, 698, 327 y 262  $\text{cm}^{-1}$ , que aparecen en las posiciones descritas para un óxido de wolframio hexagonal [95]. Sin embargo hay que destacar que en nuestro caso las bandas son muy anchas lo que sugiere la incorporación de vanadio y/o niobio en posiciones del W.

Por otra parte, la banda ancha a 969  $\text{cm}^{-1}$  en los dos espectros de la [Figura 5.9](#), que están relacionados con el modo de tensión del doble enlace W=O, podría deberse a un defecto estructural debido a la incorporación de vanadio [94,96], y/o la presencia de enlaces V=O asociados a cadenas poliméricas V-O-W [90]. Cabe destacar que, al aumentar el contenido de Nb (*espectro b*), la intensidad relativa de dicha banda aumenta, como aumenta también la anchura de todas las demás bandas.

Los posibles cambios en la densidad de centros ácidos de los bronce de W-V-Nb-O, se han medido mediante el estudio de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>). Las curvas de desorción de amoníaco obtenidas para los catalizadores W-V-Nb-O se muestran en la [Figura 5.10](#), mientras que la cantidad de amoníaco adsorbida se muestra en la [Tabla 5.3](#).

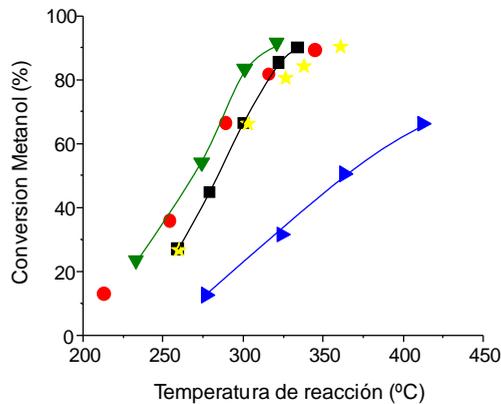
En los tres casos, las curvas de desorción son muy parecidas con picos de desorción entre 150-200 °C y 300-350 °C, sugiriendo la presencia de centros ácidos de fortaleza media/alta. Por otro lado, los resultados de TPD-NH<sub>3</sub> sugieren que la concentración de centros ácidos no se modifica en gran medida al variar la relación V/Nb en el catalizador, si bien esta es superior a la observada para los catalizadores W-V-O. Esto se podría explicar, en parte, por un aumento de la superficie específica del catalizador. Pero, también, se debería tener en cuenta el hecho de que los centros Nb<sup>5+</sup> muestran un carácter ácido superior al de los centros V<sup>5+</sup>, pero inferior al de los centros W<sup>5+</sup>.



**Figura 5.10.** Resultados de TPD-NH<sub>3</sub> de los bronce de W-V-Nb-O activados térmicamente en flujo de N<sub>2</sub>: a) WV<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.15</sub>O; b) WV<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.34</sub>O y c) WV<sub>0.4</sub>Nb<sub>0.15</sub>O.

### 5.3.1.2. Comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de metanol

La [Figura 5.11](#) muestra la variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción.



**Figura 5.11.** Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para la transformación de metanol sobre catalizadores W-V-Nb-O: (■) WV<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.15</sub>O, (●) WV<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.34</sub>O, (▼) WV<sub>0.4</sub>Nb<sub>0.15</sub>O, (★) WV<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.10</sub>O. Con fines comparativos se incluyen los resultados con la muestra sin vanadio, WNb<sub>0.2</sub>O (▶). Condiciones de reacción como en [Fig. 5.4](#).

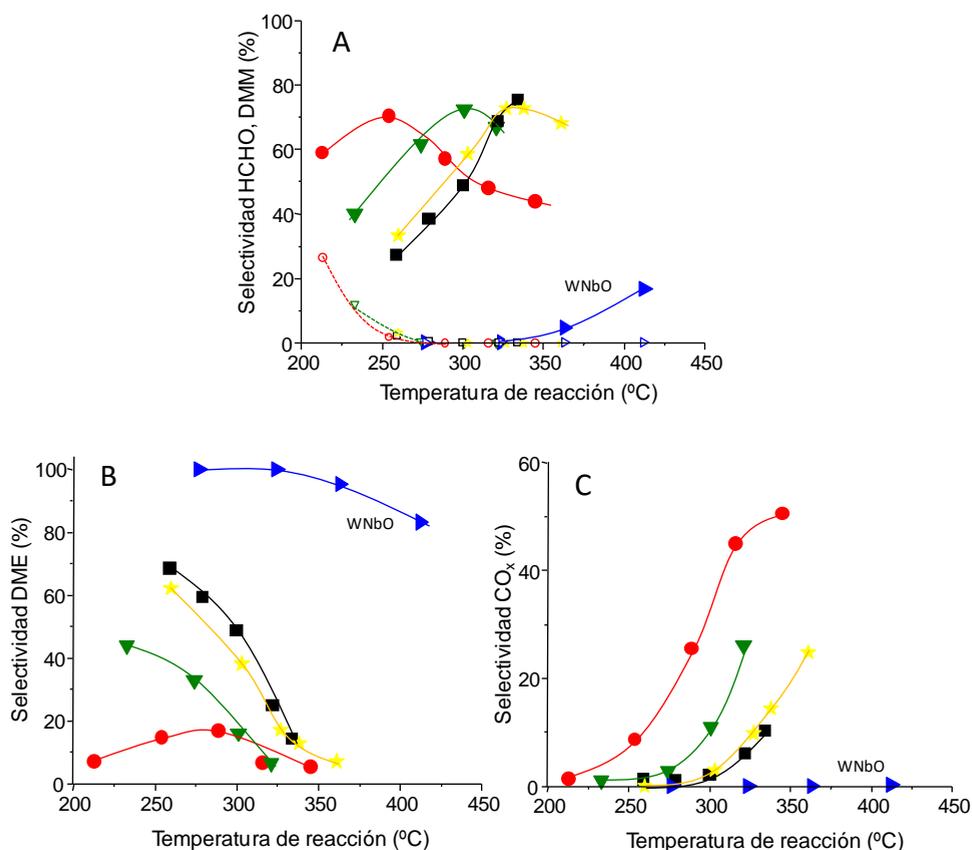
Respecto a la actividad catalítica, los materiales ternarios WVNb presentan una actividad similar entre ellos y muy superior a la del catalizador binario  $WNb_{0.2}O$  sin vanadio. Por tanto, la presencia de vanadio le confiere mayor actividad catalítica a estos materiales. Aunque de una manera menos acusada que el vanadio, la presencia de niobio también tiene un ligero efecto promotor. En efecto, si se comparan los materiales con una relación V/W similar, es decir  $WV_{0.2}Nb_{0.10}O$ ,  $WV_{0.2}Nb_{0.15}O$  y  $WV_{0.2}Nb_{0.34}O$ , se observa que cuanto mayor es el contenido de Nb mayor es la actividad catalítica.

En la [Figura 5.12](#) se muestra la variación de la selectividad a formaldehído y dimetoximetano ([Figura 5.12-A](#)), dimetiléter ([Figura 5.12-B](#)), y óxidos de carbono ([Figura 5.12-C](#)) con la temperatura de reacción.

En general se observan variaciones importantes de la selectividad con la composición del catalizador, que deben estar relacionadas con la proporción de centros ácidos y centros con propiedades redox de los materiales.

La formación de dimetoximetano, producto minoritario, es clara para los catalizadores  $WV_{0.2}Nb_{0.34}O$  y  $WV_{0.4}Nb_{0.15}O$ , si bien la selectividad a dimetoximetano disminuye con el aumento de la conversión de metanol y temperatura. Esto se debe a que el dimetoximetano sólo es estable a bajas temperaturas, y se forma en catalizadores que presentan tanto centros redox como ácidos.

La formación de formaldehído está favorecida por la presencia de vanadio, ya que el catalizador sin vanadio presenta una baja selectividad. Además, en general, se observa que la selectividad a formaldehído aumenta con la temperatura de reacción, lo que sugiere que la energía de activación de la reacción de oxidación a formaldehído debe ser mayor que la energía de activación de formación de productos por reacción de catálisis ácida. En todos los casos, se observa un máximo de selectividad a formaldehído de, aproximadamente, 70 %, aunque dicho máximo aparece a diferentes temperaturas de reacción (Tr):  $WV_{0.2}Nb_{0.34}O$  (Tr = 250 °C) <  $WV_{0.4}Nb_{0.15}O$  (Tr = 300 °C) <  $WV_{0.2}Nb_{0.10}O$  (Tr = 350 °C) =  $WV_{0.2}Nb_{0.15}O$  (Tr = 350 °C).



**Figura 5.12.** Variación de la selectividad a HCHO y DMM (A), dimetiléter (B) y óxidos de carbono (C) con la temperatura de reacción (A, B, C) para catalizadores W-V-Nb-O: (■)  $WV_{0.2}Nb_{0.15}O$ , (●)  $WV_{0.2}Nb_{0.34}O$ , (▼)  $WV_{0.4}Nb_{0.15}O$ , (★)  $WV_{0.2}Nb_{0.10}O$  y (►)  $WNb_{0.2}O$ . Símbolos vacíos: selectividad a DMM. Condiciones de reacción como en Fig. 5.4. Con fines comparativos se muestran los resultados sobre el metal  $WNb_{0.2}O$ .

Por otro lado, la selectividad a dimetiléter, es máxima para el catalizador sin vanadio ( $WNb_{0.2}$ ), puesto que es el que presenta mayor carácter ácido. Además, para los catalizadores W-V-Nb, la selectividad a dimetiléter disminuye en el sentido contrario de la formación de formaldehído:  $WV_{0.2}Nb_{0.15}O > WV_{0.2}Nb_{0.10}O > WV_{0.4}Nb_{0.15}O > WV_{0.2}Nb_{0.34}O$ . Estos resultados sugieren que, dependiendo de la composición del catalizador estamos modificando la relación entre centros redox y centros ácidos, lo que está de acuerdo con los resultados de caracterización.

Por último, también se observan diferencias importantes en la formación de óxidos de carbono,  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ). La formación de óxidos de carbono es significativa en el caso del catalizador con mayor contenido de niobio  $\text{WV}_{0.2}\text{Nb}_{0.34}\text{O}$ . Así parece que un exceso de Nb favorece la descomposición de formaldehído a óxidos de carbono.

En **Tabla 5.4** se muestra, de forma comparativa, los materiales de W-(V)-Nb-O con diferente contenido en V y Nb para una temperatura de reacción de 300 °C. El catalizador  $\text{WV}_{0.4}\text{Nb}_{0.15}\text{O}$  presenta mayor actividad catalítica y mayor selectividad a formaldehído.

**Tabla 5.4.** Resultados catalíticos de los bronce de W-V-Nb-O a 300 °C.

Catalizador	Conv. (%)	Selectividad (%) <sup>a</sup>					Rendimiento (%)		
		HCHO	DME	FM	DMM	$\text{CO}_x$	$Y_{\text{HCHO}}$	$Y_{\text{DME}}$	$Y_{\text{CO}_x}$
W-V-2	40.0	51.0	47.0	0.3	0.3	1.4	20.4	18.8	0.6
$\text{WV}_{0.2}\text{Nb}_{0.10}\text{O}$	66.1	58.7	38.1	0.4	0.0	2.9	38.8	25.1	1.9
$\text{WV}_{0.2}\text{Nb}_{0.15}\text{O}$	66.4	48.9	48.8	0.2	0.1	2.1	32.4	32.4	1.4
$\text{WV}_{0.2}\text{Nb}_{0.34}\text{O}$	74.0	53.8	13.9	0.3	0.0	32.0	39.8	10.3	23.7
$\text{WV}_{0.4}\text{Nb}_{0.15}\text{O}$	83.3	72.4	16.1	0.4	0.0	11.0	60.3	13.4	9.2
$\text{WNb}_{0.2}\text{O}$	22.0	0.0	100	0.0	0.0	0.0	0.0	22.0	0.0

<sup>a</sup>) Productos de reacción: HCHO = Formaldehído; DME = Dimetiléter; FM = Formiato de Metilo; DMM = Dimetoximetano;  $\text{CO}_x = \text{CO} + \text{CO}_2$ . <sup>b</sup>) Rendimiento, Y, en %. Condiciones de reacción: Tiempo de contacto (W/F) medido a  $T_{\text{amb}}$ ,  $0.018 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min mL}^{-1}$ ; 0.1 g de masa de catalizador; 6/13/81 %, MeOH/ $\text{O}_2/\text{N}_2$ . 100 ml/min de flujo total. Temperatura fija de reacción 300 °C.

A la vista de los resultados, para la obtención de formaldehído es preferible un catalizador con alto contenido de vanadio y con un contenido no demasiado elevado de niobio con el fin de evitar la descomposición de formaldehído. Por tanto, para la obtención de formaldehído se debería eliminar la presencia de centros ácidos ya que no sólo compiten con la reacción de oxidación parcial sino que también favorecen la sobreoxidación total. Sin embargo, estos catalizadores resultan ser de interés para reacciones en las que la presencia de centros ácidos y redox actúen de forma consecutiva. Así, se ha propuesto que los catalizadores del tipo W-V-Nb-O muestran una selectividad importante en la reacción de transformación aeróbica de glicerol a ácido acrílico [42,78].

## 5.4. ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN AEROBICA DE METANOL CON CATALIZADORES WOLFRAMIO-VANADIO-METALES ALCALINOS

### 5.4.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS METALES ALCALINOS

#### 5.4.1.1. Caracterización físico-química de los materiales W-V-MA-O frescos y calcinados

La [Tabla 5.5](#) recoge las características de sistemas catalíticos tri-componentes de catalizadores de óxidos de wolframio-vanadio con metales alcalinos en su composición. En este caso se ha mantenido la relación V/W en 0.2 y una relación alcalino/wolframio de 0.33. Con fines comparativos, se incluye el catalizador sin metal alcalino con una relación V/W = 0.2 (ver capítulo 4).

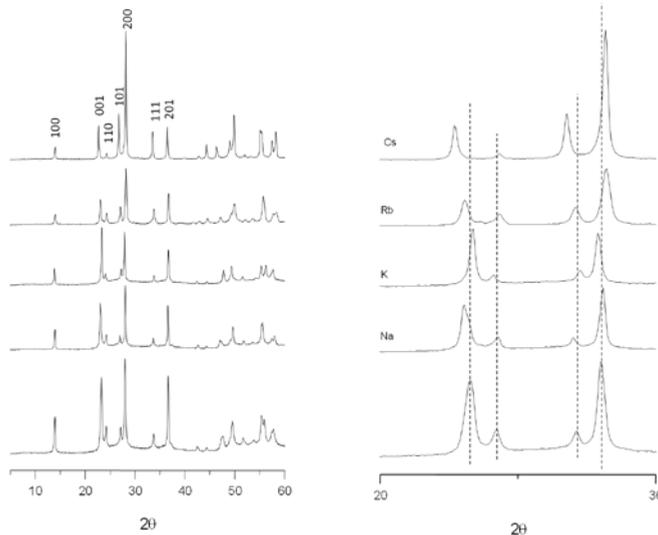
**Tabla 5.5.** Características generales de los catalizadores de W-V-X-O (X = Na, K, Rb y Cs).

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Fases Cristalinas <sup>a</sup> (DRX)	TPD-NH <sub>3</sub> μmol <sub>NH3</sub> g <sup>-1</sup>
W-V-2	19.0	HTB	72.3
WV <sub>0.2</sub> Na <sub>0.33</sub>	17.6	HTB	nd
WV <sub>0.2</sub> K <sub>0.33</sub>	17.5	HTB	40.4
WV <sub>0.2</sub> Rb <sub>0.33</sub>	6.0	HTB	nd
WV <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.33</sub>	5.8	HTB	10.5

<sup>a</sup> Fases cristalinas determinadas por DRX: HTB (h-WO<sub>x</sub>) [JCPDS: 85-2459]; m-WO<sub>3</sub> [JCPDS: 43-1035]. nd: no disponible.

Los materiales WV<sub>0.2</sub>Na<sub>0.33</sub>O y WV<sub>0.2</sub>K<sub>0.33</sub>O disponen de un área superficial similar a la muestra sin alcalino y superior a los materiales con Rb o Cs. En este sentido se ha observado que la incorporación de metales alcalinos de radio iónico superior podría favorecer cambios en la morfología de los cristales [84].

En la [Figura 5.13](#) se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras tratadas térmicamente a 600 °C. En todos los casos se ha observado la presencia de la fase hexagonal, HTB, con picos a  $2\theta = 14.41, 23.00, 24.25, 27.22, 28.23, 33.95, 36.92, 43.13, 44.90, 49.66, 55.90,$  and  $58.27^\circ$ .



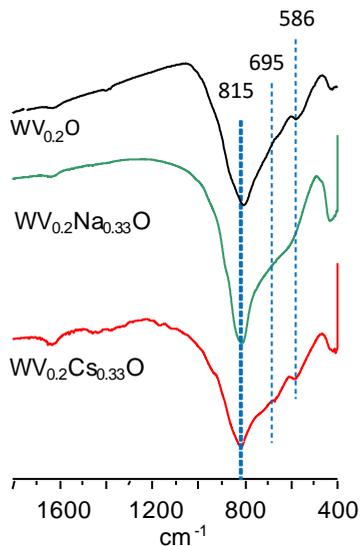
**Figura 5.13.** DRX de catalizadores W-V-X:  $WV_{0.2}O$  (a);  $WV_{0.2}Na_{0.33}$  (b);  $WV_{0.2}K_{0.33}$  (c);  $WV_{0.2}Rb_{0.33}$  (d);  $WV_{0.2}Cs_{0.33}$  (e).

Sin embargo, la posición y la relación de intensidades entre los picos de difracción asociados al plano [001] ( $2\theta = 23.0$ ) y al plano [200] ( $2\theta = 28.2$ ) cambia dependiendo del catión incorporado. El pico de difracción a  $2\theta = 23.0$ , característico de bronce de wolframio laminar, aparece a valores  $2\theta$  ligeramente inferiores a medida que aumenta el tamaño del catión. O, lo que es lo mismo, la distancia entre dos capas del cristal aumenta a medida que aumenta el tamaño del catión incorporado.

Por otra parte, la relación de intensidades entre los picos de difracción asociados al plano [001] ( $2\theta = 23.0$ ) y al plano [200] ( $2\theta = 28.2$ ) disminuye a medida que aumenta el tamaño del catión incorporado. En otra palabras, los materiales sin alcalino o con  $Na^+$  ó  $K^+$ , presentan agujas alargadas (creciendo a lo largo del eje c, plano [001]), mientras que los materiales con  $Rb^+$  y  $Cs^+$ , presentan un crecimiento mayor a lo largo del plano ab ([200]), respecto del eje c, lo que conduce a la formación de agujas más cortas.

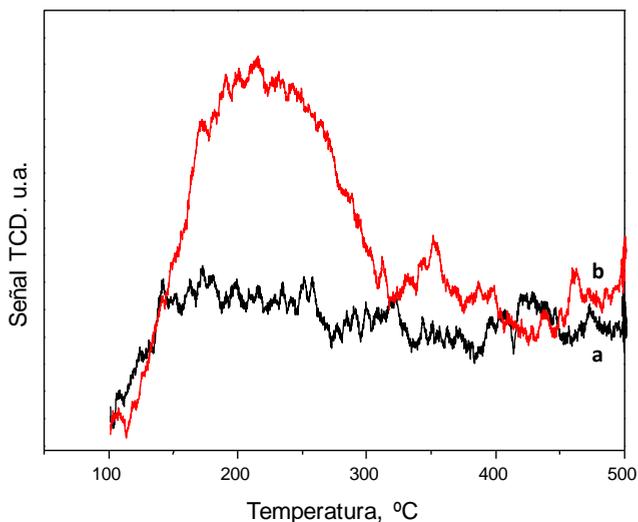
Esto significaría que los materiales en forma de agujas, presentan un área superficial superior a aquellos que se desarrollan más a lo largo del plano ab. En ese sentido, debemos recordar que en aquellos materiales del tipo  $\text{Na}_x(\text{W,V})\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_{0.33-x}(\text{W,V})\text{O}_{3-y}$  con estructura de bronce hexagonal,  $\text{h}-(\text{W,V})\text{O}_{3-x}$  o  $\text{h}-\text{Na}_x(\text{W,V})\text{O}_{3-x}$ , la superficie de los cristales muestra la formación de una densa población de nanocavidades poliédricas distribuidas a lo largo del eje c [84]. Además, estas nanocavidades son estructuras a nanoescala aisladas dentro del sólido, abiertas a la superficie y no conectadas entre sí. Sin embargo, estas nanocavidades no se forman con cationes más voluminosos, por lo que la naturaleza del catión tiene una influencia importante en el área superficial, pero también en las propiedades catalíticas de estos materiales.

En la Figura 5.14 se muestran los espectros infrarrojos (en la región de 400-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) de los catalizadores de W-V-X-O (X = Na y Cs) activados térmicamente a 600 °C. En general, todos los espectros son muy similares, excepto en el caso del catalizador con exceso de sodio. Estos espectros muestran una banda ancha centrada a 818  $\text{cm}^{-1}$  que está relacionada con las vibraciones W-O propias del bronce de wolframio hexagonal [85,97-99]. Además, se observa otra banda a 586  $\text{cm}^{-1}$  que se puede asignar a la vibración W-O-X (X = W, V, Cs o Na) [100,101]. Otra banda de menor intensidad a 695  $\text{cm}^{-1}$  podría deberse a las vibraciones W-O-W y W-O-V [100] mientras que la presencia de agua es aparente en todos los espectros (banda a 1632  $\text{cm}^{-1}$ ). Además, existe presencia minoritaria de grupos OH, cuya banda aparece a 3441  $\text{cm}^{-1}$ . Indicar que una banda a 933  $\text{cm}^{-1}$  relacionada con la formación de wolframatos de elementos alcalinos (principalmente de sodio) [102] no se aprecia en estos catalizadores; sin embargo es aparente en muestras W-V-Na-O con mayores contenidos de sodio (figura no mostrada en este trabajo).



**Figura 5.14.** Espectros FTIR de bronce de W-V-X-O ( $X = \text{sin alcalino, Na o Cs}$ ). Catalizadores tratados térmicamente en flujo de  $N_2$  a 600 °C.

Con el fin de analizar posibles cambios en la densidad de centros ácidos de estos materiales, se ha realizado un estudio de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>). Las curvas de desorción obtenidas experimentalmente para los catalizadores W-V-Cs y W-V-K se muestran en la [Figura 5.15](#), mientras que los resultados cuantitativos se presentan en la [Tabla 5.5](#). Como se puede observar, el material con Cs muestra una pérdida casi total de centros ácidos, lo cual puede deberse a que los cationes de Cs<sup>+</sup> se alojan en los canales hexagonales neutralizando dichos canales. En el caso del catalizador con potasio, se observa la eliminación de centros ácidos fuertes (a temperaturas superiores a 300 °C), pero muestra una cierta densidad de centros ácidos de fortaleza ácida menor. Tanto los cationes K<sup>+</sup>, como los cationes Na<sup>+</sup>, pueden moverse a lo largo del canal, por lo que si el canal no está totalmente neutralizado, se podría llegar a obtener materiales en los que todavía se puede observar la presencia de centros ácidos.

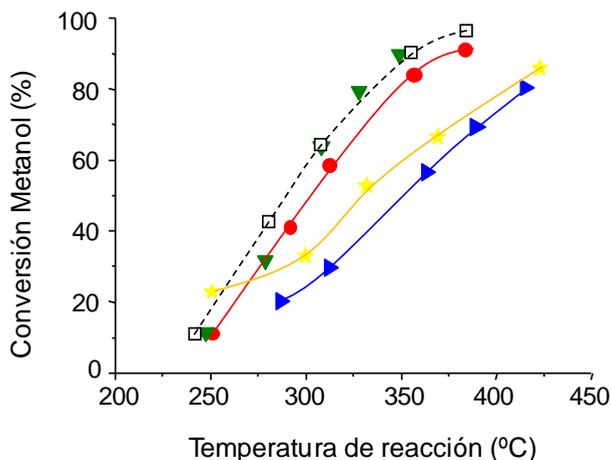


**Figura 5.15.** Resultados de TPD-NH<sub>3</sub> de los bronce de W-V-X-O (X = K y Cs) activados térmicamente en flujo de N<sub>2</sub>: a) WV<sub>0.2</sub>Cs<sub>0.33</sub>O; b) WV<sub>0.2</sub>K<sub>0.33</sub>O.

#### 5.4.1.2. Comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de metanol

La [Figura 5.16](#) muestra la variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para los catalizadores WVO con distintos promotores alcalinos (K, Rb, Na y Cs).

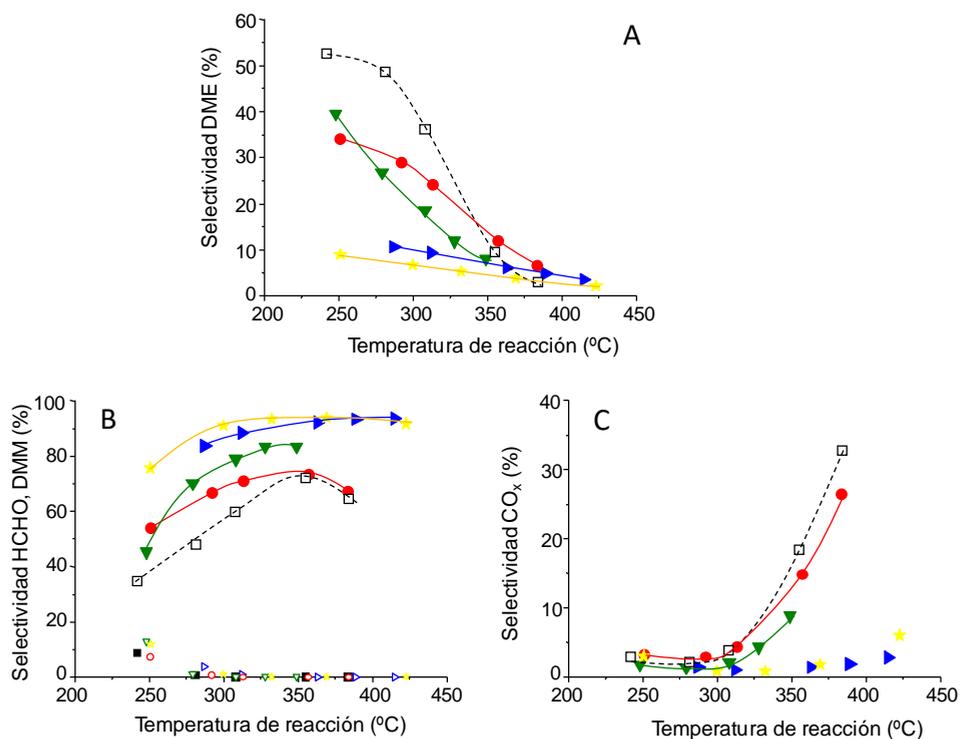
Se puede observar que la adición del promotor alcalino hace disminuir la conversión de metanol, excepto en el caso del potasio. En estos materiales alcalinos el orden de actividad catalítica, para temperaturas de reacción intermedias, es el siguiente: WV<sub>0.2</sub>K<sub>0.33</sub>O > WV<sub>0.2</sub>Na<sub>0.33</sub>O > WV<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.33</sub>O > WV<sub>0.2</sub>Cs<sub>0.33</sub>O. Así, parece que los cationes alcalinos más pequeños (Na, K) apenas modifican la actividad del material base (WV) mientras que los cationes más grandes (Rb, Cs) dan lugar a disminuciones importantes en la actividad catalítica.



**Figura 5.16.-** Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para bronce de W-V-X-O (X = Na, K, Rb y Cs; relación X/W= 0.33): (□) WV<sub>0.2</sub>O, (●) WV<sub>0.2</sub>Na<sub>0.33</sub>O, (▼) WV<sub>0.2</sub>K<sub>0.33</sub>O, (★) WV<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.33</sub>O, (▶) WV<sub>0.2</sub>Cs<sub>0.33</sub>O. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador 0.2 g (en gránulos); tiempo de contacto (0.037 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>); composición alimento (% molar): 6% metanol, 13% O<sub>2</sub>, 81% N<sub>2</sub>, con flujo molar total de 100 mL/min.

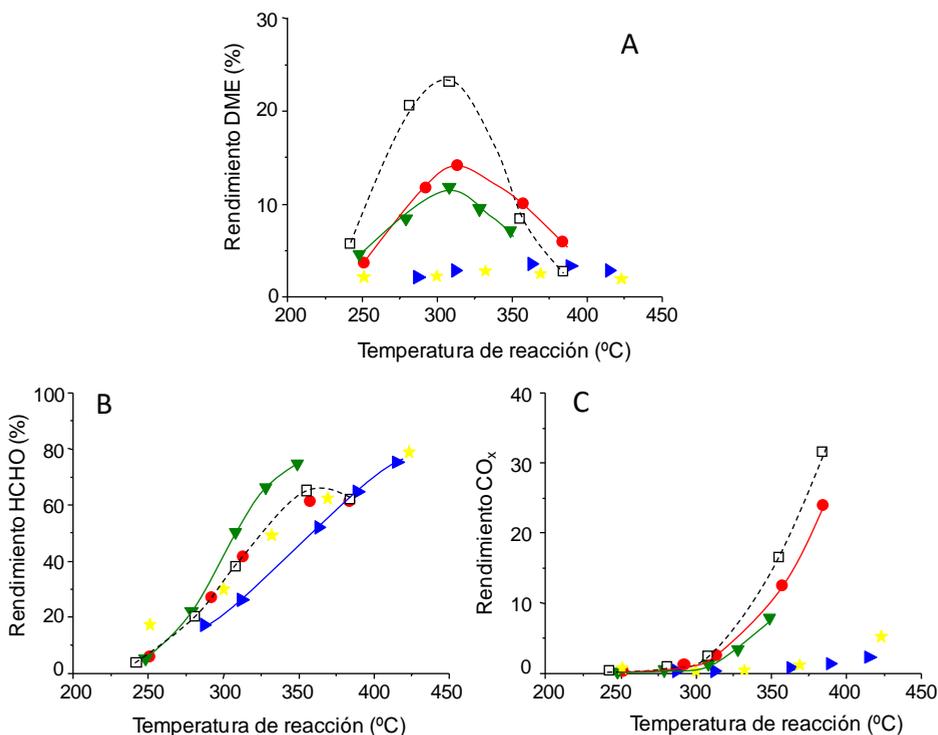
En la [Figura 5.17](#) se muestra la variación de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, formaldehído/dimetoximetano, dimetiléter, y óxidos de carbono, con la temperatura de reacción. Se puede observar que la selectividad a los distintos compuestos de reacción depende de la presencia de metales alcalinos, y que la distribución de productos cambia dependiendo del catión incorporado.

En ese sentido, la adición de alcalinos favorece un aumento de la formación de formaldehído y una disminución de la formación de DME. Pero este efecto es mucho más acusado en los catalizadores con cationes más grandes, es decir con Rb<sup>+</sup> y con Cs<sup>+</sup>. Así, la selectividad a dimetiléter sigue la secuencia: WVO > WV<sub>0.2</sub>Na<sub>0.33</sub> > WV<sub>0.2</sub>K<sub>0.33</sub> > WV<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.33</sub> ~ WV<sub>0.2</sub>Cs<sub>0.33</sub> mientras que la selectividad a formaldehído sigue el orden inverso.



**Figura 5.17.** Variación de la selectividad de dimetiléter (A), formaldehído-DMM (B), y óxidos de carbono (C), con la temperatura de reacción para bronce de W-V-X-O (X = Na, K, Rb y Cs). Selectividad a formaldehído: (□)W-V-0.2, (●) WV<sub>0.2</sub>Na<sub>0.33</sub>O, (▼) WV<sub>0.2</sub>K<sub>0.33</sub>O, (★) WV<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.33</sub>O, (▶) WV<sub>0.2</sub>Cs<sub>0.33</sub>O. Símbolos vacíos en B (selectividad a DMM). Condiciones de reacción: Mismas que en Fig. 5.16.

En la [Figura 5.18](#) se representa los rendimientos a los distintos productos de reacción. Tal como se ha visto en apartados anteriores el rendimiento a formaldehído aumenta con la conversión mientras que el rendimiento a DME presenta un máximo. Aproximadamente donde se presenta ese máximo comienza a aumentar el rendimiento a óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>) por lo que puede considerarse que los óxidos de carbono se forman principalmente por la descomposición de DME.



**Figura 5.18.** Variación del rendimiento de dimetiléter (A), formaldehído (B) y óxidos de carbono (C), con la temperatura de reacción para bronce de W-V-X-O ( $X = Na, K, Rb$  y  $Cs$ ): (□) W-V-0.2, (●) WV<sub>0.2</sub>Na<sub>0.33</sub>O, (▼) WV<sub>0.2</sub>K<sub>0.33</sub>O, (★) WV<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.33</sub>O, (▶) WV<sub>0.2</sub>Cs<sub>0.33</sub>O. Condiciones de reacción: Mismas que en Fig. 5.16.

En la [Tabla 5.6](#) se muestra de forma comparativa los resultados catalíticos para los catalizadores promovidos con metales alcalinos ( $X = Na, K, Rb$  y  $Cs$ ) para una temperatura de reacción de 300 °C. Tal como se ha mencionado anteriormente se observa claramente que la promoción con alcalinos favorece la formación de formaldehído (en detrimento de la formación de DME), y este efecto es más acusado en los catalizadores con cationes más grandes (Rb, Cs). Estos resultados están de acuerdo con los resultados de caracterización de la [Tabla 5.5](#) en los que la presencia de alcalinos, y en especial los cationes más voluminosos, hace disminuir la acidez de los catalizadores.

**Tabla 5.6.** Resultados catalíticos de los bronce de W-V-X-O (X = Na, K, Rb y Cs) a 300 °C.

Catalizador	Conv. (%) <sup>a</sup>	Selectividad (%) <sup>b</sup>					Rendimiento (%) <sup>c</sup>		
		HCHO	DME	FM	DMM	CO <sub>x</sub>	Y <sub>HCHO</sub>	Y <sub>DME</sub>	Y <sub>CO<sub>x</sub></sub>
<b>W-V-2</b>	61.0	55.0	41.3	0.4	0.3	3.0	33.6	25.2	1.8
<b>WV<sub>0.2</sub>Na<sub>0.33</sub>O</b>	49.0	69.0	27.0	0.6	0.3	3.1	33.8	13.2	1.5
<b>WV<sub>0.2</sub>K<sub>0.33</sub>O</b>	54.0	77.0	20.2	0.5	0.6	1.7	41.6	10.9	0.9
<b>WV<sub>0.2</sub>Rb<sub>0.33</sub>O</b>	32.9	91.0	6.7	0.6	0.9	0.8	30.0	2.2	0.3
<b>WV<sub>0.2</sub>Cs<sub>0.33</sub>O</b>	23.0	85.0	11.5	0.5	1.6	1.4	19.6	2.6	0.3

<sup>a</sup>) Conversión de metanol a 300 °C; <sup>b</sup>) Selectividad a los principales productos de reacción: HCHO = Formaldehído; DME = Dimetiléter; FM = Formiato de Metilo; DMM = Dimetoximetano; CO<sub>x</sub> = CO + CO<sub>2</sub>. <sup>c</sup>) Rendimiento a los principales productos de reacción: Y<sub>HCHO</sub>, Y<sub>DME</sub> y Y<sub>CO<sub>x</sub></sub>. Condiciones de reacción: Tiempo de contacto (W/F) medido a T<sub>amb</sub>, 0.037 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>; 0.2 g de masa de catalizador; 6/13/81 %, MeOH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. 100 ml/min de flujo total. Temperatura fija de reacción 300 °C.

## **5.5. DISCUSIÓN GLOBAL DE RESULTADOS CATALÍTICOS DE BRONCES DE WOLFRAMIO BINARIOS Y TERNARIOS**

### **5.5.1. DISCUSIÓN DE RESULTADOS CATALÍTICOS PARA LA TRANSFORMACIÓN DE METANOL SOBRE BRONCES DE WOLFRAMIO PARCIALMENTE SUSTITUIDOS**

La oxidación de metanol da lugar a productos de alto interés industrial como son el formaldehído y el dimetiléter. Por tanto el interés aplicado de la oxidación de metanol es muy elevado. Además, la oxidación catalítica de metanol presenta un interés a nivel fundamental para la caracterización de materiales. De hecho, esta reacción se emplea como reacción modelo para determinar las características de los centros activos en la superficie de catalizadores. Así, la distribución de los distintos tipos de centros activos de los materiales empleados como catalizadores puede estimarse a partir de los productos de reacción obtenidos a baja conversión de metanol. Los centros ácidos dan lugar a la formación de dimetiléter, mientras que los centros redox rinden formaldehído. La obtención de CO<sub>2</sub> también se ha relacionado con la presencia de centros básicos.

Desafortunadamente la determinación de los diferentes tipos de centros no es tan sencilla. Por un lado, la temperatura de reacción ejerce un papel muy importante en la distribución de productos en la oxidación de metanol. Así, la energía de activación en la formación de formaldehído es mayor que la correspondiente a dimetiléter, por lo que la selectividad a formaldehído tiende a aumentar con la temperatura. Además, el dimetiléter se descompone al aumentar la conversión o cuando la temperatura de reacción aumenta dando formaldehído y/o óxidos de carbono. De una manera similar, el formaldehído, que puede formarse inicialmente a partir de metanol (producto primario) o por reacciones consecutivas a partir de dimetoximetano o dimetiléter a altas conversiones (producto secundario), se oxida para dar óxidos de carbono. Por todo ello la cuantificación precisa de centros es compleja.

Con los matices apuntados arriba, para hacer una estimación sobre las características superficiales de los materiales empleados como catalizadores, hemos fijado tanto la conversión (que no ha de ser alta) como la temperatura de reacción. Para el estudio comparativo se ha tomado un catalizador representativo de cada grupo y se ha empleado la selectividad a producto a una conversión de metanol del 30 % y una temperatura de reacción de 250 °C. En la [Tabla 5.7](#) se muestran algunas características de estos catalizadores representativos.

**Tabla 5.7.** Características de los catalizadores representativos.

Tipo de material	Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	TPD-NH <sub>3</sub> μmol <sub>NH3</sub> g <sup>-1</sup>	TPD-NH <sub>3</sub> μmol <sub>NH3</sub> m <sup>-2</sup>
W-Ti-O	W-Ti-4	31	94.5	3.09
W-V-O	W-V-3	21	76.3	3.70
W-Mo-O	WMo0.4	25	127.2	5.11
W-V-Mo-O	WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.5</sub>	35	129.0	3.65
W-V-Nb-O	WV <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.15</sub>	46	167.5	3.67
W-V-K-O	WV <sub>0.2</sub> K <sub>0.33</sub>	18	40.4	2.30
W-V-Cs-O	WV <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.33</sub>	5.8	10.5	1.81

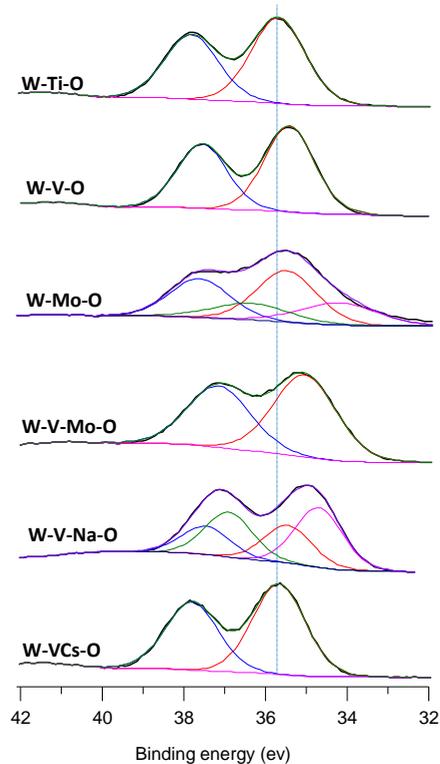
Se ha llevado a cabo un estudio por XPS de estos catalizadores con el fin de conocer sus características superficiales, tanto de composición como de estados de oxidación. En la [Tabla 5.8](#) se muestran los resultados obtenidos mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), con las energías de ligadura para el máximo de banda de las líneas de los estados nucleares W 4f<sub>7/2</sub>, V 2p<sub>3/2</sub>, Mo 3d<sub>5/2</sub>, Nb 3d<sub>5/2</sub>, Ti 2p<sub>3/2</sub>, Cs 1s, Na 1s; obtenidas de los espectros de XPS de los catalizadores. También se han incluido las relaciones atómicas de los diferentes elementos en la superficie determinadas por XPS. En las [Figura 5.19](#) y [5.20](#) se muestran los espectros XPS de W, V y Mo: W 4f<sub>7/2</sub>, V 2p<sub>3/2</sub>, Mo 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente.

**Tabla 5.8.** Resultados de XPS de bronce de wolframio.

Muestra	Energías de ligadura (eV) <sup>a</sup>										Comp. superficial W:V:O:X (relación atómica)
	W4f <sub>7/2</sub>		V2p <sub>3/2</sub>		Mo3d <sub>5/2</sub>		Nb3d <sub>5/2</sub>	Ti2p <sub>3/2</sub>	Cs1s	Na1s	
	W <sup>+5</sup>	W <sup>+6</sup>	V <sup>+4</sup>	V <sup>+5</sup>	Mo <sup>+5</sup>	Mo <sup>+6</sup>	Nb <sup>+5</sup>	Ti <sup>+4</sup>	Cs <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	
<b>W-Ti-O</b>	-	35,7 (100%)	-	-	-	-	-	459,0 (100%)	-	-	22,5/0/68,4/9,1
<b>W-V-O</b>	-	35,4 (100%)	516,2 (81,6%)	517,2 (18,4%)	-	-	-	-	-	-	29,6/2,2/68,2/0
<b>W-Mo-O</b>	34,2 (35,5%)	35,5 (64,5%)	-	-	230,8 (47,1%)	232,4 (52,9%)	-	-	-	-	14,1/0/79,4/6,5
<b>W-V-Mo-O</b>	-	35,1 (100%)	516,2 (100%)	-	230,7 (38,9%)	232,2 (61,2%)	-	-	-	-	19,0/0,7/70,9/9,4
<b>W-V-Nb-O</b>	-	25,4 (100%)	516,3 (65,4%)	517,5 (34,6%)	-	-	206,9	-	-	-	-
<b>W-V-Cs-O</b>	34,7 (39,2%)	35,5 (60,8%)	516 (100%)	-	-	-	-	-	723,1	-	10,2/0,9/88,4/0,5
<b>W-V-Na-O</b>	-	35,6 (100%)	516,6 (100%)	-	-	-	-	-	-	1071,8	27,8/2,0/69,0/1,2

a) Energía de ligadura para el máximo de banda de los niveles nucleares W 4f<sub>7/2</sub>, V 2p<sub>3/2</sub>, Mo 3d<sub>5/2</sub>, Nb 3d<sub>5/2</sub>, Ti2p<sub>3/2</sub>, Cs 1s, Na 1s.

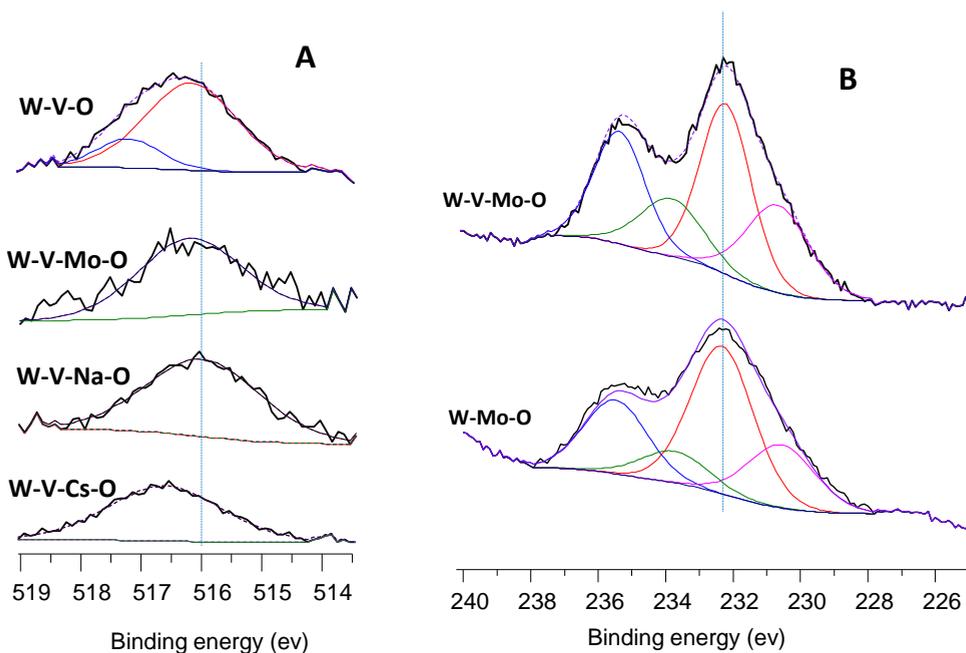
De acuerdo con la bibliografía, en el caso de W 4f<sub>7/2</sub>, las bandas a 34.5 y 35.7 eV están relacionados con la presencia de W<sup>5+</sup> y W<sup>6+</sup>, respectivamente [102]. En el presente trabajo (Tabla 5.7 y Figura 5.19) el wolframio en los broncees parcialmente sustituidos se encuentra como W<sup>6+</sup>, excepto en los catalizadores W-Mo-O y W-V-Cs, en los que se observa también la presencia de W<sup>5+</sup> (aproximadamente entre un 35-40 % del W-total). Dado que el h-WO<sub>3</sub> tiene aproximadamente un 35 % de W<sup>5+</sup> [14], estos resultados indican que, excepto en el caso de los catalizadores W-Mo-O y W-V-Cs, la incorporación del metal (especialmente V<sup>5+</sup> y Nb<sup>5+</sup>) se produce por sustitución de W<sup>5+</sup> en la estructura. Sin embargo, en el caso de Mo, éste se incorpora principalmente en posiciones de W<sup>6+</sup>.



**Figura 5.19.** Espectros XPS correspondientes a la banda W4f<sub>7/2</sub> en catalizadores de broncees de wolframio (binarios y ternarios). Características en [Tabla 5.7](#).

En el caso de vanadio, V 2p<sub>3/2</sub>, los estados de oxidación V<sup>4+</sup> y V<sup>5+</sup> aparecen a, aproximadamente, 516,2 y 517,2 eV, respectivamente [22,103]. En nuestro caso, el

vanadio aparece como  $V^{4+}$  mayoritariamente, excepto para los catalizadores W-V-O y W-V-Nb-O en los que se observa la presencia de especies  $V^{5+}$  (entre un 18-20 %). Esto podría sugerir que, en estos casos, algo de vanadio podrá estar fuera de la estructura o haberse incorporado en posiciones de  $W^{6+}$ . En el caso del catalizador W-V-Nb, el Nb probablemente se incorpora en posiciones octaédricas desplazando en parte al vanadio a posiciones fuera de la red cristalina (pero, probablemente, altamente disperso)



**Figura 5.20.** Espectros XPS correspondientes a la banda V  $2p_{3/2}$  (A) y Mo  $3d_{5/2}$  (B), en catalizadores de bronce de wolframio (binarios y ternarios). Características en [Tabla 5.7](#).

En el caso de molibdeno, Mo  $3d_{5/2}$ , los estados de oxidación  $Mo^{5+}$  y  $Mo^{6+}$  aparecen a, aproximadamente, 230,8 y 232,2 eV, respectivamente [22,104]. De acuerdo con nuestros resultados, más del 50 % del Mo se encuentra como  $Mo^{6+}$ , pero una parte importante se encuentra como  $Mo^{5+}$  (entre un 40 y un 48 %), probablemente ocupando posiciones de  $W^{5+}$  en la red cristalina.

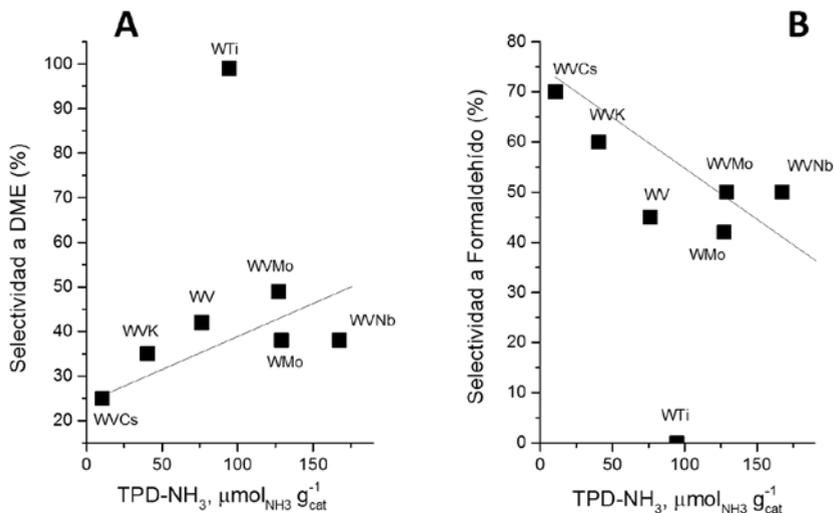
Por otra parte, en el caso del catalizador con niobio las especies  $Nb^{5+}$  ( $Nb 3d_{5/2}$ ) aparecen a 206.6 eV [22,105]. Destacar que en el catalizador W-V-Nb-O, no se observa la presencia de  $W^{5+}$ , lo que sugiere que éste ha sido totalmente sustituido por Nb y/o V. En

los catalizadores W-Ti-O el titanio, Ti  $2p_{3/2}$  se encuentra como  $Ti^{4+}$  (a 459 eV) [106]. Además comentar que dado que no se observa la presencia de  $W^{5+}$  en el catalizador W-Ti-O, las especies  $Ti^{4+}$  se incorporan completamente en la estructura en posiciones de  $W^{5+}$ .

Por último, tanto Cs como Na se deben incorporar en los canales hexagonales compensando carga y estabilizando las especies  $W^{5+}$  o equivalentes. Así, en el caso de los alcalinos, Cs 1s y Na 1s, las especies  $Cs^+$  y  $Na^+$  se observan a, aproximadamente, 724,0 eV [107] y 1071,5 eV [108], respectivamente. En efecto, la estabilización de las especies  $W^{5+}$  en el bronce hexagonal es completa para el catalizador W-V-Cs (con la presencia de, aproximadamente un 40 % de  $W^{5+}$  en el catalizador tratado térmicamente). Sin embargo, esto no se observa en el caso del catalizador W-V-Na-O. Sin embargo, en este caso, aunque los cationes  $Na^+$  se incorporaron durante la síntesis en posiciones hexagonales (estabilizando el  $W^{5+}$ ) los cationes  $Na^+$  tienen una gran movilidad [84] y pueden cambiar a otras posiciones de huecos más pequeñas. Sin embargo, y dado que se observa una reducción del número de centros ácidos en el material W-V-Na-O, no es descartable que interactúe con centros Brønsted de la estructura [84].

Por otro lado, y para obtener resultados catalíticos en los que todos los catalizadores presenten una conversión de metanol determinada, a una temperatura de reacción similar, se han empleado diferentes tiempos de contacto (pero, manteniendo la relación  $MeOH/O_2/N_2$  constante) ya que la reactividad de cada catalizador es diferente. En la [Figura 5.21](#) se muestra la evolución de la selectividad a formaldehído y dimetiléter con el número de centros ácidos determinado por TPD- $NH_3$  (obtenidos de la [Tabla 5.7](#)).

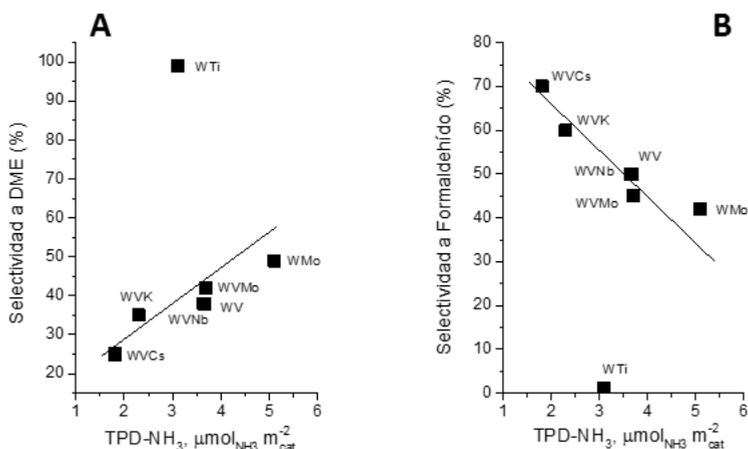
Puede observarse como la selectividad a DME aumenta con la acidez del catalizador mientras que lo contrario ocurre con la selectividad a formaldehído, la cual disminuye con la acidez. La correlación observada no es perfecta y la dispersión de puntos es grande. Caso aparte es el catalizador W-Ti-O que presenta una formación de DME mayor de lo que aparentemente correspondería. Sobre esto se tratará más adelante.



**Figura 5.21.** Influencia de la acidez (determinada por TPD-NH<sub>3</sub>) sobre la selectividad a dimetiléter (A) y formaldehído (B). Condiciones de reacción: Temperatura de reacción = 250 °C, conversión = 30 %, tiempos de contacto variable pero manteniendo la relación MeOH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> constante.

La densidad de centros ácidos por masa de catalizador, en principio, tendería a darnos una idea del rendimiento al producto ácido (DME) más que la selectividad. Parecería, por tanto, más correcto normalizar la acidez por área disponible de catalizador, teniendo en cuenta la superficie específica de cada catalizador. Así, la [Figura 5.22](#) muestra la evolución de la selectividad a formaldehído y dimetiléter con el número de centros ácidos por m<sup>2</sup> determinado por TPD-NH<sub>3</sub>. En este caso se puede apreciar la misma evolución que al representar la acidez por masa de catalizador (la selectividad a DME aumenta y a formaldehído disminuye) pero quizás con una menor dispersión de datos. Otra vez el catalizador WTi muestra un comportamiento que parece anómalo.

En un trabajo de *Badlani y Wachs* [109] se realizó un estudio sobre las características superficiales de óxidos puros empleando para ello la reacción de oxidación de metanol. De acuerdo con ese trabajo, el pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es el óxido de vanadio que se obtiene mayoritariamente al calcinar en aire una sal de vanadio) presenta mayoritariamente centros redox (90 %) con una menor proporción de centros ácidos (10 %).



**Figura 5.22.** Influencia de la acidez normalizada por m<sup>2</sup> de catalizador (determinada por TPD-NH<sub>3</sub>) sobre la selectividad a dimetiléter (A) y formaldehído (B). Condiciones de reacción: Temperatura de reacción = 250 °C, conversión = 30 %, tiempos de contacto variable pero manteniendo la relación MeOH/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> constante.

De una manera similar el óxido de molibdeno habitual en condiciones oxidativas (MoO<sub>3</sub>) presenta características predominantemente redox (85 % redox, 15 % ácidos). A diferencia de los óxidos de vanadio y molibdeno, los óxidos de W, Nb y Ti (WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y TiO<sub>2</sub> respectivamente) presentan características casi exclusivamente ácidas siendo en los tres casos inapreciable el efecto redox. Por otra parte, la adición de elementos alcalinos con carácter básico como el potasio o el cesio hacen disminuir la concentración de centros ácidos, tal como se ha podido observar en los ensayos de desorción a temperatura programada de amoníaco.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el bronce de W-Ti-O aunque la densidad de centros ácidos (bien por gramo o por m<sup>2</sup> de catalizador) no sea muy elevada, al carecer en su composición de elementos con propiedades redox, no presenta centros capaces de transformar metanol en formaldehído. Por ello, la selectividad a DME que se obtiene, es muy próxima al 100 %. Lo mismo ocurre con el material W-Nb-O.

Los demás catalizadores estudiados (W-V-O, W-Mo-O, W-V-Mo-O, W-V-Nb-O, W-V-K-O, W-V-Cs-O) presentan en su composición vanadio y/o molibdeno o bien ambos, asegurándose de esta manera la presencia de centros redox. En todos estos casos se

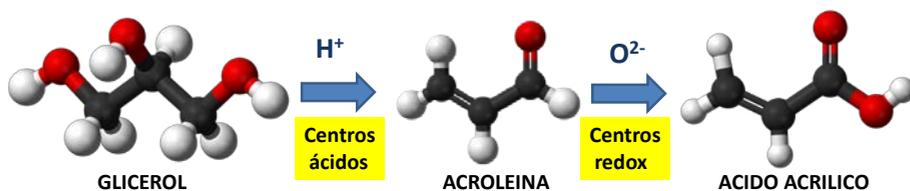
observa la formación de formaldehído y dimetiléter con selectividades apreciables, aunque la relación de las selectividades a ambos productos depende de la composición del catalizador, es decir de la densidad de centros ácidos y de la densidad de redox (V o Mo). Finalmente, el incremento de la selectividad a formaldehído en los catalizadores con K o Cs se debe a la disminución drástica de la densidad de centros ácidos, como consecuencia de la incorporación de los elementos alcalinos, tal como se ha podido corroborar en los experimentos de TPD-NH<sub>3</sub>. Así, la incorporación de K o Cs a un bronce W-V-O hace aumentar la relación de centros redox/ácidos y por tanto la relación formaldehído/dimetiléter. Esta eliminación de centros ácidos es más acusada en el catalizador con cesio que en el de potasio, debido probablemente al mayor tamaño del átomo de cesio y la capacidad de neutralizar los anillos hexagonales.

## 5.5.2. ESTUDIO COMPARATIVO PARA LA TRANSFORMACIÓN AERÓBICA DE METANOL Y GLICEROL

Algunos catalizadores estudiados en este trabajo para la transformación aeróbica de metanol se han estudiado también para la transformación aeróbica de glicerol. Los resultados más representativos sobre estos materiales en la transformación de glicerol a acroleína y/o ácido acrílico se muestran en la [Tabla 5.9](#).

Los materiales que durante la transformación anaeróbica de metanol dan lugar a la formación selectiva de dimetiléter (W-Ti-O y W-Nb-O) muestran una selectividad en la transformación de glicerol a acroleína (catálisis ácida) relativamente alta, con selectividades a acroleína del 74 y 85 %, respectivamente [110]. Sin embargo, en el caso de los materiales con vanadio y/o molibdeno (W-V-O [14] y W-Mo-O [87a]) se observa cierta conversión a ácido acrílico (selectividades a ácido acrílico de 35 y 12 %, respectivamente), así como una disminución de la selectividad a acroleína.

Por tanto, y de acuerdo con el mecanismo de reacción para la transformación de glicerol a ácido acrílico, la reacción transcurre de acuerdo con ([esquema 1](#)):



**Esquema 1.** Esquema de reacción para la formación de ácido acrílico a partir de glicerol sobre catalizadores bifuncionales [14].

El primer paso se lleva a cabo por catálisis ácida y el segundo paso es una oxidación parcial. Por tanto, y de acuerdo con los resultados de la [Tabla 5.9](#), la incorporación de vanadio al bronce de wolframio hexagonal (HTB) favorece una mayor formación de ácido acrílico que cuando se incorpora molibdeno a la estructura HTB. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos durante la conversión aeróbica de metanol, en los que la relación DME/FA a baja conversión de metanol es mayor en el caso del catalizador W-V-O que en el catalizador W-Mo-O.

**Tabla 5.9.** Resultados catalíticos para la conversión aeróbica de glicerol sobre bronce de wolframio.

Catalizador	Glicerol conv. (%)	Sel. Acroleína (%)	Sel. Ac. Acrílico (%)	Ref.
W-Ti-4	100	77	-	[110]
WNb <sub>0.2</sub> O	100	85	-	[110]
W-V-3	100	12	35	[14]
WMo <sub>0.4</sub>	100	28	12	[87a]
WV <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.15</sub>	100	20	40	[78]
WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.5</sub>	100	5	50	[87a]

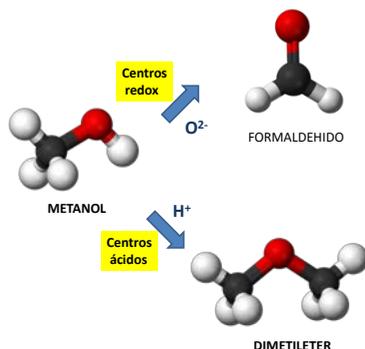
Por otra parte, se ha visto también un cambio sustancial en el caso de los catalizadores ternarios, W-V-Nb-O [78] y W-V-Mo-O [87a] en los que se alcanzan selectividades a ácido acrílico del 40 y 50 %, respectivamente. De hecho, estos catalizadores son, junto a los materiales W-V-X (X = metales alcalinos), los materiales que han mostrado mayor selectividad a formaldehído durante la transformación aeróbica de metanol. Estos resultados se pueden explicar si consideramos que la formación de productos de oxidación parcial en metanol se puede optimizar bien : i) aumentando el

número de centros redox (por ejemplo el caso de W-V-Mo-O); ii) disminuyendo el número de centros ácidos (por ejemplo, el caso de la incorporación de metales alcalinos, W-V-alcalino); o iii) disminuyendo el número de centros ácidos más fuertes (por ejemplo el caso de catalizadores W-Nb-V-O).

El caso del catalizador W-Ti-O, pero también en el caso del catalizador W-Nb-O, que sólo muestran centros ácidos con una fortaleza ácida moderada-fuerte (de acuerdo con los resultados de TPD-NH<sub>3</sub>), la reacción selectiva para la transformación de metanol y glicerol es la deshidratación formando DME o acroleína, respectivamente. Esto demuestra, que si existen centros ácidos en el catalizador sólo se producirá DME, y que, por tanto, la formación de formaldehído en catalizadores bifuncionales dependerá de la relación entre la velocidad de reacción de la catálisis ácida y la velocidad de reacción de la catálisis redox.

## 5.6. CONCLUSIONES

En la transformación de metanol, tenemos dos reacciones competitivas, y por tanto la selectividad será una resultante de la concentración y reactividad de cada tipo de centros activos, de acuerdo con el siguiente esquema:



**Esquema 2.** Esquema de reacción para la formación de dimetiléter y formaldehído sobre catalizadores bifuncionales.

En los catalizadores basados en bronces de W se ha podido observar que la selectividad a DME aumenta con la acidez del catalizador (aunque la dispersión de puntos es grande), tanto por gramo de catalizador como por m<sup>2</sup>, confirmando el papel de la acidez en la deshidratación de metanol. Lo opuesto sucede con la selectividad a formaldehído, la cual disminuye con la acidez.

De acuerdo con los resultados catalíticos se pueden seguir diversas estrategias para incrementar la producción de formaldehído. Por un lado se puede aumentar el número de centros redox mediante la adición de elementos con propiedades redox como el V o el Mo. No se observa en estos bronces la formación de óxidos puros de vanadio o molibdeno (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o MoO<sub>3</sub>) sino una sustitución isomórfica de W por átomos de V o Mo. La adición simultánea de ambos, V y Mo, (bronces W-V-Mo-O) da lugar a una mayor producción del producto redox si lo comparamos con los bronces binarios W-V-O o W-Mo-O.

Por otro lado, la adición de metales alcalinos a bronces W-V-O provoca una drástica caída de la acidez. Esta eliminación de centros ácidos da lugar a una disminución

importante de la producción de dimetiléter. De acuerdo con los resultados de XPS, el vanadio sólo se encuentra como  $V^{4+}$  lo que sugiere que el incremento en la selectividad a formaldehído se debe, sobre todo, a la disminución en el número de centros ácidos al ser neutralizados por la adición del elemento alcalino. También se ha observado que la eliminación de centros ácidos es mayor en el catalizador con Cs que en el de K; esto se debe probablemente al mayor volumen del cesio y su capacidad de neutralizar anillos hexagonales. Por tanto, usando ambas estrategias podemos hacer que la relación centros redox/centros ácidos aumente, aunque es importante señalar que no todos los centros ácidos o redox presentarán la misma reactividad.

Algunos catalizadores representativos se han estudiado también para la transformación aeróbica de glicerol para dar ácido acrílico. Se ha observado que para la obtención de altas concentraciones de ácido acrílico se requieren catalizadores que contengan i) centros ácidos para activar glicerol y transformarlo en acroleína y ii) centros redox para una posterior oxidación de acroleína a ácido acrílico. Mediante los resultados de la oxidación de metanol y su determinación aproximada de la concentración de los distintos tipos de centros se puede, a priori, estimar si los catalizadores van a ser eficientes en la transformación de glicerol en ácido acrílico. Los bronce de W-V-Mo-O se han mostrado como los más eficientes puesto que presentan una relación adecuada de centros redox/centros ácidos.

## REFERENCIAS

- [1] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiró, *Catalysis Review—Science Engineering* 38 (1996) 413.
- [2] M. M. Lin, *Applied Catalysis A: Gen* 207 (2001) 1.
- [3] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto Jr., C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr., T. Weingan, *Topics in Catalysis* 23 (2003) 5.
- [4] R. Schlögl, Concepts in Selective Oxidation of Small Alkane Molecules, en “*Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis Design, Reactions and Characterization*”, N. Mizuno (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Cap.1 (2009).
- [5] J.C. Vedrine, *Journal of Energy Chemistry* 25 (2016) 936.
- [6] J.M. Lopez Nieto, *Topics in Catalysis* 41 (2006) 3.
- [7] A. Chierigato, J.M. Lopez Nieto, F. Cavani, *Coordination Chemical Review* 301 (2015) 3.
- [8] F. Cavani, J.H. Teles, *ChemSusChem*, 2 (2009) 508.
- [9] a) J.L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, Eur. Patent 1874720 (2006), assigned to Arkema France; b) J.L. Dubois, WO Patent, 2007/090991; WO Patent, 2008/007002, assigned to Arkema France.
- [10] F. Wang, J.-L. Dubois, W. Ueda, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 260.
- [11] F. Wang, J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda, *Catalysis Today* 157 (2010) 351.
- [12] J. Xu, J.-L. Dubois, W. Ueda, *ChemSusChem* 3 (2010) 1383.
- [13] F. Wang, J.-L. Dubois, W. Ueda, *Applied Catalysis A* 376 (2010) 25.
- [14] M.D. Soriano, P. Concepción, J.M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chemistry* 13 (2011) 2954.
- [15] N. Böhmer, T. Roussière, M. Kuba, S.A. Schunk, *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening* 15 (2012) 123.
- [16] A. Witsuthammakul, T. Sooknoi, *Applied Catalysis A: Gen* 413 (2012) 109.
- [17] M. Sadakane, K. Yamagata, K. Kodato, K. Endo, K. Toriumi, Y. Ozawa, T. Ozeki, T. Nagai, Y. Matsui, N. Sakaguchi, W. D. Pyrz, D. J. Buttrey, D. A. Blom, T. Vogt, W. Ueda, *Angewandte Chemie* 121 (2009) 3840.
- [18] R. Grasselli, D. Buttrey, J. Burrington, A. Andersson, J. Holmberg, W. Ueda, J. Kubo, C. Lugmair, A. Volpe, *Topics in Catalysis* 38 (2006) 7.
- [19] N. R. Shiju, X. Liang, A. W. Weimer, C. Liang, S. Dai, V. V. Guliants, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 5850.
- [20] B. Deniau, G. Bergeret, B. Jouguet, J. Dubois, J. Millet, *Topics in Catalysis* 50 (2008) 33.
- [21] H. Tsuji, Y. Koyasu, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 5608.

- [22] P. Botella, J. M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 445.
- [23] P. Botella, E. García-González, J. M. López Nieto, J. M. González-Calbet, *Solid State Sciences* 7 (2005) 507.
- [24] J. M. M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. C. Jumas, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 77.
- [25] P. DeSanto, D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, B.H. Toby, T. Vogt, *Zeitschrift für Kristallographie* 219 (2004) 152.
- [26] P. DeSanto, D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, B. H. Toby, T. Vogt, *Topics in Catalysis* 23 (2003) 23.
- [27] F. Ivars, B. Solsona, S. Hernández, J. M. López Nieto, *Catalysis Today* 149 (2010) 260.
- [28] E. García-González, J. M. López Nieto, P. Botella, J. M. González-Calbet, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 4416.
- [29] J. M. M. Millet, M. Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda, J. L. Dubois, *Applied Catalysis A: Gen* 244 (2003) 359.
- [30] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, I.Sawaki, Patent EP0,529,853 A2 (Mitsubishi) (1992).
- [31] H. Tsuji, K. Oshima, Y. Koyasu, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2112.
- [32] M. Bacca, M. Aouine, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 234.
- [33] T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki, Patent USA 5,380,933 (Mitsubishi) (1995).
- [34] a) T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, *Journal of Catalysis* 169 (1997) 394; b) M. Vaarkamp, T. Ushikubo, *Applied Catalysis A: Gen* 174 (1998) 99.
- [35] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, *Studies in Surface Science and Catalysis* 112 (1997) 473.
- [36] J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoz, Patent WO0346035 (2003).
- [37] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, *Catalysis Letters* 78 (2002), 383.
- [38] M. Lundberg, M. Sundberg, *Ultramicroscopy* 52 (1993) 429.
- [39] G. Mestl, *Topics in Catalysis* 38 (2006) 69.
- [40] a) S. Knobl, G. A. Zenkovets, G. N. Kryukova, O. Ovsitser, D. Niemeyer, R. Schlögl, G. Mestl, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 177; b) H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, H. Hibst, *Catalysis Letters* 44 (1997) 153; c) J.B. Wagner, S.Sh. Su, S.A. Schunk, H. Hibst, J. Petzoldt, R. Schlögl, *Journal of Catalysis* 224 (2004) 28; d) E. Rödel, O. Timpe, A. Trunschke, G.A. Zenkovets, G.N. Kryukova, R. Schlögl, T. Ressler, *Catalysis Today* 126 (2007) 112.

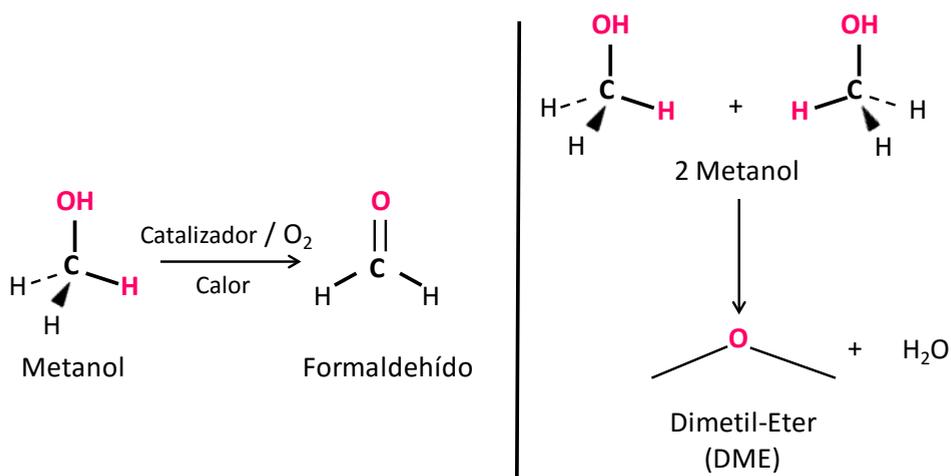
- [41] a) L. Kihlberg, *Acta Chemica Scandinavica* 23 (1969) 727; b) T. Ekström, *Mater. Res Bull.* 7 (1972) 19; c) T. Ekström, R.J.D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry* 19 (1976) 125.
- [42] T.Yu. Kardash, L.M. Plyasova, D.I. Kochubey, V.M. Bondareva, R.B. Neder, *Z. Kristallogr-Crystalline Materials* 227 (2012) 288.
- [43] (a) L. Kihlberg, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 1834; (b) N. Yamazoe, L. Kihlberg, *Acta Cryst. B* 31 (1975) 1666.
- [44] P. Botella, E. García-González, B. Solsona, E. Rodríguez-Castellón, J. M. González-Calbet, J. M. López Nieto, *Journal of Catalysis* 265 (2009) 43.
- [45] a) M.D. Soriano, P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto, *Topics in Catalysis* 54 (2011) 729; b) N. Blanch-Raga, M. D. Soriano, A. E. Palomares, P. Concepción, J. Martínez-Triguero, *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 130 (2013) 36.
- [46] a) P. Botella, B. Solsona, J.M. López Nieto, P. Concepción, J.L. Jordá, M.T. Doménech-Carbó, *Catalysis Today* 158 (2010) 162; b) P. Botella, B. Solsona, J.M. López Nieto, *Catalysis Today* 141 (2009) 311.
- [47] M.D. Soriano, J.M. Lopez Nieto, F. Ivars, P. Concepcion, E. Rodriguez-Castellon, *Catalysis Today* 192 (2012) 28.
- [48] M.D. Soriano, E. Rodriguez-Castellón, E. García-González, J.M. López Nieto, *Catalysis Today* 238 (2014) 62
- [49] S. Takenaka, T. Tanaka, T. Yamakazi, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9035.
- [50] T. Ono, Y. Tanaka, T. Takeuchi, K. Yamamoto, *J. Mol. Catal. A* 159 (2000) 293.
- [51] U. Bentrup, A. Martin, G.U. Wolf, *Thermochim. Acta* 398 (2003) 131.
- [52] A. Martin, U. Bentrup, G.U. Wolf, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 131.
- [53] M.D. Soriano, A. Vidal-Moya, E. Rodríguez-Castellón, F.V. Melo, M.T. Blasco, J.M. López Nieto, *Catalysis Today* 259 (2015) 237.
- [54] P. Labbe, M. Goreaud, B. Raveau, J.C. Monier, *Acta Cryst. B* 35 (1979) 1557.
- [55] F. Cavani, *Catal. Today* 157 (2010) 8.
- [56] F. Cavani, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 1175.
- [57] T. Estrom, M. Nygren, *Acta Chemica Scandinavica* 26 (1972) 1836.
- [58] T. Estrom, M. Nygren, *Acta Chemica Scandinavica* 26 (1972) 1827.
- [59] N. Yamazoe, L. Kihlberg, *Acta Crystallographica Section B* 31 (1975) 1666.
- [60] A. Magnéli, B. Blomberg-Hansson, L. Kihlberg, G. Sundkvist, *Acta Chemica Scandinavica* 9 (1955) 1382.

- [61] L. Kihlborg, *Arkiv foer Kemi* 21 (1963) 471.
- [62] M. Greenblatt, *Chemical Reviews* 88 (1988) 31.
- [63] T.V. Andrushkevich, *Kinet. Catal.* 38 (1997) 289.
- [64] T.G. Kuznetsova, G.K. Borekov, T.V. Andrushkevich, *React. Kinet. Catal. Lett.* 12 (1979) 531.
- [65] T.V. Andrushkevich, L.M. Plyasova, T.G. Kuzetsova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 12 (1979) 463.
- [66] J. Tichy, J. Kusta, J. Venkl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 39 (1974) 1797.
- [67] V.C. Malshe, S.B. Chandalia, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 27 (1977) 575.
- [68] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, *Adv. Catal.* 30 (1981) 133.
- [69] J. Tichy, J. Kusta, J. Machek, *Collect. Czech. Chem. Com-mun.* (1982) 698.
- [70] M. Ai, *Appl. Catal.* 27 (1986) 167.
- [71] L.M. Plyasova, L.P. Solov'eva, G.N. Kryukova, T.V. An-drushkevich, *Kinet. Catal.* 31 (1990) 1253.
- [72] T.V. Andrushkevich, V.M. Bondareva, G.Y. Popova, L.M. Plyasova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1992) 91.
- [73] T.V. Andrushkevich, V.M. Bondareva, G.Ya. Popova, L.M. Plyasova, in: P. Ruiz, B. Delmon Eds. "Surface Science and Catalysis: New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis". vol. 72 Elsevier, Amsterdam (1992) p. 91.
- [74] T.V. Andrushkevich, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 213.
- [75] S. Breiter, M. Estenfelder, H. G. Lintz, A. Tenten, H. Hibst, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 81.
- [76] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfaender, U. Wild, R. Schlögl, H. Hibst, *Catal. Lett.* 44 (1997) 153.
- [77] B. Ramachandra, J.S. Choi, K.-Y. Choo, J.-S. Sung, S.-D. Song, T.-H. Kim, *Catalysis Letters* 105, (2005) 23.
- [78] A. Chieragato, M.D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J.M. López Nieto, *Applied Catalysis B: Environmental* 150 (2014) 37.
- [79] Y. Zhou, K. Zheng, J.-D. Grunwaldt, T. Fox, L. Gu, X. Mo, G. Chen, G. R. Patzke, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1134
- [80] C. S. Griffith, V. Luca, J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith, G. S. Thorogood, *Inorganic Chemistry* 48 (2009) 5648.
- [81] F. Basile, F. Cavani, A. Chieragato, P. Concepcion, G. Liosi, J.M. Lopez Nieto, M.D. Soriano, C. M. D. Soriano, C. Trevisanut, in Reducing the Carbon Footprint of Fuels and Petrochemicals – Alternative Feedstocks and Innovative Technologies, DGMK Conference, October 8 - 10, (2012), Berlin, Germany.

- [82] (a) Ch. Yu, L. Zhang, J. Shi, J. Zhao, J. Gao, D. Yan, *Advances. Functional. Materials* 18 (2008) 1544; (b) J. Zheng, Z.-Y. Jiang, Q. Kuang, Z.-X. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zhen, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 115.
- [83] R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J.-D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baiker, T. Fox, Y. Zhou, G. R. Patzke, *Chemistry Materials* 20 (2008) 3022.
- [84] E. García-González, M. D. Soriano, E. Urones-Garrote, J. M. López Nieto, *Dalton Transactions* 43 (2014) 14644.
- [85] a) I. M. Szilagyi, J. Madarasz, G. Pokol, F. Hange, G. Szalontai, K. Varga-Josepovits, A. L. Toth, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 11; b) I. M. Szilagyi, J. Madarasz, G. Pokol, P. Kiraly, G. Tarkanyi, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Toth, A. Szabo, K. Varga-Josepovitso, *Chemistry Materials* 20 (2008) 4116.
- [86] T. Murayama, N. Kuramata, S. Takatama, K. Nakatani, S. Izumi, X. Yi, W. Ueda, *Catalysis Today* 185 (2012) 224.
- [87] a) A. Chieragato, M. Dolores Soriano, E. García-González, G. Puglia, F. Basile, P. Concepción, C. Bandinelli, J. M. López Nieto, F. Cavani, *ChemSusChem* 8 (2015) 398; b) A. Chieragato, F. Basile, P. Concepción, S. Guidetti, G. Liosi, M.D. Soriano, C. Trevisanut, F. Cavani, J.M. López Nieto, *Catalysis Today* 197 (2012) 58.
- [88] H. I. Eichhoff, F. Weigelz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 275 (1954) 267.
- [89] C.B. Rodella, P.A.P. Nascente, V.R. Mastelaro, M.R. Zucchi, R.W.A. Franco, C.J. Magon, P. Donoso, A.O. Florentino, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1158.
- [90] P. Botella, J. M. López Nieto, B. Solsona, *Catalysis Letters* 78 (2002) 383.
- [91] F. Cariati, J. C. J. Bart, A. Sgamelloti, *Inorganica Chimica Acta* (1981) 97.
- [92] G. Petrini, J.C.J. Bart, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 229.
- [93] Z. Zheng, B. Yan, J. Zhang, Y. You, Ch. T. Lim, Z. Shen and T. Yu, *Advanced Materials* 20 (2008) 352.
- [94] I. M. Szilagyi, J. Madarasz, G. Pokol, P. Kiraly, G. Tatarkani, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Toth, A. Szabo and K. Varga-Josepovits, *Chemistry Materials* 20 (2008) 4116.
- [95] L. Zhou, J. Zhu, M. Yu, X. Huang, Z. Li, Y. Wang, C. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 20947.
- [96] N. E. Fouad, A. K. H. Nohman, M. A. Mohamed, M. I. Zaki, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 56 (2000) 23.
- [97] K. H. Cheng, A. J. Jacobsen, M. S. Wittinham, *Solid State Ionics* 5 (1981) 355.

- [98] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerard and M. Fjglarz, *Journal of Solid State Chemistry* 67 (1987) 235.
- [99] A. E. Lewandowska, M. Calatayud, E. Lozano-Diz, C. Minot, M. A. Bañares, *Catalysis Today* 139 (2008) 209.
- [100] D.A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, V. I. Zaikovskii, O. B. Lapina, A. A. Ivanov, S. I. Reshetnikov, A. Renken, *Applied Catalysis A: General* 202 (2000) 243.
- [101] J. Lai, G. Luo, *Petroleum Science and Technology* 24 (2006) 1357.
- [102] F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 14 (1978) 453; b) O. Yu. Khyzhun, *Journal Alloys and Compounds* 305 (2000) 1.
- [103] a) P. Concepcion, M. T. Navarro, T. Blasco, J.M. López Nieto, B. Panzacchi, F. Rey, *Catal. Today* 96 (2004) 179–186; b) B. P. Barbero, L.E. Cadús, L. Hilaire, *Applied Catalysis A* 246 (2003) 237.
- [104] M.V. Martínez-Huerta, N. Tsiouvaras, G. García, M.A. Peña, E. Pastor, J.L. Rodriguez, J.L.G. Fierro, *Catalysts* 3 (2013) 811.
- [105] A.C. Faro, Jr., P. Grange, A.C.B. dos Santos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3997.
- [106] a) G. Moretti, A.M. Salvi, M.R. Guascito, F. Langerame, *Surface Interface Analysis* 36 (2004) 1402; b) S. Hashimoto, A. Murata, T. Sakurada, A. Tanaka, *Journal of Surface Analysis* 10 (2003) 12.
- [107] V. K. Yatsimirskii, V. V. Lesnyak, I. N. Gut, O. Yu. Boldyreva, *Theoretical and Experimental Chemistry* 41 (2005) 135.
- [108] O.L.J. Gijzeman, A.J.M. Mens, J.H. van Lenthe, W.J. Mortier, B.M. Weckhuysen, *Studies in Surface Science and Catalysis* 154 (2004) 1385.
- [109] M. Badlani and I.E. Wachs, *Catal. Lett.* 75 (2001) 137.
- [110] M.D. Soriano, A. Chiergato, S. Zamora, F. Basile, F. Cavani, J.M. Lopez Nieto, *Topics in Catalysis* 59 (2016) 178.

# 6



***Transformación  
selectiva de metanol  
(aeróbica o anaeróbica)***



## 6.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

En los capítulos 4 y 5 se han estudiado las propiedades catalíticas para la transformación de metanol en condiciones aeróbicas, de diferentes catalizadores con estructura de HTB, entre otros, de materiales W-Ti-O, W-V-O y W-Mo-O, así como de catalizadores W-V-O promovidos por otros elementos, W-V-M-O (M = Mo, Nb, alcalinos). Los resultados catalíticos, en estas condiciones con oxígeno, mostraban que el producto mayoritario observado en los catalizadores W-Ti-O era el dimetiléter (reacción específica en centros ácidos), mientras que en los catalizadores W-V-O, W-Mo-O y W-V-M-O se observaba la formación mayoritaria de formaldehído (y dimetoximetano a bajas temperaturas) y/o dimetiléter, resultados que pueden en general explicarse por la presencia de centros ácidos y centros redox en estos materiales, actuando de forma paralela. Un aspecto importante a destacar es que, en todos los casos estudiados, no se ha observado desactivación de los catalizadores cuando se trabaja en condiciones aeróbicas.

De acuerdo con la bibliografía, la formación de dimetiléter (DME) a partir de metanol requiere de un catalizador con propiedades ácidas óptimas [1]. Así, se han estudiado diferentes tipos de catalizadores sólidos ácidos para la conversión de metanol a DME, incluyendo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sílice/alúminas, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, zeolitas y zeotipos (HZSM-5, HY, AlPO<sub>4</sub>, SAPOs, etc) [1-8]. Normalmente, los centros ácidos fuertes favorecen la reacción de formación de dimetiléter, pero también, reacciones secundarias que dirigen la reacción hacia hidrocarburos no deseados y formación de coque superficial, causando parcialmente la desactivación del catalizador [1-8]. Por ejemplo, los materiales zeolíticos, tienen tendencia a desactivarse más rápidamente porque sus centros ácidos Brønsted son responsables de la formación de cantidades significantes de co-productos no deseados (hidrocarburos pesados y depósitos de carbón) [2-7]. También materiales basados en heteropoliácidos pueden mostrar cierta desactivación [8]. En ese sentido, en los últimos años han aparecido diversos estudios sobre la influencia de la fortaleza de los centros ácidos (Brønsted y Lewis) sobre la reacción de deshidratación de metanol, con el fin de conocer mejor los fenómenos de desactivación. Así, en un estudio comparativo de catalizadores ácidos para la transformación de metanol a DME sobre diferentes tipos de

catalizadores ácidos, H-ZSM-5, zeolita HY desaluminizada,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se observó que las zeolitas H-ZSM-5 y HY poseían una acidez tipo Brønsted fuerte y exhibían una alta actividad para la conversión de metanol en DME a temperaturas relativamente bajas [3]. Sin embargo, la formación de coque era un problema grave a ciertas temperaturas. En los otros casos,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , no se observaron, aparentemente, procesos de desactivación, lo que sugiere que dependiendo de la fortaleza de los centros ácidos, el fenómeno de desactivación puede ser más o menos significativo. Recientemente, se ha observado que modificando la distribución de centros ácidos en una zeolita se puede disminuir severamente el efecto de la desactivación [2]. Pero también el desarrollo de nuevos catalizadores con una desactivación muy baja [9].

En ese sentido, un efecto similar de desactivación del catalizador se ha sugerido en los procesos de deshidratación de glicerol a acroleína [10-16]. En este caso, los catalizadores más efectivos son aquellos que presentan centros ácidos Brønsted, por lo que los efectos de desactivación por formación de hidrocarburos pesados y/o coque, podrían ser similares a los observados con algunos catalizadores durante la deshidratación de metanol a DME.

Del resultado de las investigaciones realizadas en esta etapa de deshidratación de glicerol a acroleína se sugiere que la actividad depende en gran medida de la densidad de centros ácidos, mientras que la selectividad a acroleína, se relaciona con la presencia de centros ácidos Brønsted [10-18]. Y esto ocurre no sólo en materiales zeolíticos, sino también en heteropoliácidos, o en catalizadores soportados de óxido de wolframio u óxido de niobio [10-18]. Por tanto, para poder optimizar la actividad y/o la selectividad, y poder obtener un proceso de forma eficiente, se requiere optimizar las condiciones de reacción (velocidad espacial, temperatura de reacción y relación glicerol/agua en la alimentación), evitando en lo posible, la desactivación del catalizador, problema importante en diferentes tipos de catalizadores. En efecto, en todos ellos, las pérdidas de actividad catalítica se hacen notables después de transcurridas varias horas de reacción (4-12 h), a menos que se haya utilizado un exceso de catalizador (y una velocidad espacial baja), con lo que aparentemente no se vislumbra el problema, aunque en realidad éste

continúa existiendo. Los intentos de regeneración catalítica como medida preventiva al fenómeno de desactivación se han llevado con éxito en algunos sistemas catalíticos, empleando aire a temperatura entre 300 y 550 °C [10-14]. Pero, este efecto penaliza la economía del proceso, por la necesidad de parar la reacción, calentar y enfriar el catalizador.

Sin embargo, en algunos de estos casos, se ha observado que la incorporación de oxígeno en la alimentación favorece un aumento de la estabilidad del catalizador, produciéndose una inhibición de la formación de hidrocarburos pesados y coque [13,17, 18]. Este efecto se ha observado también en la transformación de olefinas e hidrocarburos aromáticos sobre zeolitas del tipo H-ZSM-5 [13].

Este efecto de la inhibición de la desactivación se ha explicado sugiriendo que la presencia de oxígeno ayuda a mantener la superficie catalítica más limpia, limitando la formación de depósitos pesados que puedan dirigir la reacción a la desactivación del catalizador [13]. Sin embargo, en otros casos, la presencia de oxígeno durante las reacciones catalizadas en fase gaseosa por catalizadores ácidos, puede ayudar a la formación de compuestos oxigenados no deseados, que se forman a elevadas temperaturas, lo cual hace que la desactivación pueda ser mucho más rápida por esta vía que sin oxígeno, al menos, cuando se incorpora un promotor metálico que pueda facilitar la combustión in-situ de los residuos carbonosos [19].

*Cavani y col.* [18] investigaron el control de selectividad a los productos de reacción durante la reacción en fase gaseosa de la deshidratación del glicerol a acroleína, sobre catalizadores basados en óxido de circonio sulfatado. En este sentido, el catalizador podría combinar propiedades ácidas y redox, por lo que la presencia de oxígeno molecular ayudaría a acelerar la eliminación de los compuestos pesados formados instantáneamente sobre la superficie catalítica, evitando con ello la desactivación. Además, se observaron fenómenos de desactivación del catalizador, estudiando con ello el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre la conversión y selectividad en la deshidratación del glicerol en el catalizador de circonio sulfatado, en condiciones anaerobias e isotérmicas a 310 °C [18]. La pérdida de selectividad a compuestos pesados

ocurrió de forma paralela con el descenso de la conversión, lo que se atribuía a: i) un descenso de conversión como consecuencia de una menor contribución de las reacciones consecutivas, significando con ello, que los compuestos pesados principalmente formados por reacciones de condensación, se originarían sobre productos primarios tales como la acroleína; o bien, ii) acumulación de coque en la superficie del catalizador, causante de la desactivación parcial de centros activos responsables de la formación de compuestos pesados.

Este efecto positivo también se ha observado en la reacción de oxideshidratación de glicerol [20-23]. En este caso, el oxígeno es necesario para la reacción de oxidación de acroleína (intermedio de reacción) a ácido acrílico, pero facilita también la no formación de coque. Sin embargo, la selectividad a CO<sub>2</sub> es relativamente alta [21-23], excepto si se optimizan cada una de las etapas de reacción [20].

Por lo tanto, sería de interés el estudio del efecto de la presencia/ausencia de oxígeno en la alimentación en los procesos de deshidratación de metanol, cuando se emplean catalizadores basados en bronces de wolframio sustituidos. Porque, además, no está claro si la actividad catalítica (e incluso la selectividad a productos de reacción) observadas para los bronces de wolframio sustituidos (capítulos 4 y 5), se modifica por el hecho de llevarse a cabo la reacción en presencia o ausencia de oxígeno. En especial cuando se ha observado que, materiales similares a los estudiados en este trabajo, son efectivos para la reacción de glicerol a ácido acrílico [20,21].

Sin embargo, el efecto de la presencia de oxígeno podría no ser el mismo en el catalizador puramente ácidos (como son los catalizadores h-WO<sub>3</sub> o catalizadores W-Ti-O con estructura HTB) que para aquellos en los que además presenten centros redox (es decir, W-V, W-V-Mo o W-V-Nb).

*Tranca y col.* [24] han llevado a cabo un estudio teórico (usando la teoría de densidad funcional, DFT) y experimental (de reactividad y de TPS [24,25]) para la oxidación de metanol sobre catalizadores zeolíticos del tipo V-SiBEA. Experimentalmente, observaron que los productos obtenidos eran formaldehído y éter dimetílico. Es decir el comportamiento es muy similar al observado en nuestros catalizadores con vanadio.

Para el catalizador sin vanadio (SiBEA) sólo se observó experimentalmente la producción de éter dimetílico. La introducción de un átomo de vanadio en el sistema conduce a una reducción de la concentración de éter dimetílico y un aumento de diferentes productos tales como formaldehído. Para una mayor concentración de vanadio, V6.0SiBEA, se ha encontrado que el éter dimetílico es el 26 % y el formaldehído un 56 %. Por tanto, la relación formaldehído/éter dimetílico aumentó a medida que aumenta el contenido de vanadio en el catalizador. Además, en presencia de oxígeno no se observó cambios en la formación de ambos productos de reacción. El estudio a tres temperaturas de reacción ( $T = 300, 415$  y  $523$  K) mostró que la temperatura de reacción también influye en el mecanismo de reacción. Estos autores consideraron tres estructuras posibles: i) el vanadio está enlazado a dos oxígenos (de grupos Si-O), a un grupo hidroxilo y a un doble enlace  $V=O$ ; ii) vanadio está enlazado a dos oxígenos (de grupos Si-O), y a un doble enlace  $V=O$ ; y iii) vanadio está enlazado a tres oxígenos (de grupos Si-O), y a un doble enlace  $V=O$ .

Por otro lado, las propiedades termodinámicas calculadas están de acuerdo con los datos teóricos experimentales. A  $523$  K, la formación de los productos es posible para las tres estructuras consideradas, aunque con diferentes barreras energéticas [26-28]. Para la estructura dos, la formación de formaldehído es posible a baja temperatura ( $415$  K) debido a la baja energía de activación. Los resultados de caracterización permitieron la determinación de las propiedades ácidas (FT-IR con piridina) de materiales zeolíticos, zeolita beta sílica con y sin vanadio (SiBEA y V-SiBEA), la naturaleza y el entorno de las especies V, observando que los resultados experimentales para la oxidación del metanol están de acuerdo con los resultados teóricos.

En efecto, cuando se emplean catalizadores ácidos, la presencia de oxígeno en el medio de reacción parece que podría inhibir la formación de compuestos de carbono fuertemente adsorbidos sobre la superficie del catalizador, que serían responsables del proceso de desactivación, tal y como se ha descrito en la deshidratación de glicerol [9-12]. Sin embargo, en el caso de los catalizadores del tipo W-V-O (pero también en W-V-Mo o W-V-Nb), además de este efecto relacionado con los centros ácidos, la presencia de oxígeno debería favorecer el proceso de reoxidación de los centros redox (relacionados

con vanadio), que le permita llevar a cabo, de manera eficiente, la reacción de oxideshidratación de glicerol a acroleína [20,21], así como la reacción de oxidación (o deshidrogenación oxidativa) de metanol a formaldehído (ver ref. [24,25] y resultados del capítulo 4).

Por otro lado, la adsorción de metanol se puede seguir mediante la técnica de espectroscopia infrarroja. En efecto, el empleo de la espectroscopia infrarroja para el estudio de las propiedades ácidas es bien conocido [26]. Pero también, de estudios de infrarrojo de adsorción de metanol con el fin de conocer tanto el mecanismo de reacción mediante catálisis ácida [27-31] o redox [32-34] (Tabla 6.1).

Por tanto, estudios in-situ de adsorción de metanol (o metanol/oxígeno) sobre catalizadores frescos, y la evaluación de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador con la temperatura, nos pueden dar una información auxiliar de la formación (o no formación) de especies poliméricas y/o cambios de los productos de reacción. Para ello, los estudios de adsorción se han llevado a cabo de acuerdo con el protocolo mostrado en el capítulo 3.

**Tabla 6.1.** Frecuencia y tipo de vibración en la adsorción de metanol sobre VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, determinadas por FTIR [34].

Frecuencia	Tipo de especie en superficie	Tipo de vibración	Ref.
1150	metoxi	Balanceo CH <sub>3</sub> , ρ	[26,33]
1360	formiato bidentadas	Estiramiento O–C–O simétrico, v <sub>s</sub>	[26,33,34]
1433	metoxi	Deformación CH <sub>3</sub> simétrica, δ	[33]
1447	metoxi	Deformación CH <sub>3</sub> asimétrica, δ	[33]
1550	formiato (bidentadas)	Estiramiento O–C–O asimétrico, v <sub>as</sub>	[26,33,34]
1655	formiato de metilo	Estiramiento C=O, ν	[26,33,34]
2825	metoxi	Fermi resonance of 2δs(CH <sub>3</sub> )	[26,33,34]
2847	molécula de metanol	Fermi resonance of 2δs(CH <sub>3</sub> )	[33]
2884	dioximetileno	Estiramiento CH <sub>2</sub> simétrico, v <sub>s</sub>	[34]
2923	dioximetileno	Estiramiento CH <sub>2</sub> asimétrico, v <sub>as</sub>	[34]
2931	metoxi	Estiramiento CH <sub>3</sub> simétrico, v <sub>s</sub>	[33,b,c,d]
2955	molécula de metanol	Estiramiento CH <sub>3</sub> simétrico, v <sub>s</sub>	[33]
2970	metoxi	Estiramiento CH <sub>3</sub> asimétrico, v <sub>as</sub>	[33]

En este capítulo se estudiará la transformación de metanol en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, sobre diferentes catalizadores con estructura de bronce de wolframio. Se estudiarán catalizadores ácidos, W-Ti-O, y catalizadores que contengan tanto centros ácidos como centros redox (W-V-O, W-V-Mo-O y W-V-Nb-O). En el caso de los catalizadores W-Ti-O se estudiará la influencia del contenido de Ti, del tiempo de contacto para un catalizador W-Ti-O seleccionado. Para explicar los resultados catalíticos obtenidos, se llevará a cabo un estudio de la adsorción de metanol en presencia y ausencia de oxígeno por espectroscopia infrarroja.

## **6.2. TRANSFORMACIÓN SELECTIVA DE METANOL EN CONDICIONES AEROBICA O ANAEROBICA**

### **6.2.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR**

En los capítulos 4 y 5, se observaron grandes diferencias entre los materiales h-WO<sub>3</sub> y W-Ti-O (los cuales muestran sólo propiedades ácidas) y materiales tales como W-V-O, W-V-Mo-O y W-V-Nb-O (que presentan tanto centros ácidos como centros redox). Con el fin de observar la variación de las propiedades catalíticas de estos materiales, en presencia de oxígeno (aeróbica) y en ausencia de oxígeno (anaeróbica), se han tomado unas condiciones de reacción similares para todos los catalizadores, de tal manera que la conversión inicial de metanol fuera en torno al 60-80 %. Las características de los catalizadores en este estudio se muestran en la [Tabla 6.2](#) (así como en las correspondientes tablas de los capítulos 4 y 5).

#### **6.2.1.1. Actividad catalítica para la transformación de metanol sobre bronce de W-O y W-Ti-O en condiciones anaeróbicas**

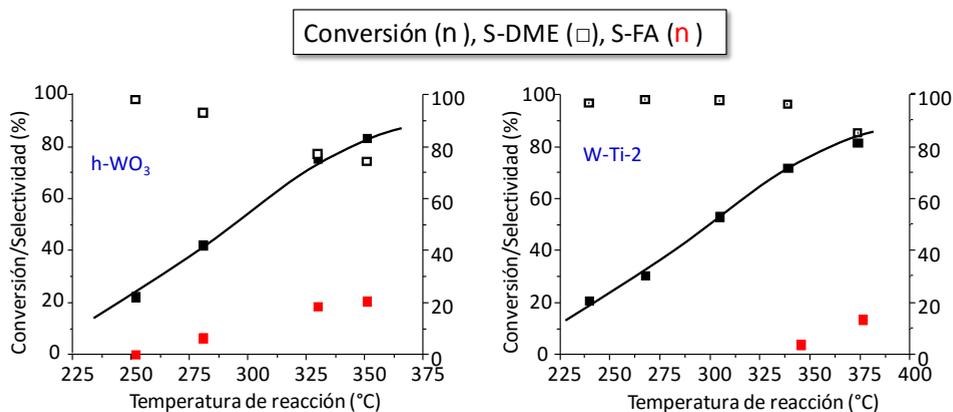
En el capítulo 4 se estudiaron las propiedades catalíticas de los materiales h-WO<sub>3</sub> y de la serie W-Ti-O (catalizadores W-Ti-2, W-Ti-3 y W-Ti-4) en condiciones aeróbicas. Con el fin de observar la variación de las propiedades catalíticas de estos materiales, en

ausencia de oxígeno (anaeróbica), se han tomado unas condiciones de reacción para cada catalizador de tal manera que la conversión inicial de metanol fuera aprox. del 60-80 %.

**Tabla 6.2.** Características de los bronce de wolframio.

Catalizador	Composición del gel de síntesis	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	
<b>h-WO<sub>3</sub></b>	WO <sub>x</sub>	27	Tabla 4.1
<b>W-Ti-2</b>	WTi <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub>	17	Tabla 4.1
<b>W-Ti-3</b>	WTi <sub>0.3</sub> O <sub>x</sub>	26	Tabla 4.1
<b>W-Ti-4</b>	WTi <sub>0.4</sub> O <sub>x</sub>	31	Tabla 4.1
<b>W-V-O</b>	WV <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub>	21	Tabla 4.1
<b>W-V-Mo-O</b>	WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.5</sub>	12	Tabla 5.1
<b>W-V-Nb-O</b>	WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.34</sub> O	60	Tabla 5.3

En la [Figura 6.1](#) se muestra la variación de la conversión de metanol y selectividad, a los productos mayoritarios de reacción para el catalizador h-WO<sub>3</sub> y W-Ti-2 (ver características de los catalizadores en la [Tabla 6.2](#)) en condiciones aerobias.



**Figura. 6.1.** Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con la temperatura de reacción para los catalizadores h-WO<sub>3</sub> y W-Ti-O. Condiciones de reacción como en [Fig. 4.7](#) y [4.8](#) en forma aerobia.

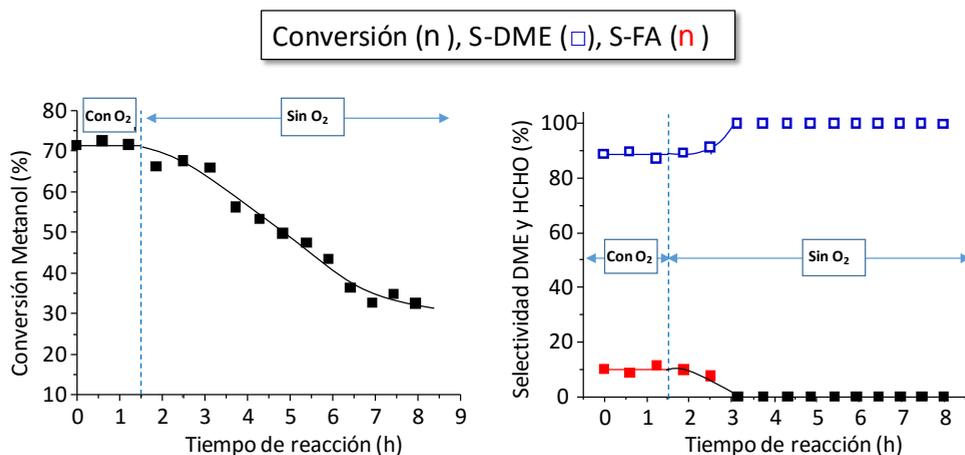
En los dos casos, tal como era previsible, la conversión de metanol aumenta con la temperatura de reacción. Además la selectividad a dimetiléter (DME) es del 100 % hasta temperaturas de 250 °C (para el catalizador h-WO<sub>3</sub>) y de 325 °C (para el catalizador

W-Ti-2). La formación de formaldehído (FA) se da solamente a altas temperaturas y con selectividades bajas.

Una vez realizado los experimentos de la Fig. 6.1, se llevó el reactor a la temperatura adecuada, y se midieron las propiedades catalíticas en condiciones aeróbicas durante un tiempo de entre 2-3 h. Una vez alcanzado el equilibrio, se eliminó el oxígeno de la alimentación y se modificó la presión parcial del diluyente para mantener el tiempo de contacto adecuado. A partir de ese momento se consideraron condiciones sin oxígeno. Debemos señalar que, en los primeros minutos de reacción se detectaron cantidades decrecientes de oxígeno en la alimentación, por lo que cabe pensar que los experimentos son en ausencia de oxígeno a partir de 30-45 minutos. Las condiciones generales de reacción, para el estudio en condiciones anaeróbicas, fueron las siguientes: 0.4 g de masa de catalizador y una corriente de alimentación para la etapa de oxidación de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2$  con una composición molar de 6/13/81 %, mientras que para la etapa de deshidratación (sin oxígeno), una corriente de alimentación de  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2$  con una composición de 6/94 %.

En la Figuras 6.2 se muestra la variación de la conversión de metanol (Figura 6.2-A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (Figura 6.2-B) para el catalizador  $\text{h-WO}_3$  con el tiempo de reacción. Inicialmente, se observa una conversión de metanol de, aproximadamente, 72 %, la cual no cambia durante todo el experimento en condiciones aeróbicas. Sin embargo, al eliminar el oxígeno de la alimentación se observa una caída paulatina de la conversión de metanol hasta alcanzar una conversión del 30 % a las 6,5 h del experimento sin oxígeno. Es decir, en condiciones anaeróbicas, el catalizador se desactiva.

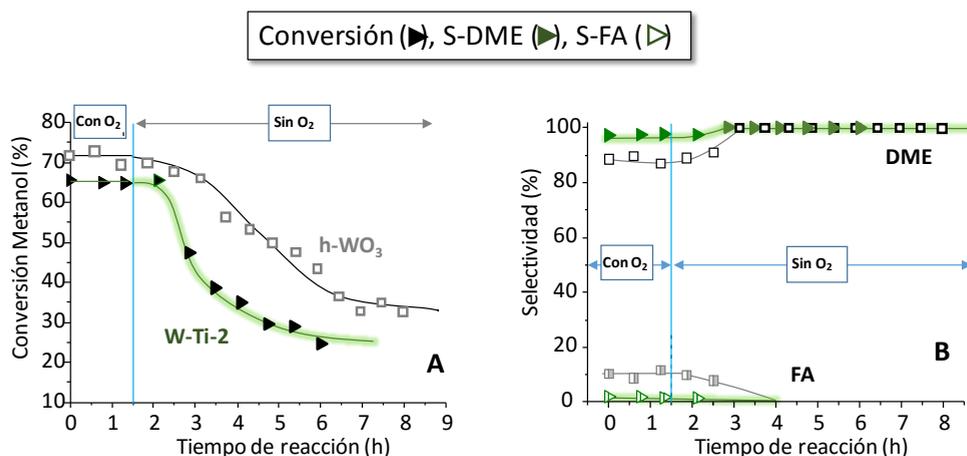
Por otra parte, también se observan cambios importantes en la selectividad a los productos mayoritarios de reacción. Así, mientras que en las condiciones aeróbicas se observan selectividades a DME y FA de 89 y 10 %, respectivamente, la formación de formaldehído desaparece tras 1,5 horas del experimento sin oxígeno, siendo, a partir de este momento, la selectividad a DME del 100 %. Estos resultados podrían indicar que la formación de FA depende de la presencia de oxígeno en la alimentación.



**Figura 6.2.** Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con el tiempo de reacción para el catalizador h-WO<sub>3</sub>. Condiciones de reacción: Etapa aerobia como en Fig. 6.1 y etapa anaerobia, T = 313 °C y W/F= 0.073 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>; Metanol/N<sub>2</sub> = 6/94 (% molar); Flujo total = 100 mL/min.

En las Figuras 6.3 se muestra la variación de la conversión de metanol (Figura 6.3-A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (Figura 6.3-B) para el catalizador con titanio W-Ti-2. Con fines comparativos se han incluido los resultados de la Fig. 6.2 (del catalizador sin titanio, h-WO<sub>3</sub>). En el caso del catalizador W-Ti-2, en las condiciones de reacción empleadas, se observa una conversión inicial de metanol del 65 %, la cual no cambia mientras se alimenta oxígeno. Sin embargo, al eliminar el oxígeno de la alimentación, se observa una caída de la conversión de metanol hasta alcanzar una conversión del 25 % a las 4,5 h del experimento. Es decir, al igual que con el catalizador h-WO<sub>3</sub>, el catalizador se desactiva en condiciones anaeróbicas. Sin embargo, aparentemente, la velocidad de desactivación es mayor cuando el titanio está presente.

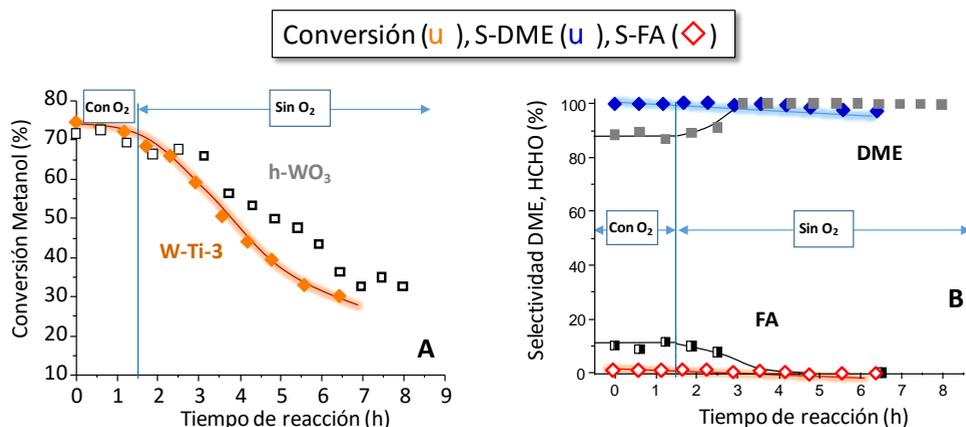
También se observan cambios importantes en la selectividad a los productos mayoritarios de reacción. Así, mientras que en las condiciones aeróbicas se observan selectividades a DME y FA de 95 y 5%, respectivamente, la formación de formaldehído desaparece tras 1,5 horas del experimento sin oxígeno, siendo, a partir de este momento, la selectividad a DME del 100 %. Como se observaba en la Fig. 6.1 la formación de formaldehído está menos favorecida en el caso del catalizador W-Ti que en el catalizador h-WO<sub>3</sub>.



**Figura. 6.3.** Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con el tiempo de reacción para el catalizador W-Ti-2. Con fines comparativos se han incluido los resultados para h-WO<sub>3</sub> de la Fig. 6.2. Condiciones de reacción para W-Ti-2: Etapa anaerobia, T = 311 °C y 0.073 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>.

En las Figuras 6.4 y 6.5 se muestra la variación de la conversión de metanol (Figuras 6.4-A y 6.5-A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (Figuras 6.4-B y 6.5-B) para los catalizadores W-Ti-3 y W-Ti-4, respectivamente. Con fines comparativos se han incluido los resultados del catalizador sin titanio, h-WO<sub>3</sub>. En el caso del catalizador W-Ti-3 (Fig. 6.4-A), en las condiciones de reacción empleadas, se observa una conversión inicial de metanol de, aproximadamente, el 75 %, la cual no cambia durante la 1,5 h del primer experimento. Sin embargo, al eliminar el oxígeno de la alimentación, se observa una caída de la conversión de metanol hasta alcanzar una conversión del 30 % a las 4,5 h del experimento sin oxígeno. Es decir, el catalizador se desactiva en condiciones anaeróbicas, con una velocidad de desactivación ligeramente mayor que la observada para h-WO<sub>3</sub>.

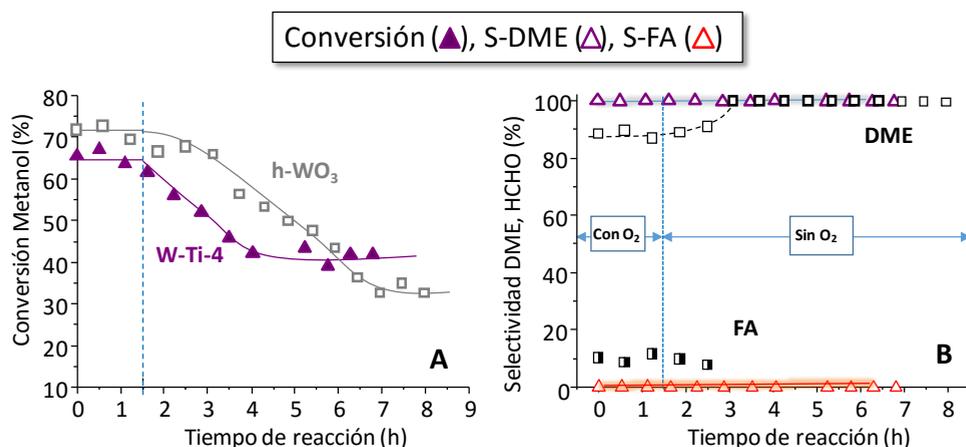
Respecto a la selectividad, apenas se ha observado la formación de formaldehído sobre el catalizador W-Ti-3, por lo que en todo el experimento la selectividad a DME fue superior al 98 % (Fig. 6.4).



**Figura 6.4.** Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con el tiempo de reacción para el catalizador W-Ti-3. Con fines comparativos se han incluido los resultados para h-WO<sub>3</sub> de la Fig. 6.2. Condiciones de reacción para W-Ti-3: Etapa anaerobia, T = 311 °C y 0.073 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>.

En el caso del catalizador W-Ti-4 (Fig. 6.5-A), en las condiciones de reacción aeróbicas, se observa un comportamiento similar al de los otros catalizadores con titanio, observándose al dejar de alimentar oxígeno una pérdida de actividad catalítica. Sin embargo en este catalizador con más titanio, se alcanza una conversión de metanol del 40 %, la cual se mantiene estable durante las siguientes 3 horas. Es decir, con el mayor contenido de titanio se observa la menor desactivación.

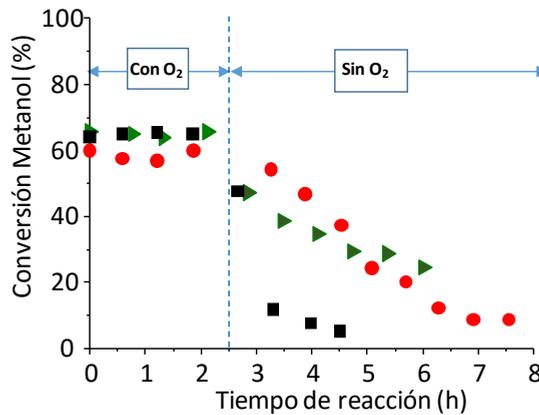
Por tanto, podemos concluir que, en el caso de los catalizadores h-WO<sub>3</sub> y los materiales de la serie W-Ti-O, la eliminación del oxígeno de la alimentación favorece una pérdida parcial (no completa) de la actividad catalítica. Esta desactivación parece mayor en el catalizador con menor contenido de titanio (muestra W-Ti-2), mientras que el catalizador con mayor contenido de titanio (W-Ti-4) muestra mayor conversión residual de metanol. Respecto a la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, la eliminación del oxígeno de la alimentación favorece la desaparición del poco (o inexistente) formaldehído que se observa en condiciones aerobias.



**Figura. 6.5.** Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con el tiempo de reacción para el catalizador W-Ti-4. Con fines comparativos se han incluido los resultados para h-WO<sub>3</sub> de la Fig. 6.2. Condiciones de reacción para W-Ti-4: Etapa anaerobia, T = 283 °C y 0.073 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>.

Se ha propuesto que la formación de formaldehído se forma por la reacción oxidativa de metanol y/o la degradación oxidativa de dimetiléter. En ambos casos, se necesitaría la presencia de un centro oxidante. A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la presencia de W<sup>5+</sup>, el cual está estabilizado en el bronce h-WO<sub>3</sub>, sería el responsable de la reacción consecutiva. Además, a medida que se aumenta el contenido de titanio en el catalizador, se disminuye la concentración de W<sup>5+</sup> y se aumenta la de Ti<sup>4+</sup>, el cual debería ser activo para esta reacción, lo que podría ser el causante de la menor desactivación en el catalizador con más titanio.

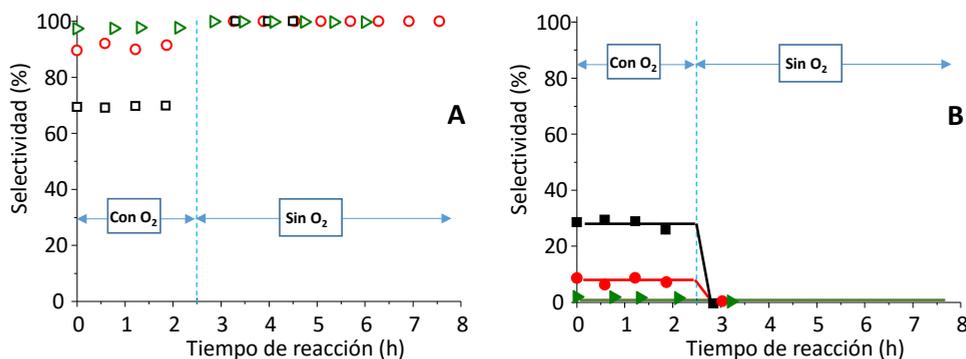
Dado que también puede haber un efecto de la temperatura de reacción, se han llevado a cabo experimentos con diferentes tiempos de contacto (y diferentes temperaturas de reacción para un mismo catalizador, en este caso el catalizador W-Ti-2). Los resultados catalíticos se muestran en la Figura 6.6 (variación de la conversión de metanol con el tiempo de reacción) y Figura 6.7 (variación de la selectividad a DME y FA con el tiempo de reacción).



**Figura. 6.6.** Variación de la conversión de metanol con el tiempo de reacción para el catalizador W-Ti-2. Los experimentos se han llevado a cabo a diferentes tiempos de contacto y diferentes temperaturas de reacción, para alcanzar conversiones iniciales similares: (■ 383 °C); (● 339 °C); y (▲ 311 °C). W/F, en  $\text{g}_{\text{cat}} \text{min mL}^{-1}$ : 0.018, 0.037, 0.073, respectivamente.

En todos los casos se observa la desactivación del catalizador. Sin embargo, dado que la temperatura y el tiempo de contacto se modificaron, es difícil extraer alguna conclusión sobre la velocidad de desactivación.

Sin embargo, sí que son interesantes los resultados de la variación de la selectividad a los productos de reacción con el tiempo de reacción (Fig. 6.7). Así, en los experimentos con oxígeno se observa que la relación de la selectividad a DME y FA disminuye a medida que aumenta la temperatura de reacción, con valores de 70 y 30 %, respectivamente (a una temperatura de 385 °C); 90 y 10 respectivamente (a una temperatura de 341 °C); 98 y 2 %, respectivamente (a una temperatura de 312 °C). Es decir, la reacción de oxidación se produce sólo a altas temperaturas de reacción, independientemente de la conversión de metanol estudiada.



**Figura. 6.7.** Variación de la selectividad a DME (A) y formaldehído (B) con el tiempo de reacción para el catalizador W-Ti-2. Condiciones de reacción como en Fig. 6.6.

Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, la formación de formaldehído desaparece y sólo se observa la formación de DME. Por tanto, estos resultados parecen confirmar una cierta reacción de oxidación a altas temperaturas relacionado con la presencia de especies  $W^{5+}$ .

Es importante señalar que, en ninguno de los catalizadores W-Ti-O estudiados se observó cambios en los DRX después de la reacción (con o sin oxígeno), mientras que en el caso del bronce h- $WO_3$ , se observa la aparición, minoritaria, de  $WO_3$  monoclínico. Por tanto, en el caso de estos bronce se puede descartar transferencia de especies oxígeno desde el interior de la partícula hasta la superficie del catalizador, dado que no se observa ningún proceso de reducción de la fase cristalina.

### 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

En el capítulo 4 se estudiaron las propiedades catalíticas de los materiales W-V-O, mientras que en el capítulo 5 se estudiaron los materiales W-V-Mo y W-V-Nb. En todos ellos se ha visto que estos materiales son bifuncionales, mostrando la formación de DME y FA, los cuales se formaron sobre centros ácidos y centros redox. Con el fin de observar la variación de las propiedades catalíticas de estos materiales en ausencia de oxígeno (anaeróbica), se han tomado unas condiciones de reacción para cada catalizador de tal

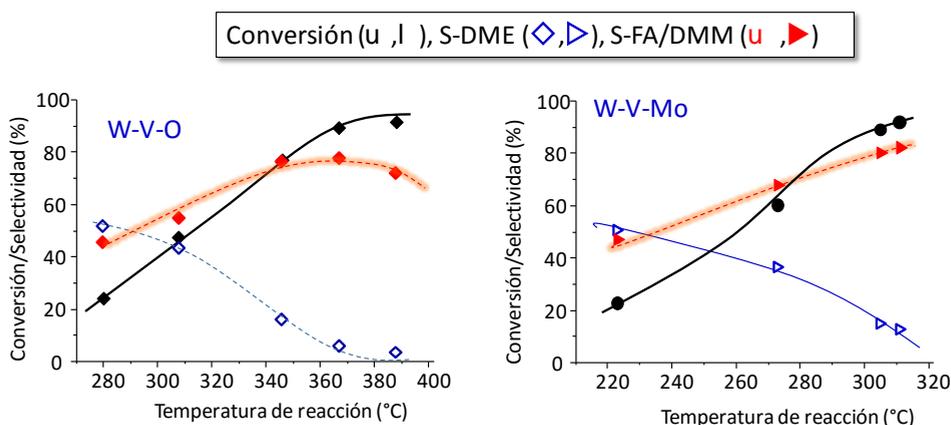
manera que la conversión inicial de metanol fuera en torno al 60-80 %. En la [Figura 6.8](#) se muestra, comparativamente, la variación de la conversión y selectividad a los productos mayoritarios de reacción para el catalizador W-V-O y W-V-Mo (ver características de los catalizadores en la [Tabla 6.2](#)).

En ambos casos, la conversión de metanol aumenta con la temperatura de reacción. Por otro lado, se ha comparado la selectividad a productos de catálisis ácida dimetiléter (DME), con productos de reacción redox (formaldehído y dimetoximetano (FA+DMM)). Recordar que el dimetoximetano solo se observa a muy bajas temperaturas por lo que a temperaturas por encima de 280 °C el producto mayoritario de reacción redox es FA.

En el caso de la reacción aeróbica sobre el catalizador W-V-O, a bajas temperaturas, la selectividad a DME y FA+DMM es del 55 y 45 %, respectivamente. Mientras, en el caso del catalizador W-V-Mo a bajas temperaturas, la selectividad a DME y FA+DMM es del 51 y 49 %, respectivamente. En los dos casos, la selectividad a dimetiléter (DME) disminuye y la selectividad a FA (DMM no se observa a altas temperaturas) aumenta cuando aumenta la temperatura de reacción.

También se observan pequeñas diferencias en la selectividad a FA en ambos catalizadores. Así, en el caso del catalizador W-V-O, la selectividad a FA alcanza un máximo de aproximadamente 75 %, y luego disminuye (con la formación de óxidos de carbono). Mientras, en el caso del catalizador W-V-Mo, la selectividad aumenta con la temperatura (siendo el máximo observado para un 81 %, con una menor formación de óxidos de carbono).

De acuerdo con estos resultados, y para conseguir conversiones de metanol comparables para el estudio del proceso en condiciones aeróbicas/anaeróbicas, se han tomado como referencia una temperatura de reacción de 350 °C (para W-V-O) y de 317 °C (para el catalizador W-V-Mo-O).



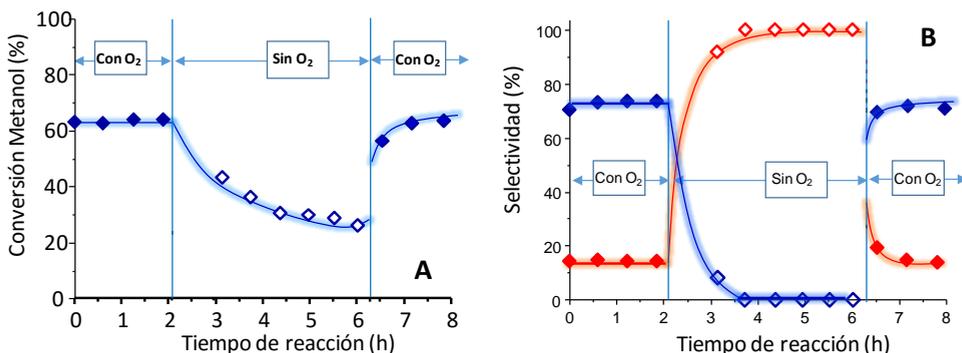
**Figura. 6.8.** Variación de la conversión de metanol y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, dimetiléter (DME) y formaldehído+dimetoximetano (FA+DMM) con la temperatura de reacción para los catalizadores W-V-O y W-V-Mo-O. Condiciones de reacción: como en Fig. 4.16 y 4.18 en forma aerobia para el caso del W-V-O y como en Fig. 5.4 y 5.5 para el caso del W-V-Mo-O.

Por tanto, en cada caso, y una vez realizado cada experimento de la Fig. 6.8, se llevó el reactor a la temperatura adecuada (para alcanzar una conversión en torno al 60-80 %), y se midieron las propiedades catalíticas en condiciones aeróbicas durante un tiempo de entre 3-4 h. Una vez alcanzado el equilibrio, se eliminó el oxígeno de la alimentación y se modificó la presión parcial del diluyente para mantener el tiempo de contacto adecuado. A partir de ese momento se consideraron condiciones sin oxígeno. Como se ha comentado anteriormente, debemos señalar que, en los primeros minutos de reacción se detectaron cantidades decrecientes de oxígeno en la alimentación, por lo que cabe pensar que los experimentos en ausencia de oxígeno tienen lugar a partir de 30-45 minutos.

En la Figuras 6.9 se muestra la variación de la conversión de metanol (Figura 6.9-A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (Figura 6.9-B) con el tiempo para el catalizador W-V-O. Inicialmente, se observa una conversión de metanol de, aproximadamente, 64 %, la cual no cambia durante el tiempo del primer experimento en condiciones aeróbicas (2 h).

Sin embargo, al eliminar el oxígeno de la alimentación, se observa una caída paulatina de la conversión de metanol hasta alcanzar una conversión de,

aproximadamente, 25 % (4,5 h después de dejar de alimentar oxígeno). Posteriormente, se volvió a alimentar oxígeno, y la conversión recuperó prácticamente el valor de conversión observado al inicio del experimento. Es decir, en condiciones anaeróbicas, el catalizador se desactiva. Sin embargo, el catalizador recupera su actividad una vez se vuelve a alimentar oxígeno en el reactor.



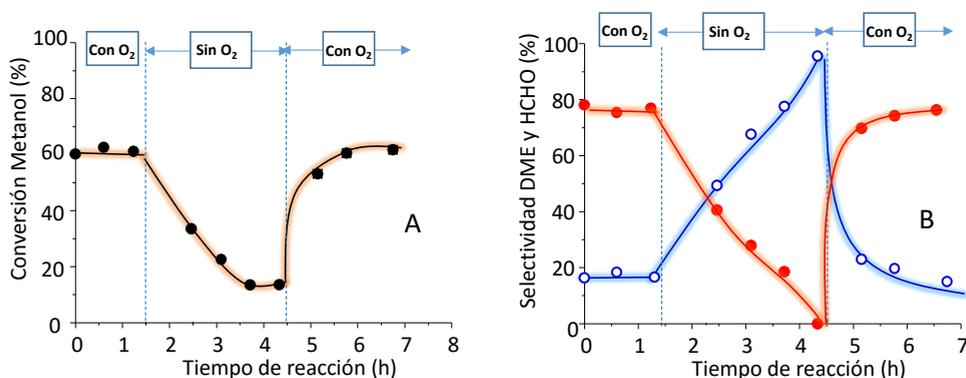
**Figura. 6.9.** Variación de la conversión de metanol (A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, DME y FA (B), con el tiempo de reacción para el catalizador W-V-O. Símbolos: Fig. 6.9-A (◆, ◇) Conversión, Fig. 6.9-B (◆, ◇) FA y (◆, ◇) DME. Condiciones de reacción para W-V-O: Etapa anaerobia,  $T = 339\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0.018\text{ g}_{\text{cat}}\text{ min mL}^{-1}$ .

Por otra parte, también se observan cambios significativos en la selectividad a los productos mayoritarios de reacción. Así, en las condiciones aeróbicas, se observan selectividades a DME y FA de 19 y 71 %, respectivamente. Sin embargo, en condiciones anaeróbicas, la formación de formaldehído desaparece tras una hora de experimento siendo, a partir de este momento, la selectividad a DME del 100 %. Estos resultados sugieren, otra vez, que la formación de FA depende fuertemente de la presencia de oxígeno en la alimentación. O, si consideramos que el formaldehído se forma mediante un mecanismo redox, en ausencia de oxígeno, los centros activos para la reacción (átomos de vanadio) se reducen, anulándose su efectividad.

Debemos señalar que, los estudios de DRX del catalizador después del estudio catalítico sin oxígeno o del catalizador después de un ciclo aeróbico- anaeróbico- aeróbico no mostraron cambio alguno en la estructura cristalina, por lo que, aparentemente, no se produce ningún proceso de reducción irreversible del bronce de wolframio.

En las Figuras 6.10 se muestra la variación de la conversión de metanol (Figura 6.10-A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (Figura 6.10-B) con el tiempo para el catalizador W-V-Mo-O. Como ocurría con los otros catalizadores la conversión de metanol se mantiene constante (60 %) en condiciones aerobias. Sin embargo, al eliminar el oxígeno de la alimentación, se observa una caída paulatina de la conversión de metanol hasta alcanzar una conversión de, aproximadamente, 10 % (a las 3,5 h del experimento sin oxígeno). Posteriormente, se volvió a alimentar oxígeno y la conversión recuperó el valor de conversión obtenido al inicio del experimento. Es decir, en condiciones anaeróbicas, el catalizador se desactiva pero recupera su actividad una vez se restablece la presencia de oxígeno en el reactor.

Por otra parte, y tal y como se observó con el catalizador W-V-O, también se han observado cambios importantes en la selectividad a los productos mayoritarios de reacción. Así, en las condiciones aeróbicas, se observan selectividades estables a DME y FA del 17 y 79 %, respectivamente (Fig. 6.10-B). En condiciones anaeróbicas, la formación de formaldehído desaparece tras 3 h de experimento (en ese momento sólo se observó la formación de DME).

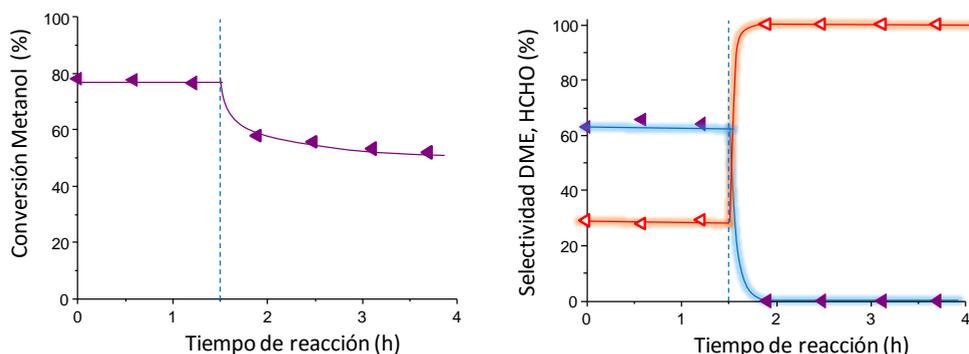


**Figura. 6.10.** Variación de la conversión de metanol (A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, DME y FA+DMM (B), con el tiempo de reacción para el catalizador W-V-Mo-O. Símbolos: Fig. 6.10-A (●) Conversión, Fig. 6.10-B (●) FA y (○) DME. Condiciones de reacción para W-V-Mo-O: Etapa anaerobia, T = 310 °C y 0.018 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>.

Indicar que el tiempo transcurrido para observar sólo DME fue muy superior al observado para el catalizador W-V-O (Fig. 6-9-B). Sin embargo, si tenemos en cuenta que la cantidad de centros redox en el sistema W-V-Mo-O (con una relación atómica  $(V+Mo)/(W+V+Mo)$  de 0.6), es superior al del catalizador W-V-O (con una relación atómica  $V/(W+V)$  de 0.2), podría justificar que el consumo de todo el oxígeno de la superficie sea más lento en el caso del catalizador W-V-Mo-O.

Por otra parte, y tal y como se observó con el catalizador W-V-O, el catalizador se regenera completamente (en actividad y selectividad) cuando se vuelve a alimentar oxígeno.

A continuación se estudió el catalizador W-V-Nb-O puesto que presenta características diferentes a los catalizadores previamente estudiados. Así, los catalizadores Mo-V-Nb-O tiene centros superficiales redox, a diferencia de los catalizadores W-Ti-O, y presentan una concentración mayor de centros ácidos con una fortaleza de centros ácidos superior a los catalizadores W-V-O y W-V-Mo-O. En las Figuras 6.11 se muestra la variación de la conversión de metanol (Figura 6.11-A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (Figura 6.11-B) con el tiempo para el catalizador W-V-Nb-O. En general se observa un comportamiento similar al del catalizador W-V-O (Fig. 6.9). La conversión inicial de metanol, 80 %, no cambia durante el tiempo del primer experimento en condiciones aeróbicas y al eliminar el oxígeno de la alimentación, se observa una ligera caída, hasta aproximadamente el 50 % tras 3 h de experimento sin oxígeno.



**Figura. 6.11.** Variación de la conversión de metanol (A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, DME y FA+DMM (B), con el tiempo de reacción para el catalizador W-V-Nb-O. Símbolos: Fig. 6.11-A (◀) Conversión, Fig. 6.11-B (◀) FA y (◀) DME. Condiciones de reacción para W-V-Nb-O: Etapa anaerobia, T = 303 °C y 0.018 g<sub>cat</sub> min mL<sup>-1</sup>.

Respecto a la selectividad a productos de reacción, también se ha observado la desaparición de formaldehído al quitar el oxígeno de la alimentación (Fig. 6.11-B). Sin embargo en este caso la desactivación de la reacción redox ha sido muy rápida. Esto puede deberse a que la relación atómica V/(W+V+Nb) es baja (0.15) y, consecuentemente, la concentración de centros redox también es baja. Así, en los catalizadores W-V-Nb-O el consumo de las especies oxígeno activas para la formación de formaldehído es más rápido que en el caso de los otros catalizadores con características redox.

## 6.2.2. ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA ADSORCIÓN DE METANOL SOBRE BRONCES DE WOLFRAMIO

Como se ha indicado en la introducción, el estudio de la adsorción de moléculas sonda por espectroscopia infrarroja FTIR es un método bien establecido para extraer información sobre la superficie de un sólido. La adsorción se puede dar en centros catiónicos ácidos Lewis que interaccionan con moléculas dadoras de electrones como agua o amoníaco, mientras que la presencia de aniones óxidos exhibe un carácter básico aceptando protones después de la disociación del adsorbato. Además, la presencia de centros redox capaces de oxidar/reducir al adsorbato se ven reflejados en un cambio en el adsorbato. Por ejemplo, cuando la molécula sonda es una molécula orgánica como

metanol puede producirse una transferencia de oxígeno oxidando la molécula a su correspondiente aldehído o ácido, en nuestro caso, será formaldehído.

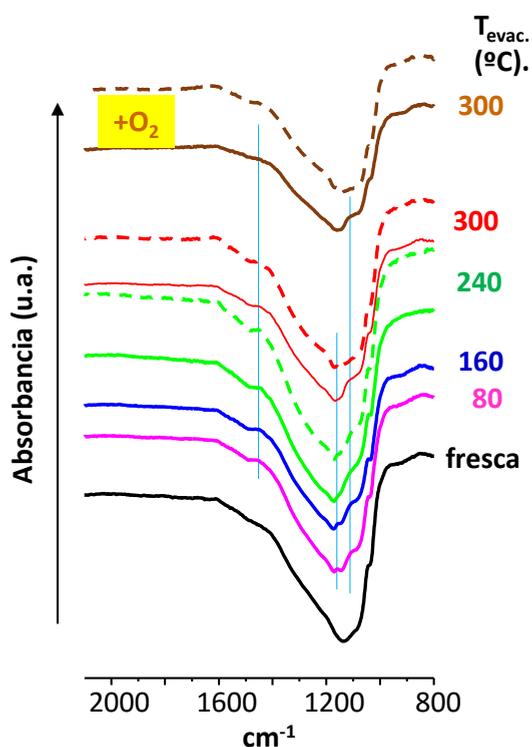
Con el fin de estudiar la naturaleza de los centros activos localizados en la superficie de los catalizadores, se ha llevado a cabo un estudio de la adsorción de metanol en la superficie del catalizador, empleando para ello la espectroscopia FTIR, dado que es conocido que la adsorción de metanol a temperatura ambiente en los óxidos mixtos puede ser molecular (adsorción física) o disociativa, y que la adsorción disociativa de metanol implica la presencia de pares ácido/base Lewis en la superficie del óxido metálico, con la formación de grupos metal-metoxi (M-OCH<sub>3</sub>) y grupos hidroxilo (OH) en la superficie. Además, se ha demostrado que el modo  $\nu(\text{O-C})$  de los grupos metoxi (-OCH<sub>3</sub>) en la superficie depende de las características del centro de adsorción catiónico [47]. Así, se puede obtener información importante de la frecuencia de vibración  $\nu(\text{OC})$  de dichas especies adsorbidas. Por otro lado, las especies metoxi en la superficie pueden ser susceptibles de oxidaciones adicionales con la producción de productos oxigenados (formaldehído y formiato de metilo), y esto nos puede dar una mayor información del entorno de los centros activos.

#### 6.2.2.1. Procedimiento FTIR con adsorción de metanol

El espectro IR de la adsorción de metanol sobre el catalizador, se ha realizado a temperatura ambiente en un espectrómetro *Nexus 8700 FTIR*, empleando un detector DTGS y una resolución de adquisición de 4 cm<sup>-1</sup>. Antes de la adsorción de metanol (o metanol/oxígeno), las muestras (una pastilla autoconsistente) se activan a 150 °C a vacío (1x10<sup>-4</sup> mbar) durante 2 horas. Posteriormente, el metanol se adsorbe a temperatura ambiente incrementando progresivamente la presión (1-6 mbar). Finalmente, en los experimentos llevados a cabo sólo con metanol se incorporó oxígeno para estudiar si había algún efecto en la naturaleza de especies adsorbidas y/o productos.

### 6.2.2.2. Estudio por IR de la adsorción de metanol

En las Figuras 6.12-6.13 se muestran los espectros IR, en la región de 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$ , de adsorción de metanol sobre el catalizador W-Ti-O (Fig. 6.12), W-V-O (Fig. 6.13-A) y W-V-Mo-O (Fig. 6.13-B), respectivamente tras sucesiva evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C. Con fines comparativos se incluye el espectro de la muestra antes de la adsorción de metanol. Por otra parte se han incluido también los espectros IR de las muestras tratadas a 300 °C tras incorporación de oxígeno a dicha temperatura.



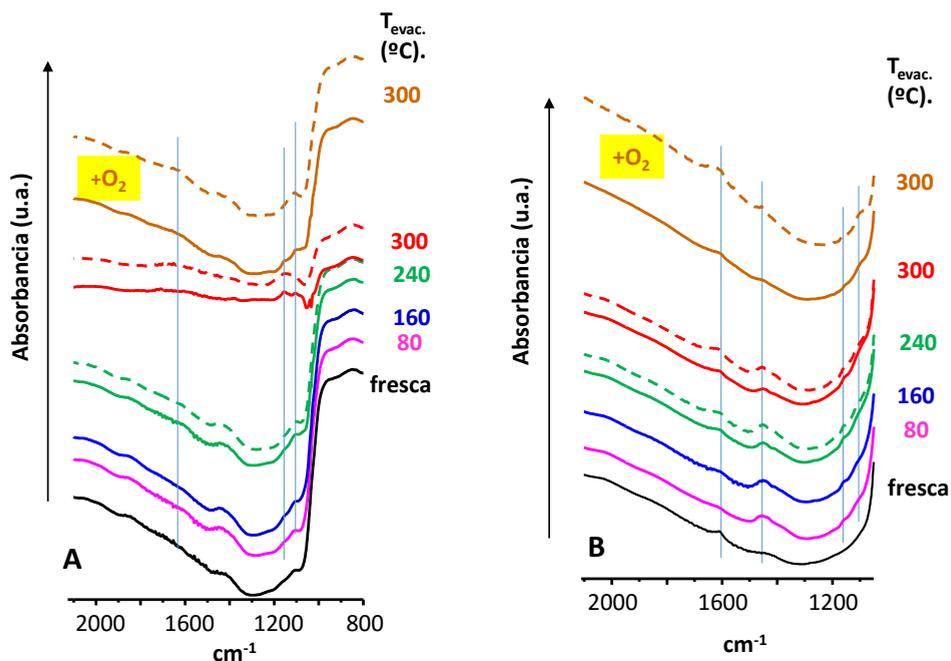
**Figura 6.12.** Espectro FTIR de la adsorción de metanol a 25 °C, y tras evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C, para el catalizador W-Ti-O. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca), y tras la incorporación de oxígeno (a 300 °C). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.

Las bandas IR a alta frecuencia (máximos a 1148 y 1078  $\text{cm}^{-1}$ ) se pueden asignar a la frecuencia de vibración del enlace O-C de las especies metal-metoxi. Sin embargo, no se observan bandas IR a baja frecuencia a 1058, 1034 y 1014  $\text{cm}^{-1}$ , que están relacionadas con especies débilmente adsorbidas de metanol. Por otro lado, se observan también

bandas IR a 1453 y 1361  $\text{cm}^{-1}$  debido al modo de vibración simétrica y asimétrica  $\delta(\text{CH}_3)$  de las especies de metanol adsorbidas.

Por tanto, en todos los casos, se observa la disociación de metanol con la formación de las especies metal-metoxi, pero no las bandas relacionadas con el metanol fisisorbido. Es interesante que la intensidad de esas bandas no varía con la temperatura de trabajo. Es más, no cambia cuando se incorpora oxígeno en la celda al final del experimento (y en los espectros de la muestra enfriada). Estos resultados sugieren la existencia de una fuerte coordinación del metanol sobre los centros activos, impidiendo la activación del oxígeno molecular.

Un caso similar se observa tanto para el catalizador W-V-O (Fig. 6.13 A) como para el catalizador W-V-Mo-O (Fig. 6.13 B).



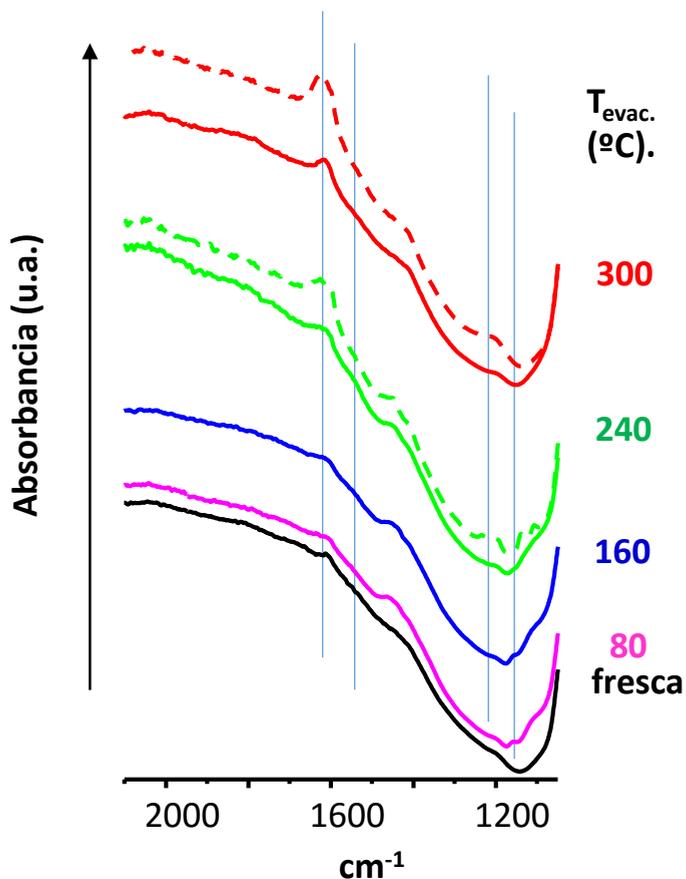
**Figura 6.13.** Espectro FTIR de la adsorción de metanol a 25 °C, y tras evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C, para los catalizadores W-V-O (A) y W-V-Mo-O (B). Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca), y tras la incorporación de oxígeno (a 300 °C). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.

Estos resultados sugieren que no está ocurriendo el fenómeno de adsorción-desorción durante el experimento. Datos previos con catalizadores basados en bronce de molibdeno [35], sugerían que la superficie del catalizador podría pasivarse en condiciones reductoras (similares a las que podríamos tener en nuestro caso cuando la evacuación se produce con una bomba turbo-molecular a alta temperatura). En otras palabras, podemos considerar este tipo de materiales como un catalizador soportado: i) la partícula (bulk) actúa como soporte, no implicándose en la reacción; ii) la superficie actúa independientemente del resto de la partícula.

Por tanto, se llevaron a cabo los mismos experimentos pero adsorbiendo una mezcla de metanol/oxígeno (1/2). En las Figuras 6.14 y 6.15 se muestran los espectros IR, en la región de 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$ , de la adsorción de metanol sobre el catalizador W-Ti-O (Fig. 6.14), W-V-O (Fig. 6.15-A) y W-V-Mo-O (Fig. 6.15-B), respectivamente, tras sucesiva evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C. Con fines comparativos se incluye el espectro de la muestra antes de la adsorción de metanol.

En el caso del experimento con una mezcla metanol/oxígeno sobre el catalizador W-Ti-O, se observa inicialmente la presencia de bandas IR a 1148 y 1078  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con el enlace O-C de las especies metal-metoxi, y a 1453 y 1361  $\text{cm}^{-1}$  debido al modo de vibración simétrica y asimétrica  $\delta(\text{CH}_3)$  de las especies de metanol adsorbidas (Fig. 6.14). Es decir, se observan tanto la adsorción disociativa de metanol, como la formación de especies metal-metoxi. Al aumentar la temperatura de trabajo a 240 °C se observa claramente la aparición de una nueva banda a, aproximadamente, 1610  $\text{cm}^{-1}$ , que desorbe fácilmente a la fase gaseosa (tal y como se observa en los espectros del catalizador enfriado). Esta banda se corresponde con la presencia de dimetiléter [27].

Sin embargo, no se observan bandas adicionales a 1745, 1767 y 170  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al formaldehído posiblemente a causa de la no existencia de centros redox en los catalizadores con titanio. Dado que la temperatura de trabajo es inferior a las temperaturas en las que podría comenzar a darse la oxidación de metanol (superiores a 350 °C), no es extraño que no se vea dicho proceso.



**Figura 6.14.** Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a 25 °C, y tras evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C, para el catalizador W-Ti-O. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.

Un aspecto a destacar es que no aparecen bandas características de la formación de coque (las cuales son bandas de intensidad alta) ni bandas asociadas con la presencia de compuestos orgánicos pesados. Por tanto, el posible efecto de desactivación parcial del catalizador debe estar más relacionado con la modificación de la superficie de los catalizadores (posiblemente por la disminución del estado de oxidación del catalizador), durante la reacción anaeróbica.

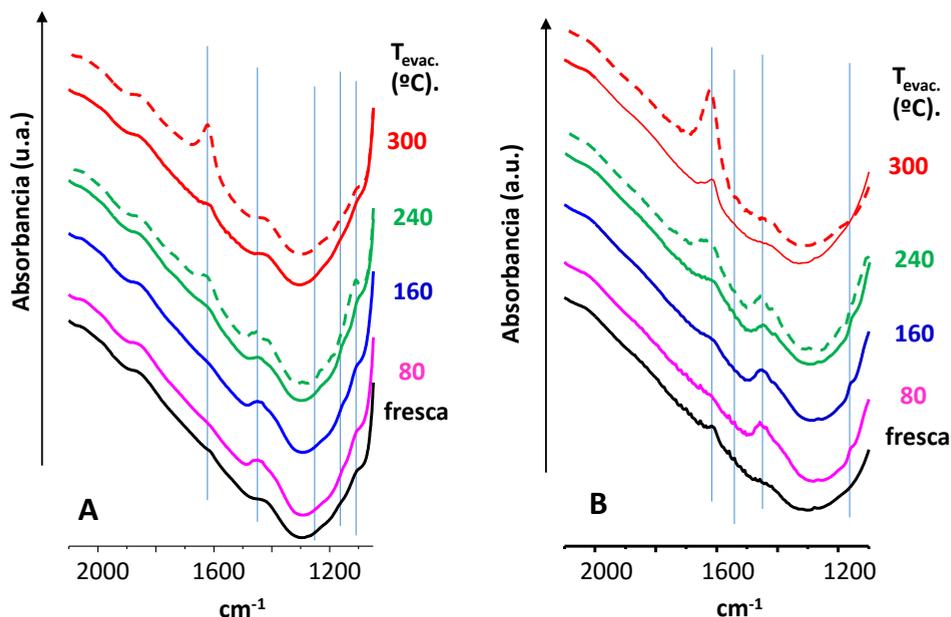
En el caso del experimento con una mezcla metanol/oxígeno con los catalizadores W-V-O (Fig. 6.15-A) y W-V-Mo-O (Fig. 6.15-B), se observa inicialmente la presencia de

bandas IR a 1148 y 1078  $\text{cm}^{-1}$  (relacionadas con el enlace O-C de las especies metal-metoxi), y a 1453 y 1361  $\text{cm}^{-1}$  (relacionadas con los modos de vibración simétrica y asimétrica  $\delta(\text{CH}_3)$  de las especies de metanol adsorbidas). Por tanto, en este caso, también se observa la adsorción disociativa de metanol y la formación de especies metal-metoxi en la superficie del catalizador.

Al aumentar la temperatura de trabajo a 240 °C, y tal y como indicamos en el caso del catalizador W-Ti-O (Fig. 6.14), se observa claramente la aparición de una nueva banda a, aproximadamente, 1610  $\text{cm}^{-1}$ , la cual desorbe fácilmente a la fase gaseosa (tal y como se observa en los espectros del catalizador enfriado), y que está relacionada con la presencia de dimetiléter adsorbido sobre el catalizador [27].

Tampoco se apreciaron bandas asociadas con el formaldehído, probablemente debido a la baja presión parcial de oxígeno [30]. Tampoco se han observado bandas adicionales a 1564, 1607 y 1355  $\text{cm}^{-1}$  debido a las especies formiato y a 1710 (y 1774  $\text{cm}^{-1}$ ) debido al formiato de metilo, revelando que la reactividad de las especies metoxi es baja. Esto probablemente ocurre porque la presión parcial de oxígeno empleada no es lo suficientemente alta como para mantener una concentración de especies oxígeno en superficie necesarias para las reacciones de oxidación parcial. En este caso tampoco se observan bandas características de la formación de coque o de compuestos orgánicos pesados.

Por tanto, parece claro que, en el caso de la reacción de oxidación parcial (o de deshidrogenación oxidativa), es necesaria la presencia de oxígeno, en concentración suficiente como para mantener los centros redox parcialmente oxidados. Es por esto por lo que, en todos los casos, la desactivación de los catalizadores se produce, inicialmente, por la pérdida de actividad de los centros redox (desaparición del formaldehído como producto de reacción), manteniéndose sólo la efectividad del catalizador para llevar a cabo las reacciones ácidas.



**Figura 6.15.** Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a 25 °C, y tras evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C, para los catalizadores W-V-O (A) y W-V-Mo-O (B). Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.

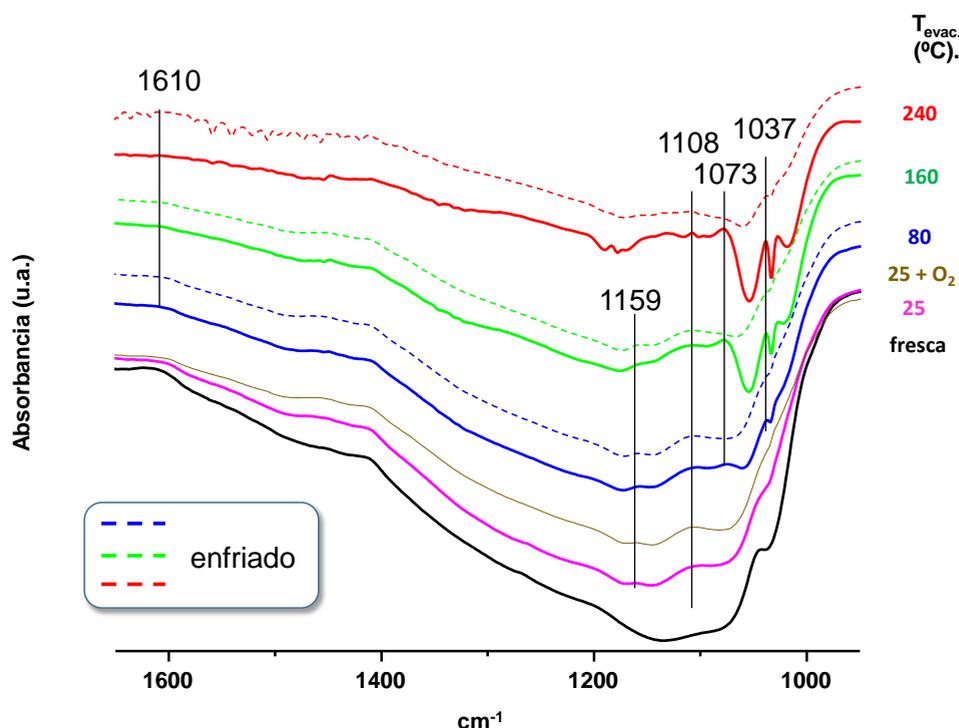
### 6.2.2.3. Estudio por IR de la adsorción de metanol en exceso de oxígeno

En las Figuras 6.16 a 6.18 se muestran los espectros IR, en la región de 2000-1000 cm<sup>-1</sup>, de adsorción de metanol (en presencia de oxígeno; con una relación MeOH/O<sub>2</sub> = 1/4) sobre el catalizador W-Ti-O (Fig. 6.16), W-V-O (Fig. 6.17) y W-V-Mo-O (Fig. 6.18), respectivamente tras sucesiva evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C. Con fines comparativos se incluye el espectro de la muestra antes de la adsorción de metanol.

Por otra parte se han incluido también los espectros observados en fase gaseosa (espectros con líneas discontinuas), como consecuencia de la desorción de los productos de reacción a la fase gaseosa.

En el caso del catalizador W-Ti-2 (Fig. 6.16), se observa la presencia de grupos metoxi (banda a 1108 cm<sup>-1</sup>, que se mantienen con la temperatura de tratamiento) y DME adsorbido (bandas a 1073 y 1037 cm<sup>-1</sup>). Por otra parte, el DME interacciona débilmente

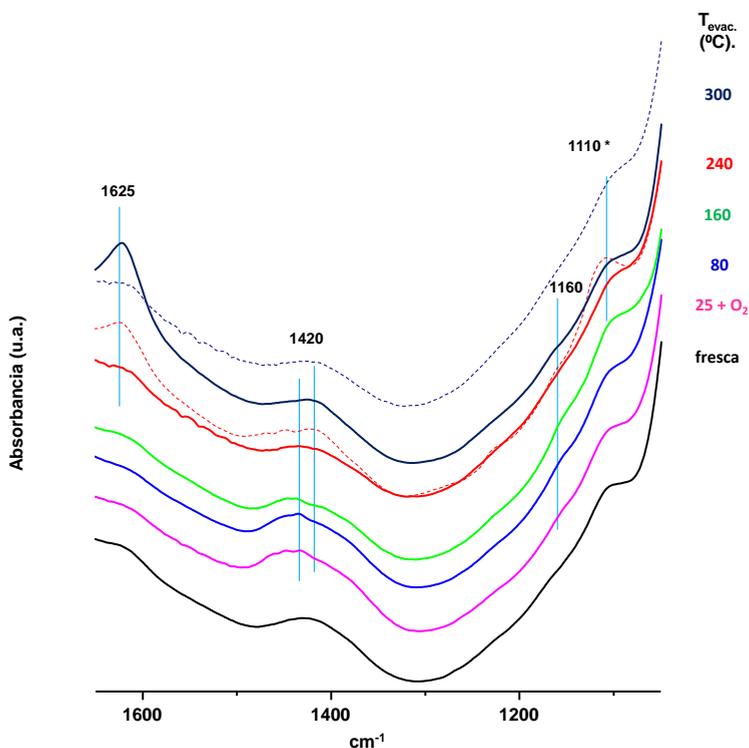
con el catalizador ya que al enfriar el pellet el DME se desorbe rápidamente. Este hecho se debe probablemente a que la presencia del agua (que se forma durante la reacción (ya que se observa una pequeña banda a  $1610\text{ cm}^{-1}$ ) desplaza al DME de la superficie del catalizador.



**Figura 6.16.** Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y tras evacuación a 25, 80, 160 y  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para el catalizador W-Ti-2. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.

En fase gaseosa, no se observa la presencia de productos de reacción para una temperatura de tratamiento de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, con el tratamiento a  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se observa la formación de DME y  $\text{CO}_2$  y, en menor medida, de formaldehído. Estos resultados sugieren que en condiciones oxidantes, la presencia minoritaria de especies  $\text{W}^{5+}$  podría favorecer la formación de formaldehído (minoritaria), hecho que, por otra parte se observa en los experimentos aeróbicos, aunque a mayor temperatura de reacción.

En el caso del catalizador W-V-2 (Fig. 6.17), se observa claramente la presencia de grupos metoxi adsorbidos en la superficie del catalizador (banda a  $1108\text{ cm}^{-1}$ ). No se observan grandes diferencias a temperaturas entre 25 y  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, para una temperatura de tratamiento de  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se observa la presencia de bandas a  $1625\text{ cm}^{-1}$  (formación de  $\text{H}_2\text{O}$ , probablemente de la reacción de oxidación), a  $1420\text{ cm}^{-1}$  (que debe de estar relacionada con la presencia de grupos  $-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_3$  en la superficie del catalizador) y una banda a  $1110\text{ cm}^{-1}$  (sugiriendo la presencia minoritaria de DME, en los centros ácidos del catalizador).

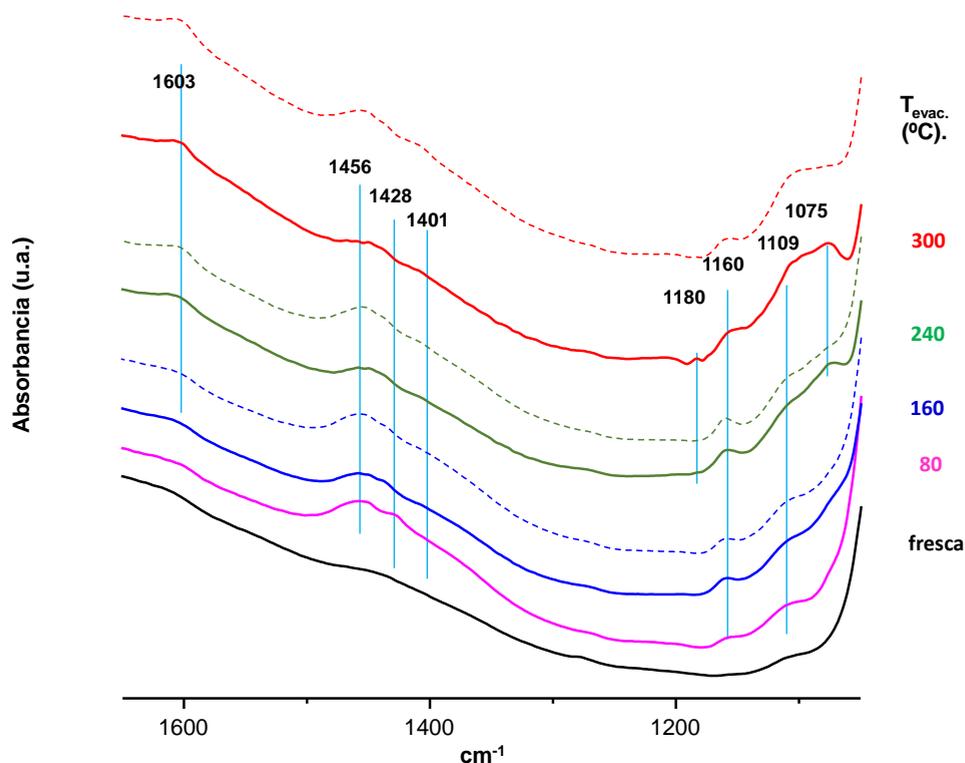


**Figura 6.17.** Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y tras evacuación a 25, 80, 160, 240 y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para el catalizador W-V-2. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.

De los espectros de adsorción (después de enfriamiento), se desprende la presencia de formaldehído y dimetiléter en el espectro obtenido a una temperatura de tratamiento de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, la presencia de otros compuestos de reacción se

observa para temperaturas de tratamiento superiores. Así, para una temperatura de tratamiento de 240 °C, se observa la presencia mayoritaria de formaldehído y, en menor medida, de óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>). Mientras que, para una temperatura de tratamiento de 300 °C se observa la presencia de formaldehído (banda menos intensa) y CO<sub>2</sub> (aumento de la intensidad de la banda), lo que sugiere la reacción sobre la superficie del catalizador de formaldehído (proveniente de la fase gaseosa) a CO<sub>2</sub>.

En el caso del catalizador W-V-Mo (Fig. 6.18), se observa claramente la presencia de grupos metoxi adsorbidos en la superficie del catalizador (banda a 1108 cm<sup>-1</sup>). Pero, además, de DME adsorbido débilmente (banda a 1075 cm<sup>-1</sup>).



**Figura 6.18.** Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a 25 °C, y tras evacuación a 25, 80, 160, 240 y 300 °C, para el catalizador W-V-Mo. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.

En efecto, el DME debe estar débilmente adsorbido ya que, al enfriar el pellet, la banda relacionada con DME se desplaza ligeramente respecto de su posición en el espectro ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ).

Por otra parte, en los espectros relacionados con la fase gaseosa, se observa la formación de DME para una temperatura de tratamiento de  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; de formaldehído y DME para  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  y de DME y  $\text{CO}_2$  (pero no de formaldehído) a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sugiriendo que a altas temperaturas el formaldehído se oxida para formar óxidos de carbono. Debemos de tener en cuenta que la baja concentración de especies favorece la combustión a altas temperaturas de los productos iniciales de reacción (formaldehído y DME).

Estos resultados sugieren que la presencia de oxígeno es clave para llevar a cabo la reacción de oxidación, pero también de formación de dimetiléter. Esto se debe muy probablemente al hecho de que la eliminación de oxígeno de la primera capa es relativamente fácil (cuando se hace alto vacío), pasivándose la superficie del catalizador. Por tanto se necesita incorporar una cierta cantidad de oxígeno para reemplazar el oxígeno eliminado.

Por otra parte, la presencia de un exceso de oxígeno en los experimentos de IR favorece en primer lugar la reoxidación (y por tanto, la regeneración) de la superficie del catalizador, pero también va a favorecer las reacciones de oxidación (a baja temperatura en aquellos materiales con propiedades redox, es decir los materiales W-V-O y W-V-X), pero también a altas temperaturas en el catalizador W-Ti-O.

### 6.3. CONCLUSIONES

A diferencia de otras reacciones de oxidación selectiva, el patrón de comportamiento en la oxidación de metanol de los bronces de wolframio varía de una manera drástica dependiendo de si se trabaja en condiciones aeróbicas (en presencia de oxígeno) o anaeróbicas (en ausencia de oxígeno). Así, en presencia de oxígeno los catalizadores probados muestran una gran estabilidad manteniendo el mismo comportamiento a lo largo del tiempo de reacción en términos de actividad catalítica y de selectividad a los productos de reacción. Esta estabilidad en condiciones aeróbicas se observa tanto en los catalizadores que rinden sólo dimetiléter como en aquellos que rinden mayoritariamente formaldehído.

Sin embargo, en ausencia de oxígeno en la alimentación se produce una disminución importante de la actividad catalítica y una modificación en la distribución de los productos obtenidos. Así, se observa una eliminación total de conversión por catálisis redox, mientras que se aprecia un comportamiento diverso en la conversión por catálisis ácida (se especificará más adelante). Esto da lugar, para todos los bronces probados, a que la producción de formaldehído sea nula o despreciable. Paralelamente se aprecia un aumento en la selectividad a DME hasta valores de 100 % o próximos.

La desactivación de los catalizadores en ausencia de oxígeno en la alimentación puede deberse a diferentes causas, como por ejemplo:

- la formación de coque en la superficie de los catalizadores.
- la modificación de los centros superficiales al trabajar en condiciones más reductoras.
- la no desorción de metanol o de algún producto de reacción de la superficie del catalizador, disminuyendo así el número de centros activos disponibles y por tanto haciendo caer la actividad catalítica.

Para tener una idea clara de lo ocurrido se llevaron a cabo ensayos FT-IR de metanol adsorbido. Estos experimentos han puesto de manifiesto que en vacío se produce

la pasivación de la superficie de los catalizadores eliminándose los oxígenos de la primera capa superficial, no produciéndose la adsorción-desorción de metanol. En el caso de trabajar en condiciones anaerobias o con bajas concentraciones de oxígeno la reacción de oxidación parcial no tiene lugar sugiriendo que para que ocurra es necesaria la presencia de oxígeno en concentración suficiente como para mantener los centros redox parcialmente oxidados. Sin embargo, en estas condiciones pobres en oxígeno sí se observa la presencia de dimetiléter, el cual desorbe fácilmente a la fase gas. Esto justifica que la efectividad del catalizador en las reacciones ácidas se mantiene sin oxígeno (aunque varía dependiendo del catalizador). Por otra parte, tampoco se ha podido detectar coque en estos ensayos por lo que se ha descartado como causa de desactivación. Por tanto, la desactivación del catalizador, que tiene lugar principalmente por la eliminación de la reacción redox, no parece estar relacionado con la presencia de coque sino más bien con el grado de oxidación del catalizador.

La desactivación observada en ausencia de oxígeno en los bronce de wolframio depende de la temperatura de reacción y del tiempo de contacto empleado, pero sobre todo, de la naturaleza de los catalizadores. Considerando todos los catalizadores estudiados no se ha apreciado una correlación entre el número de centros ácidos y desactivación, siendo el catalizador ternario W-V-Nb-O el que presenta la caída de actividad menos acusada (Tabla 6.3).

En cuanto a la formación de productos se ha observado como en los catalizadores con características redox (W-V-O, W-V-Mo-O y W-V-Nb-O) el rendimiento a DME aumenta en ausencia de oxígeno a diferencia de lo que ocurre con el catalizador W-Ti-O. Un estudio más completo usando diferentes técnicas in-situ sería necesario para explicar este comportamiento. Sin embargo, el estado de oxidación de los elementos presentes en la superficie del catalizador juega un papel muy importante, aumentando el grado de oxidación se favorece la formación de centros redox. En el caso de los centros ácidos se puede sugerir la presencia de dos tipos, unos que no necesitan ambientes reductores (en los catalizadores W-Ti-O) y otros centros presentes en superficies más reducidas que

posiblemente se forman por reducción de centros redox con alto grado de oxidación (en catalizadores W-V-O, W-V-Mo-O y W-V-Nb-O).

**Tabla 6.3.** Conversión de metanol en condiciones aerobias y anaeróbicas.

Sistema	Conversión (%)		Rendimiento a DME (%)		Rendimiento a FA (%)		Condiciones
	Con O <sub>2</sub>	Sin O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Con O <sub>2</sub>	Sin O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Con O <sub>2</sub>	Sin O <sub>2</sub> <sup>a</sup>	
<b>W-Ti-O</b>	65	29	64	29	< 1	0	<a href="#">Figura 6.3-6.5</a>
<b>W-V-O</b>	63	26	9	26	46	0	<a href="#">Figura 6.9</a>
<b>W-V-Mo</b>	62	15	10	13	48	0	<a href="#">Figura 6.10</a>
<b>W-V-Nb</b>	78	50	23	50	55	0	<a href="#">Figura 6.11</a>

<sup>a</sup> Tras 3 h (W-V-Mo-O y W-V-Nb-O) o 4 h (W-Ti-O y W-V-O) sin oxígeno.

Por tanto, los bronce de wolframio parcialmente sustituidos con metales de transición son catalizadores eficientes en procesos de catálisis ácida y/o redox dependiendo de la composición del catalizador. La presencia de oxígeno en la alimentación favorece una mayor conversión de metanol, así como una mayor estabilidad del catalizador frente a los experimentos llevados a cabo en condiciones anaeróbicas. Indicar también que tras la desactivación que tiene lugar en condiciones anaeróbicas, los catalizadores restablecen completamente su actividad catalítica al incorporar de nuevo oxígeno a la alimentación. Esto demuestra la gran robustez de los bronce de wolframio empleados como catalizadores, y la gran versatilidad de la superficie del catalizador.

Por último, destacar que, si bien se observó en los experimentos en condiciones aeróbicas la formación de óxidos de carbono, en todos los casos estudiados la selectividad a óxidos de carbono (incluso a altas conversiones de metanol) fue muy baja. Esto sugiere que estos catalizadores tienen una baja capacidad para la oxidación total de los productos de reacción (dimetiléter y/o formaldehído).

## REFERENCIAS

- [1] J. Sun, G. Yang, T. Yoneyama, N. Tsubaki, *ACS Catal.* 4 (2014) 3346.
- [2] Y. Wei, P.E. De Jong, M.L.M. Bonati, D.J. Law, G.J. Sunley, K.P. De Jong, *Appl. Catal. A: Gen.* 504 (2015) 211.
- [3] Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, J. Shen, *Termochimica Acta* 434 (2005) 22.
- [4] M. Xu, J.H. Lundsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Appl. Catal. A: Gen.* 149 (1997) 289.
- [5] Q. Sun, Y. Fu, H. Yang, A. Auroux, J. Shen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 275 (2007) 183.
- [6] F.S. Ramos, A.M.D. Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguilar, L.G. *Appl. Catal. Today* 101 (2005) 39.
- [7] G.R. Moradi, F. Yripour, P. Vale-Sheyda, *Fuel Proc. Technol.* 91 (2010) 461.
- [8] J. Schee, J. E.M. Gaigneaux, *Appl. Catal. A: Gen* 538 (2017) 174.
- [9] a) R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, G. Busca, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, *Fuel* 113 (2013) 1; b) R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, J.L.G. Fierro, M. Ojeda, *Catal. Today* 192 (2012) 136; c) R.M. Ladera, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, S. Rojas, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 484.
- [10] a) B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, *ChemSusChem* 2 (2009) 719; b) S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Green Chem.* 9 (2007) 1130; c) L. Liu, X.P. Ye, J.J. Bozell, *ChemSusChem* 5 (2012) 1162.
- [11] C.-J. Jia, Y. Liu, W. Schmidt, A.-H. Lu, F. Schueth, *J. Catal.* 269 (2010) 71.
- [12] a) H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *J. Catal.* 258 (2008) 71; b) W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, H. Papp, *J. Mol. Catal. A* 309 (2009) 71.
- [13] a) M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, F. Lenrick, L.R. Wallenberg, *J. Catal.* 297 (2013) 93; b) M. Massa, A. Andersson, E. Finocchio, G. Busca, *J. Catal.* 307 (2013) 170.
- [14] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *J. Catal.* 250 (2007) 342.
- [15] P. Lauriol-Garbay, J.M.M. Millet, S. Loridant, V. Belliere-Baca, P. Rey, *J. Catal.* 280 (2011) 68.
- [16] a) B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *ChemSusChem* 5 (2012) 1298; b) Katryniok, S. Paul, V. Belliere-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chem.* 12 (2010) 2079.
- [17] J.-L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, WO 2006/087083, (2006); J.-L. Dubois, C. Duquenne, W. Hölderich, J. Kervenal I, WO 2006/087084 (2006); asignado a Arkema.
- [18] F. Cavani, S. Guidetti, L. Marinelli, M. Piccinini, E. Ghedini, M. Signoretto, *Appl. Catal. B: Environ.* 100 (2010) 197.
- [19] F. Cavani, F. Trifirò, G. Giordano, K.J. Waghmare, *Appl. Catal. A: Gen.* 94 (1993) 131.

- [20] A. Chieragato, M. D. Soriano, E. G. González, G. Puglia, F. Basile, P. Concepción, C. Bandinelli, J. M. López Nieto, F. Cavani, *ChemSuschem* Vol. (8) 2 (2015) 398.
- [21] M.D. Soriano, P. Concepción, J. M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chemistry* 13 (2011) 2954.
- [22] F. Wang, J. L. Dubois, W. Ueda, *J. Catal.* 268 (2009) 260.
- [23] J. Deleplanque, J. L. Dubois, J. F. Devaux, W. Ueda, *Catal. Today* 157 (2010) 351.
- [24] D. C. Tranca, F. J. Keil, I. Tranca, M. Calatayud, S. Dzwigaj, M. Tredja, F. Tielens, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 13619.
- [25] M. Tredja, M. Ziolek, Y. Millot, K. Chalupka, M. Che, S. Dzwigaj, *J. Catal.* 281 (2011) 169.
- [26] a) G. Busca, A.S. Elmi, P. Forzatti, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5263; b) G. Busca, *J. Mol. Catal. A: Gen.* 50 (1989) 241; c) G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Catal.* 66 (1980) 155.
- [27] a) M.B. Sayed, R.A. Kydd, R.P. Cooney, *J. Catal.* 88 (1984) 137; b) M. Hara, M. Kawamura, J.N. Kondo, K. Domen, K.-I. Maruya, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 14462.
- [28] Q. Sun, Y. Fu, H. Yang, A. Aouroux, J. Shen, *J. Mol. Catal. A* 275 (2007) 183; b) Q. Sun, D. Fang, S. Wang, J. Shen, A. Aouroux, *Appl. Catal. A: Gen.* 327 (2007) 218.
- [29] G.J. Millar, C.H. Rochester, K.C. Waugh, *J. Catal.* 142 (1993) 263.
- [30] G.C. Cabilla, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanas, *J. Catal.* 201 (2001) 213; b) R. Zhang, Y. Sun, S. Peng, *Fuel* 81 (2002) 1619 .
- [31] L.J. Burcham, G. Deo, X. Gao, I.E. Wachs, *Top. Catal.* 11/12 (2000) 85.
- [32] G. Busca, A.S. Elmi, P. Forzatti, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5263.
- [33] a) V.V. Kaichev, G.Ya. Popova, Yu.A. Chesalov, A.A. Saraev, D.Y. Zemlyanov, S.A. Beloshapkin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, *J. Catal.* 311 (2014) 59; b) A.E. Lewandowska, M.A. Bañares, M. Ziolek, D.F. Khabibulin, O.B. Lapina, *J. Catal.* 255 (2008) 94.
- [34] a) V. Lochar, *Appl. Catal. A: Gen.* 309 (2006) 33; b) V. Lochar, J. Machek, J. Tichý, *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2002) 95.
- [35] Ch. Heine, M. Havecker, M. Sanchez-Sanchez, A. Trunschke, R. Schlögl, M. Eichelbaum, *J. Phys. Chem. C* 117 (2014) 26988.



7

***Conclusiones***



## 7. CONCLUSIONES

La presente tesis doctoral presenta el estudio sobre la síntesis y caracterización de materiales multicomponentes, basados en bronce de wolframio parcialmente sustituidos con metales de transición y/o metales alcalinos, con estructura de bronce hexagonal (HTB), para ser empleados como catalizadores en la transformación aeróbica de metanol a dimetiléter y/o formaldehído. Más concretamente, se centra en la preparación de materiales del tipo W-X-O ( $X = \text{Ti}, \text{V}$  o  $\text{Mo}$ ) y W-V-M ( $M = \text{Mo}, \text{Nb}$  o metal alcalino) en el que los metales están principalmente en la estructura del bronce hexagonal.

Mediante síntesis hidrotermal y posterior tratamiento térmico en nitrógeno a temperaturas entre 400 y 600 °C, dependiendo del catalizador, se obtienen materiales activos y selectivos para la transformación de metanol.

En primer lugar, se ha realizado un estudio de catalizadores binarios W-X-O ( $X = \text{Ti}, \text{V}$  o  $\text{Mo}$ ), con la sustitución parcial, isomórfica, de wolframio por el elemento X. Estos materiales se han caracterizado mediante el empleo combinado de diferentes técnicas físico-químicas (XRD, Raman, Infrarrojo, adsorción de  $\text{N}_2$ , TPD- $\text{NH}_3$ ). En todos los casos, en materiales con relaciones atómicas X/W de hasta 0.3, la incorporación del elemento X se produce en la estructura del bronce HTB por sustitución isomórfica de W por el elemento X. En el caso de los materiales W-Ti-O, se observó la formación de óxido de titanio en materiales con relación atómica Ti/W mayor de 0,3. Por otro lado, la incorporación de estos elementos (V, Ti o Mo) conlleva un aumento de la estabilidad térmica del material. Así, si el material puro h- $\text{WO}_3$  es estable en atmósfera de  $\text{N}_2$  hasta temperaturas de 400 °C, la estabilidad aumenta hasta 550 °C (para materiales W-Ti-O) o 600 °C (para materiales W-V-O y W-Mo-O), incluso en condiciones de reacción en presencia de relaciones metanol/oxígeno de hasta 0,5.

Con respecto a las propiedades catalíticas, se han observado diferencias importantes respecto al metal incorporado. Así, para el material h- $\text{WO}_3$  y los materiales W-Ti-O, la transformación aeróbica de metanol conduce a la formación selectiva de dimetiléter (mediante un mecanismo de catálisis ácida). Sin embargo, mientras que en el

material  $h\text{-WO}_3$  se observa la formación de formaldehído a altas temperaturas y/o conversiones de metanol del 50 %; en los materiales  $W\text{-Ti-O}$ , la formación de formaldehído sólo se observa, de forma minoritaria para conversiones superiores al 80 %. Estos resultados, se explican en parte por la mayor estabilidad de la estructura en materiales  $W\text{-Ti-O}$ .

En el caso, de los materiales  $W\text{-V-O}$  y  $W\text{-Mo-O}$ , se observa una disminución drástica de la densidad de centros ácidos (como consecuencia de la sustitución isomórfica de  $W$  por el elemento  $X$ ) y la presencia de centros redox. Así, la transformación aeróbica de metanol sobre estos materiales conduce a la formación de formaldehído y/o dimetiléter (mediante un mecanismo de catálisis redox y de catálisis ácida, respectivamente). Estas reacciones se llevan a cabo por procesos paralelos, no interfiriendo entre sí. Por tanto, la variación de la relación de selectividades a formaldehído y dimetiléter, puede considerarse como una primera aproximación para poder conocer la reactividad global para ambos procesos. Por otro lado, la relación de selectividades a formaldehído y dimetiléter es mayor para los materiales  $W\text{-V-O}$  que para los materiales  $W\text{-Mo-O}$ , probablemente debido a la mayor reactividad de los átomos de vanadio en la estructura del bronce hexagonal.

Sin embargo, para materiales con relaciones  $V/W$  mayores de 0.2, parte de los átomos de vanadio se pueden incorporar en la superficie del catalizador, disminuyendo la selectividad a productos de oxidación parcial (y aumentando la formación de óxidos de carbono).

En una segunda parte se ha estudiado la influencia de la incorporación de un segundo elemento a materiales  $W\text{-V-O}$  ( $W\text{-V-M}$ ,  $M = \text{Mo}$ ,  $\text{Nb}$  o alcalino). En todos ellos, se observó un aumento de la estabilidad térmica de los materiales respecto del material puro  $h\text{-WO}_3$ ; si bien los resultados de DRX muestran cambios significativos dependiendo del elemento incorporado. Así, los materiales  $W\text{-V-Mo-O}$ , muestran en general una estructura pseudo-cristalina, con una relación de centros ácidos menor a la observada en el caso de materiales  $W\text{-V-O}$ . Destacar que en este caso, tanto el  $V$  como el  $\text{Mo}$  se incorporan mayoritariamente en la estructura del bronce hexagonal (no observándose la formación

de óxidos de vanadio y/o molibdeno). Estos catalizadores mostraron una mayor formación de formaldehído y una menor formación de dimetiléter que los materiales W-V-O, lo cual se puede explicar por un aumento drásticos del número de centros redox en el catalizador.

En el caso de los materiales W-V-Nb-O, muestran en general la estructura HTB, si bien se observa también la presencia de una fase amorfa. Los resultados de caracterización sugieren que tanto el V como el Nb se incorporan mayoritariamente en la estructura del bronce hexagonal (no se observa la formación de óxidos de vanadio y/o niobio). Sin embargo, en este caso se ha observado un aumento del número de centros ácidos (aunque con centros de menor fortaleza ácida) que en el caso de los materiales W-V-O. Como consecuencia también estos materiales resultaron ser ligeramente más selectivos a formaldehído que los materiales W-V-O.

Comparando los resultados catalíticos y de caracterización se ha conseguido establecer que la incorporación de un tercer elemento modifica las propiedades ácidas de estos materiales, optimizando la presencia de centros  $V^{4+}$  en el catalizador (determinado por XPS) existiendo una buena relación entre la disminución de la concentración de centros ácidos y la mayor selectividad a formaldehído. La presencia de  $V^{4+}$  en la estructura del bronce favorece la formación selectiva de formaldehído e inhibe las reacciones consecutivas (bien a ácido fórmico como a óxidos de carbono).

Posteriormente, se ha realizado un estudio comparativo de las propiedades catalíticas de bronces de W-Ti-O, W-V-O, W-V-Mo-O y W-V-Nb-O en condiciones aeróbicas y anaeróbicas. Mientras que en condiciones aeróbicas estos catalizadores son estables en condiciones de reacción (independientemente de la presencia de centros ácidos y/o redox en el catalizador), todos los catalizadores muestran un grado de desactivación importante cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno. Sin embargo, la actividad catalítica se recupera si se incorpora oxígeno en la alimentación.

La pérdida de actividad catalítica depende de las características de los centros activos del catalizador. En materiales con centros ácidos, la desactivación está relacionada con la formación de especies fuertemente adsorbidas-etapa que suele ser relativamente

lenta. En el caso de los catalizados con centros redox, la pérdida de actividad se debe a la reducción de los centros activos (etapa muy rápida). En efecto en materiales con centros ácidos y redox se observa que, en ausencia de oxígeno, sólo se forma dimetiléter (la selectividad es del 100 % aunque el rendimiento disminuye con el tiempo de reacción). Mientras que, al alimentar oxígeno, se observa la formación de formaldehído y dimetil éter.

Los estudios por espectroscopia infrarroja de metanol adsorbido han confirmado la formación de especies metoxi fuertemente adsorbidas, cuando al adsorción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno. Sin embargo, dichas especies se desorben fácilmente cuando la adsorción se lleva a cabo con mezclas metanol/oxígeno.

Estos resultados catalíticos y de caracterización, explican adecuadamente resultados previos llevados a cabo en la transformación aeróbica de glicerol a acroleína/ácido acrílico con los mismos catalizadores, confirmando que el test catalítico de transformación de metanol (con pruebas relativamente rápidas) puede emplearse para optimizar catalizadores efectivos para la oxideshidratación de glicerol a ácido acrílico.

# Anexo I

## ***Índice de Tablas, Esquemas y Figuras***



<b>Tablas</b>	<b>Título</b>	<b>Pág.</b>
Tabla 1.1.	Principales procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos empleando catalizadores sólidos y típicos resultados obtenidos [10-15].	7
Tabla 1.2.	Principales productos químicos obtenidos a partir del gas natural [1,20].	16
Tabla 1.3.	Datos termodinámicos de los productos implicados en la oxidación de metanol en fase gaseosa [112].	30
Tabla 1.4.	Principales productos de reacción en la transformación catalítica de metanol sobre varios catalizadores óxidos metálicos.	31
Tabla 3.1.	Tiempos de retención y factores de respuesta relativos al metanol de los compuestos carbonados.	81
Tabla 4.1.	Características de los catalizadores de W-Ti-O sintetizados.	93
Tabla 4.2.	Comportamiento catalítico de los bronce W-Ti-O en la transformación aeróbica de metanol a 300 °C. <sup>a</sup>	102
Tabla 4.3.	Características generales de los catalizadores W-V-O activados térmicamente.	109
Tabla 4.4.	Resultados TPR-H <sub>2</sub> y TPD-NH <sub>3</sub> para los bronce de W-V-O.	114
Tabla 4.5.	Características de los catalizadores de W-Mo-O activados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> .	128
Tabla 4.6.	Resultados catalíticos a 300 °C para la transformación aeróbica de metanol sobre bronce de W-Mo-O.	135
Tabla 5.1.	Características generales de los catalizadores de W-V-Mo-O <sup>a</sup> .	155
Tabla 5.2.	Resultados catalíticos de los bronce de W-V-Mo-O a 300 °C.	162
Tabla 5.3.	Características generales de los catalizadores de W-(V)-Nb-O sintetizados, activados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> .	164
Tabla 5.4.	Resultados catalíticos de los bronce de W-V-Nb-O a 300 °C.	170
Tabla 5.5.	Características generales de los catalizadores de W-V-X-O (X = Na, K, Rb y Cs).	171
Tabla 5.6.	Resultados catalíticos de los bronce de W-V-X-O (X = Na, K, Rb y Cs) a 300 °C.	179
Tabla 5.7.	Características de los catalizadores representativos.	181
Tabla 5.8.	Resultados de XPS de bronce de wolframio.	182
Tabla 5.9.	Resultados catalíticos para la conversión aeróbica de glicerol sobre bronce de wolframio.	189
Tabla 6.1.	Frecuencia y tipo de vibración en la adsorción de metanol sobre VO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> , determinadas por FTIR [34].	206
Tabla 6.2.	Características de los bronce de wolframio.	208
Tabla 6.3.	Conversión de metanol en condiciones aerobias y anaeróbicas.	235
<b>Esquemas</b>	<b>Título</b>	<b>Pág.</b>
Esquema 5.1.	Esquema de reacción para la formación de ácido acrílico a partir de glicerol sobre catalizadores bifuncionales [14].	189
Esquema 5.2.	Esquema de reacción para la formación de dimetiléter y formaldehído sobre catalizadores bifuncionales.	191

<b>Figuras</b>	<b>Título</b>	<b>Pág.</b>
Figura 1.1.	Distribución de sectores para el consumo Mundial de Energía en 2012, 12476 MTEP (A), y distribución por países del Consumo Mundial de Energía en 2012 (B) [18].	9
Figura 1.2.	Producción de metanol a partir de CO <sub>2</sub> atmosférico o gas natural (CH <sub>4</sub> ) y posible uso como combustible directo o en pilas de combustible (DMFC) [28].	15
Figura 1.3.	Rutas para la producción de combustibles de transporte a partir del metanol y el gas de síntesis [35].	17
Figura 1.4.	Conversión de metanol a etileno (o propileno) para la obtención de hidrocarburos y otros productos [40].	20
Figura 1.5.	Esquema simplificado del proceso de la síntesis de formaldehído a partir de metanol: (A) Deshidrogenación oxidativa directa con catalizadores basados sobre Fe-Mo-O; (B) Un proceso empleando catalizadores basados sobre Ag soportada [15,54].	22
Figura 1.6.	Mecanismo Mars-van Krevelen de oxidación selectiva de hidrocarburos sobre catalizadores basados en óxidos mixtos metálicos [15].	25
Figura 1.7.	Ejemplo de mecanismo de reacción de la oxidación de metanol sobre catalizadores óxidos (Centi et al., 2002) [15].	26
Figura 1.8.	Rutas sintéticas de oxidación parcial de metanol y deshidratación [67,101,104].	28
Figura 1.9.	Representación esquemática de los principales productos de reacción como función del carácter ácido-básico de los centros activos del catalizador [101].	29
Figura 1.10.	Rutas principales independientes en la transformación de metanol en presencia de oxígeno [156].	33
Figura 3.1.	Equipo de reacción para estudios catalíticos en la reacción de oxidación con metanol.	76
Figura 4.1.	Estructura, en el plano ab, de bronce de óxidos de wolframio con estructura perovskita (PTB), tetragonal (TTB) y hexagonal h-WO <sub>x</sub> (HTB). A y B son cationes alcalinos y alcalino térreos, respectivamente.	91
Figura 4.2.	Difractogramas de rayos X de los materiales de wolframio y titanio, antes (A) y después (B) del tratamiento térmico a 500°C en flujo de N <sub>2</sub> : a) W-Ti-0; b) W-Ti-1; c) W-Ti-2; d) W-Ti-3; e) W-Ti-4; f) W-Ti-5. Símbolos: (■) Bronce de óxido de wolframio hexagonal (HTB).	95
Figura 4.3.	Espectros FTIR de los materiales de síntesis (antes del tratamiento térmico) en región IR 500-4000 cm <sup>-1</sup> (A) y en la región entre 500-1800 cm <sup>-1</sup> (B): a) W-Ti-0; b) W-Ti-2; c) W-Ti-4.	96
Figura 4.4.	Espectros FTIR de catalizadores después del tratamiento térmico a 500 °C (en flujo de N <sub>2</sub> ): a) W-Ti-0; b) W-Ti-2; c) W-Ti-4; d) W-Ti-5.	97
Figura 4.5.	Espectros Raman de catalizadores W-Ti-O activados térmicamente: A) W-Ti-0; B) W-Ti-2; C) W-Ti-4. Los espectros se han registrado a 25, 150 y 250 °C.	98
Figura 4.6.	TPD-NH <sub>3</sub> de los catalizadores W-Ti-O con diferente relación Ti/W.	99

Figura 4.7.	Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción (a) y variación de la T50 con la relación atómica Ti/W (b) para catalizadores W-Ti-O: ( $\triangleright$ ) W-Ti-0; ( $\blacktriangle$ ) W-Ti-1; ( $\ast$ ) W-Ti-2; ( $\bullet$ ) W-Ti-3; ( $\blacksquare$ ) W-Ti-4; ( $\blacklozenge$ ) W-Ti-5, ( $\blacktriangleright$ ) m-WO <sub>3</sub> . Condiciones de reacción: Masa de catalizador 0.4 g; W/F= 0.073 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> ; Metanol/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 6/13/81 (% molar); Flujo total = 100 mL/min. Nota: T50 es la temperatura de reacción necesaria para alcanzar un 50% de conversión de metanol.	101
Figura 4.8.	Variación de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (dimetiléter y formaldehído) con la conversión de metanol (a) y con la temperatura de reacción (b) para catalizadores W-Ti-O. Símbolos: ( $\triangleright$ ) W-Ti-0, ( $\blacktriangle$ ) W-Ti-1, ( $\ast$ ) W-Ti-2, ( $\bullet$ ) W-Ti-3, ( $\blacksquare$ ) W-Ti-4, ( $\blacklozenge$ ) W-Ti-5, ( $\blacktriangleright$ ) m-WO <sub>3</sub> . Condiciones de reacción como en Fig. 4.7.	103
Figura 4.9.	Variación de la conversión de metanol (a) y del rendimiento a dimetiléter (b) con la temperatura de reacción para el catalizador W-Ti-2 empleando diferentes tiempos de contacto, W/F, en g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> : ( $\oplus$ ) 0.018, ( $\blacksquare$ ) 0.037, ( $\blacktriangleright$ ) 0.073. Condiciones de reacción: Peso de catalizador de 0.1, 0.2 y 0.4 g, respectivamente. Composición de la alimentación (% molar): 6% metanol, 13% O <sub>2</sub> , 81% N <sub>2</sub> , Flujo total = 100 mL/min.	105
Figura 4.10.	Variación de la selectividad de dimetiléter y formaldehído con la conversión de metanol (a) y con la temperatura de reacción (b) para el catalizador W-Ti-2, empleando diferentes tiempos de contacto, W/F, en g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> : ( $\oplus$ ) 0.0181, ( $\blacksquare$ ) 0.037, ( $\blacktriangleright$ ) 0.073. Condiciones de reacción como en Figura 4.9.	105
Figura 4.11.	Influencia de la temperatura de reacción sobre la selectividad a dimetiléter en condiciones de isoconversión (W-Ti-2). Conversión de metanol del: 30% ( $\square$ ) y 70% ( $\blacksquare$ ).	106
Figura 4.12.	Patrones de XRD de los bronce de wolframio, después de ser probados dos veces en metanol. a) W-Ti-0; b) W-Ti-2 c) W-Ti-4. Símbolos: ( $\blacksquare$ ) Bronce de wolframio hexagonal (HTB); ( $\blacktriangle$ ) WO <sub>3</sub> -monoclínica.	108
Figura 4.13.	Difractogramas de rayos X de materiales W-V-O activados térmicamente a 600 °C: a) W-V-0; b) W-V-2; c) W-V-3; d) W-V-4; e) W-V-5.	110
Figura 4.14.	Espectros IR (A) y espectros Raman (después de deshidratación a 150 °C) (B), de materiales W-V-O activados térmicamente a 600 °C: a) W-V-0; b) W-V-2; c) W-V-3; d) W-V-4; e) W-V-5.	112
Figura 4.15.	(A) Resultados de TPR-H <sub>2</sub> (A) y de TPD-NH <sub>3</sub> (B) de bronce W-V-O activados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> : a) W-V-0; b) W-V-2; c) W-V-3; d) W-V-4; e) W-V-5; f) m-WO <sub>3</sub> .	113
Figura 4.16.	Variación de la conversión de metanol (a) con la temperatura de reacción y (b) de T50 con la relación atómica V/W en bronce de W-V-O. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador 0.1 g; tiempo de contacto (0.018 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> ); composición alimento (% molar): 6% metanol, 13% O <sub>2</sub> , 81% N <sub>2</sub> , con flujo molar total de 100 mL/min. Símbolos: ( $\blacktriangle$ ) W-V-1, ( $\square$ ) W-V-2, ( $\bullet$ ) W-V-3, ( $\blacksquare$ ) W-V-4, ( $\blacklozenge$ ) W-V-5 y ( $\blacktriangledown$ ) W-V-0. Nota: T50 es la temperatura de reacción necesaria para alcanzar un 50% de conversión de metanol.	116
Figura 4.17.	Variación de la selectividad a dimetiléter (A), formaldehído y dimetoximetano (B), y óxidos de carbono (C) con la conversión de metanol para catalizadores W-V-O. Condiciones de reacción como en Fig. 4.16. Símbolos para DME, HCHO y CO <sub>x</sub> : ( $\blacktriangle$ ) W-V-1, ( $\square$ ) W-V-2, ( $\bullet$ ) W-V-3, ( $\blacksquare$ ) W-V-4, ( $\blacklozenge$ ) W-V-5 y ( $\blacktriangledown$ ) W-V-0. Símbolos para DMM (B): ( $\blacktriangle$ ) W-V-1, ( $\blacksquare$ ) W-V-2, ( $\square$ ) W-V-3, ( $\blacksquare$ ) W-V-4, ( $\blacklozenge$ ) W-V-5.	117
	Variación de la selectividad a dimetiléter (A), formaldehído (B),	

Figura 4.18.	dimetoximetano (B), y óxidos de carbono (C) con la temperatura de reacción para los bronce W-V-O. Símbolos y condiciones de reacción como en <a href="#">Figura 4.16</a> .	118
Figura 4.19.	Distribución de los productos mayoritarios de reacción (HCHO, DME y CO <sub>x</sub> ) para una conversión de metanol del 30 % y 80 % usando catalizadores W-V-O.	120
Figura 4.20.	Esquema de reacción para los catalizadores W-V-O	121
Figura 4.21.	Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para el catalizador WV <sub>0.3</sub> O a diferentes tiempos de contacto: 0.0091 (■); 0.0180 (▶), 0.0370 (●); y 0.0730 (▽) g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> . Condiciones de reacción: Cantidades de catalizador 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 g; t respectivamente; composición alimento (% molar): 6% metanol, 13% O <sub>2</sub> , 81% N <sub>2</sub> , con flujo molar total de 100 mL/min.	123
Figura 4.22.	Variación de la selectividad de formaldehído/dimetoximetano (A, D), dimetiléter (B, E) y CO <sub>x</sub> (C, F) con la conversión de metanol (A, B, C) o la temperatura de reacción (D, E, F) para el catalizador W-V-3 a diferentes tiempos de contacto, W/F (g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> ): 0.0091 (■); 0.018 (▶); 0.037 (●); 0.073 (▽). Condiciones de reacción como en <a href="#">Fig. 4.21</a> .	124
Figura 4.23.	Variación de los rendimientos de formaldehído (A), dimetiléter (B) y CO <sub>x</sub> (C) con la temperatura de reacción para el catalizador W-V-3 a diferentes tiempos de contacto, W/F (g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> ): 0.0091 (■); 0.018 (▶); 0.037 (●); 0.073 (▽). Condiciones de reacción como en <a href="#">Figura 4.21</a> .	125
Figura 4.24.	Influencia de la temperatura de reacción sobre la selectividad a formaldehído, dimetiléter y óxidos de carbono en condiciones de isoconversión. Conversión de metanol del 30 % (□) y 70% (■). Catalizador: W-V-3.	126
Figura 4.25.	Patrones de XRD de bronce de W probados en metanol: a) W-V-0; b) W-V-2; c) W-V-3; d) W-V-4; e) W-V-5; f) WO <sub>3</sub> -m.	127
Figura 4.26.	Difractogramas de rayos-X de bronce de W con Mo y calcinados en flujo de N <sub>2</sub> : a) WMo <sub>0.2</sub> -L; b) WMo <sub>0.2</sub> ; c) WMo <sub>0.4</sub> y d) WMo <sub>0.6</sub> -L. Símbolos: (■) h-WO <sub>x</sub> ; (■) m-WO <sub>3</sub> . Además se han incluido imágenes SEM de algunos de los catalizadores.	129
Figura 4.27.	Espectros FTIR de bronce de W-Mo-O tratados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> a 600°C: a) WMo <sub>0.2</sub> ; b) WMo <sub>0.4</sub> .	130
Figura 4.28.	Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para bronce de W-Mo-O. Símbolos: (■) WMo <sub>0.2</sub> , (●) WMo <sub>0.2</sub> -L, (▲) WMo <sub>0.4</sub> , (▼) WMo <sub>0.6</sub> -L. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador 0.1 g (en gránulos); tiempo de contacto, W/F, 0.018 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> ; composición alimento (% molar): 6% metanol, 13% O <sub>2</sub> , 81% N <sub>2</sub> , con flujo molar total de 100 mL/min.	131
Figura 4.29.	Variación de la selectividad a dimetiléter (A, B) y de la selectividad a formaldehído y dimetoximetano (C, D) con la conversión de metanol (A, C) y con la temperatura de reacción (B, D) para bronce de W-Mo-O: Símbolos: (■) WMo <sub>0.2</sub> O, (●) WMo <sub>0.2</sub> -L, (▲) WMo <sub>0.4</sub> O, (▼) WMo <sub>0.6</sub> -L y sin relleno DMM. Condiciones de reacción como en <a href="#">Fig. 4.28</a> .	132
Figura 4.30.	Variación de la selectividad de CO <sub>x</sub> (CO + CO <sub>2</sub> ) con la conversión de metanol (A) y la temperatura de reacción (B) para bronce de W-Mo-O: Símbolos: (■) WMo <sub>0.2</sub> , (●) WMo <sub>0.2</sub> -L, (▲) WMo <sub>0.4</sub> , (▼) WMo <sub>0.6</sub> -L. Condiciones de reacción como en <a href="#">Fig. 4.28</a> .	133
Figura 4.31.	Variación del rendimiento a dimetiléter (A), a formaldehído (B) y a CO <sub>x</sub> (C) con la conversión de metanol para bronce de W-Mo-O: Símbolos: (■) WMo <sub>0.2</sub> , (●) WMo <sub>0.2</sub> -L, (▲) WMo <sub>0.4</sub> , (▼) WMo <sub>0.6</sub> -L. Condiciones de	134

	reacción como en Fig. 4.30.	
Figura 4.32.	Variación del rendimiento a los productos principales de reacción (DME, Formaldehído y CO <sub>x</sub> ) para una conversión de metanol del 30% (A) y del 80% (B). Condiciones de reacción como en Tabla 4.6.	136
Figura 4.33.	Difractogramas DRX de bronce de W-Mo-O después de reacción: a) WMo <sub>0.2</sub> -L; b) WMo <sub>0.4</sub> y c) WMo <sub>0.6</sub> -L. Símbolos: (■) h-WO <sub>x</sub> ; (l) m-WO <sub>3</sub> ; y (▲) Mo <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> .	136
Figura 5.1-A	Estructuras de bronce de molibdeno propuestos en los últimos años en catalizadores de oxidación parcial: fase M2 (pseudohexagonal); fase Mo <sub>5</sub> O <sub>14</sub> ; fase M1 (ortorrómbica).	150
Figura 5.1-B	Representación poliédrica del plano [001] de la fase TTb. Los círculos amarillos representan algunas de las posiciones en las que se pueden incorporar ciertos átomos metálicos [44].	151
Figura 5.2.	Patrones de XRD de bronce de WVMo, calcinados en flujo de N <sub>2</sub> : a) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.2</sub> ; b) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.3</sub> ; c) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.2</sub> -OXA; d) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.5</sub> ; e) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.5</sub> .	156
Figura 5.3.	Espectros FTIR de bronce de W-V-Mo-O tratados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> a 600 °C: a) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.2</sub> , b) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.3</sub> , c) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.5</sub> , d) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.5</sub> , e) W-Mo-O (con W/Mo= 1/0.19).	157
Figura 5.4.	Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para bronce de W-V-Mo-O: (■) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.2</sub> , (●) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.3</sub> , (▲) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.2</sub> -OXA, (▼) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.5</sub> , (◆) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.5</sub> . Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador 0.1 g (en gránulos); tiempo de contacto de 0.018 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> ; composición alimento (% molar): 6% metanol, 13% O <sub>2</sub> , 81% N <sub>2</sub> , con flujo molar total de 100 mL/min.	158
Figura 5.5.	Variación de la selectividad a dimetiléter (A), formaldehído/dimetoximetano (B) y CO <sub>x</sub> (C) con la conversión de metanol y para bronce de W-V-Mo-O: (■) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.2</sub> , (●) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.3</sub> , (▲) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.2</sub> -OXA, (▼) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.5</sub> , (◆) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.5</sub> . Símbolos vacíos: selectividad a DMM. Condiciones de reacción como en Figura 5.4.	159
Figura 5.6.	Variación del rendimiento a DME (A), formaldehído (B) y CO <sub>x</sub> (C) con la conversión de metanol para bronce de W-V-Mo-O. Símbolos: (■) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.2</sub> , (●) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.3</sub> , (▲) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.2</sub> con oxálico, (▼) WV <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.5</sub> , (◆) WV <sub>0.2</sub> Mo <sub>0.5</sub> . Condiciones de reacción como en Fig. 5.4.	161
Figura 5.7.	Variación del rendimiento a los productos mayoritarios de reacción durante la transformación de metanol con catalizadores W-V-Mo-O, para una conversión de metanol del 30 % (A) y del 80% (B).	163
Figura 5.8.	Difractogramas de rayos-X de bronce W-V-O y W-V-Nb-O, activados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> : a) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.15</sub> O; b) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.34</sub> O.	165
Figura 5.9.	Espectros Raman de bronce de W-V-Nb-O con estructura hexagonal activados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> : a) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.15</sub> O; b) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.34</sub> O.	165
Figura 5.10.	Resultados de TPD-NH <sub>3</sub> de los bronce de W-V-Nb-O activados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> : a) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.15</sub> O; b) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.34</sub> O y c) WV <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.15</sub> O.	167
Figura 5.11.	Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para la transformación de metanol sobre catalizadores W-V-Nb-O: (■) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.15</sub> O, (●) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.34</sub> O, (▼) WV <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.15</sub> O, (★) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.10</sub> O. Con fines comparativos se incluyen los resultados con la muestra sin vanadio, WNb <sub>0.2</sub> O (▶). Condiciones de reacción como en Fig. 5.4.	167
Figura 5.12.	Variación de la selectividad a HCHO y DMM (A), dimetiléter (B) y óxidos de carbono (C) con la temperatura de reacción (A, B, C) para catalizadores W-V-Nb-O: (■) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.15</sub> O, (●) WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.34</sub> O, (▼) WV <sub>0.4</sub> Nb <sub>0.15</sub> O, (★) 169	169

	WV <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.10</sub> O y (▶) WNb <sub>0.2</sub> O. Símbolos vacíos: selectividad a DMM. Condiciones de reacción como en Fig. 5.4. Con fines comparativos se muestran los resultados sobre el metal WNb <sub>0.2</sub> O.	
Figura 5.13.	DRX de catalizadores W-V-X: WV <sub>0.2</sub> O (a); WV <sub>0.2</sub> Na <sub>0.33</sub> (b); WV <sub>0.2</sub> K <sub>0.33</sub> (c); WV <sub>0.2</sub> Rb <sub>0.33</sub> (d); WV <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.33</sub> (e).	172
Figura 5.14.	Espectros FTIR de bronce de W-V-X-O (X=nada, sodio o cesio). Catalizadores tratados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> a 600°C.	174
Figura 5.15.	Resultados de TPD-NH <sub>3</sub> de los bronce de W-V-X-O (X = K y Cs) activados térmicamente en flujo de N <sub>2</sub> : a) WV <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.33</sub> O; b) WV <sub>0.2</sub> K <sub>0.33</sub> O.	175
Figura 5.16.	Variación de la conversión de metanol con la temperatura de reacción para bronce de W-V-X-O (X = Na, K, Rb y Cs; relación X/W= 0.33): (□) WV <sub>0.2</sub> O, (●) WV <sub>0.2</sub> Na <sub>0.33</sub> O, (▼) WV <sub>0.2</sub> K <sub>0.33</sub> O, (★) WV <sub>0.2</sub> Rb <sub>0.33</sub> O, (▶) WV <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.33</sub> O. Condiciones de reacción: Cantidad de catalizador 0.2 g (en gránulos); tiempo de contacto (0.037 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> ); composición alimento (% molar): 6% metanol, 13% O <sub>2</sub> , 81% N <sub>2</sub> , con flujo molar total de 100 mL/min.	176
Figura 5.17.	Variación de la selectividad de dimetiléter (A), formaldehído-DMM (B), y óxidos de carbono (C), con la temperatura de reacción para bronce de W-V-X-O (X = Na, K, Rb y Cs). Selectividad a formaldehído: (□) W-V-0.2, (●) WV <sub>0.2</sub> Na <sub>0.33</sub> O, (▼) WV <sub>0.2</sub> K <sub>0.33</sub> O, (★) WV <sub>0.2</sub> Rb <sub>0.33</sub> O, (▶) WV <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.33</sub> O. Símbolos vacíos en B (selectividad a DMM). Condiciones de reacción: Mismas que en Fig. 5.16.	177
Figura 5.18.	Variación del rendimiento de dimetiléter (A), formaldehído (B) y óxidos de carbono (C), con la temperatura de reacción para bronce de W-V-X-O (X = Na, K, Rb y Cs): (□) W-V-0.2, (●) WV <sub>0.2</sub> Na <sub>0.33</sub> O, (▼) WV <sub>0.2</sub> K <sub>0.33</sub> O, (★) WV <sub>0.2</sub> Rb <sub>0.33</sub> O, (▶) WV <sub>0.2</sub> Cs <sub>0.33</sub> O. Condiciones de reacción: Mismas que en Fig. 5.16.	178
Figura 5.19.	Espectros XPS correspondientes a la banda W4f3/2 en catalizadores de bronce de wolframio (binarios y ternarios). Características en Tabla 5.7.	183
Figura 5.20.	Espectros XPS correspondientes a la banda V 2p <sub>3/2</sub> (A) y Mo 3d5/2 (B), en catalizadores de bronce de wolframio (binarios y ternarios). Características en Tabla 5.7.	184
Figura 5.21.	Influencia de la acidez (determinada por TPD-NH <sub>3</sub> ) sobre la selectividad a dimetiléter (A) y formaldehído (B). Condiciones de reacción: Temperatura de reacción = 250 °C, conversión = 30 %, tiempos de contacto variable pero manteniendo la relación MeOH/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> constante.	186
Figura 5.22.	Influencia de la acidez normalizada por m <sup>2</sup> de catalizador (determinada por TPD-NH <sub>3</sub> ) sobre la selectividad a dimetiléter (A) y formaldehído (B). Condiciones de reacción: Temperatura de reacción = 250 °C, conversión = 30 %, tiempos de contacto variable pero manteniendo la relación MeOH/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> constante.	187
Figura 6.1.	Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con la temperatura de reacción con catalizadores h-WO <sub>3</sub> y W-Ti-O. Condiciones de reacción como en Fig. 4.7 y 4.8 en forma aerobia.	208
Figura 6.2.	Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con el tiempo de reacción para el catalizador h-WO <sub>3</sub> . Condiciones de reacción: Etapa aerobia como en Fig. 6.1 y etapa anaerobia, T = 313 °C y W/F= 0.073 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> ; Metanol/ N <sub>2</sub> = 6/94 (% molar); Flujo total = 100 mL/min.	210
Figura 6.3.	Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con el tiempo de reacción para el	

	catalizador W-Ti-2. Con fines comparativos se han incluido los resultados para h-WO <sub>3</sub> de la Fig. 6.2. Condiciones de reacción para W-Ti-2: Etapa anaerobia, T = 311 °C y 0.073 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> .	211
Figura 6.4.	Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con el tiempo de reacción para el catalizador W-Ti-3. Con fines comparativos se han incluido los resultados para h-WO <sub>3</sub> de la Fig. 6.2. Condiciones de reacción para W-Ti-3: Etapa anaerobia, T = 311 °C y 0.073 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> .	212
Figura 6.5.	Variación de la conversión de metanol y la selectividad a los productos mayoritarios de reacción (DME y FA) con el tiempo de reacción para el catalizador W-Ti-4. Con fines comparativos se han incluido los resultados para h-WO <sub>3</sub> de la Fig. 6.2. Condiciones de reacción para W-Ti-4: Etapa anaerobia, T = 283 °C y 0.073 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> .	213
Figura 6.6.	Variación de la conversión de metanol con el tiempo de reacción para el catalizador W-Ti-2. Los experimentos se han llevado a cabo a diferentes tiempos de contacto y diferentes temperaturas de reacción, para alcanzar conversiones iniciales similares: (■ 383 °C); (● 339 °C); y (▶ 311 °C). W/F, en g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> : 0.018, 0.037, 0.073, respectivamente.	214
Figura 6.7.	Variación de la selectividad a DME (A) y formaldehído (B) con el tiempo de reacción para el catalizador W-Ti-2. Condiciones de reacción como en Fig. 6.6.	215
Figura 6.8.	Variación de la conversión de metanol y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, dimetiléter (DME) y formaldehído+dimetoximetano (FA+DMM) con la temperatura de reacción con catalizadores W-V-O y W-V-Mo. Condiciones de reacción: como en Fig. 4.16 y 4.18 en forma aerobia para el caso del W-V-O y como en Fig. 5.4 y 5.5 para el caso del W-V-Mo.	217
Figura 6.9.	Variación de la conversión de metanol (A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, DME y FA (B), con el tiempo de reacción para el catalizador W-V-O. Símbolos: Fig. 6.9-A (◆,◇) Conversión, Fig. 6.9-B (◆,◇) FA y (◆,◇) DME. Condiciones de reacción para W-V-O: Etapa anaerobia, T = 339 °C y 0.018 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> .	218
Figura 6.10.	Variación de la conversión de metanol (A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, DME y FA+DMM (B), con el tiempo de reacción para el catalizador W-V-Mo-O. Símbolos: Fig. 6.10-A (●) Conversión, Fig. 6.10-B (●) FA y (○) DME. Condiciones de reacción para W-V-Mo-O: Etapa anaerobia, T = 310 °C y 0.018 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> .	219
Figura 6.11.	Variación de la conversión de metanol (A) y de la selectividad a los productos mayoritarios de reacción, DME y FA+DMM (B), con el tiempo de reacción para el catalizador W-V-Nb-O. Símbolos: Fig. 6.11-A (◀) Conversión, Fig. 6.11-B (◀) FA y (◀) DME. Condiciones de reacción para W-V-Nb-O: Etapa anaerobia, T = 303 °C y 0.018 g <sub>cat</sub> min mL <sup>-1</sup> .	221
Figura 6.12.	Espectro FTIR de la adsorción de metanol a 25 °C, y tras evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C, para el catalizador W-Ti-O. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca), y tras la incorporación de oxígeno (a 300 °C). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.	223
Figura 6.13.	Espectro FTIR de la adsorción de metanol a 25 °C, y tras evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C, para los catalizadores W-V-O (A) y W-V-Mo-O (B). Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca), y tras la incorporación de oxígeno (a 300 °C). Las líneas discontinuas son	224

	los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.	
Figura 6.14.	Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a 25 °C, y tras evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C, para el catalizador W-Ti-O. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.	226
Figura 6.15.	Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a 25 °C, y tras evacuación a 80, 160, 240 y 300 °C, para los catalizadores W-V-O (A) y W-V-Mo-O (B). Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.	228
Figura 6.16.	Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a 25 °C, y tras evacuación a 25, 80, 160 y 240 °C, para el catalizador W-Ti-2. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.	229
Figura 6.17.	Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a 25 °C, y tras evacuación a 25, 80, 160, 240 y 300°C, para el catalizador W-V-2. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.	230
Figura 6.18.	Espectro FTIR de la adsorción de metanol/oxígeno a 25 °C, y tras evacuación a 25, 80, 160, 240 y 300°C, para el catalizador W-V-Mo. Además, se incluye el espectro antes de la adsorción de metanol (fresca). Las líneas discontinuas son los espectros de la muestra enfriada, favoreciendo la adsorción de productos en fase gaseosa.	231

# Anexo II

***Curriculum obtenido  
durante el periodo de  
tesis doctoral***



## **Proyectos de I+D financiados en convocatorias públicas**

**TITULO:** "Desarrollo de catalizadores basados en óxidos metálicos no estequiométricos de Mo y W con propiedades acidas y/o redox para procesos de química sostenible".

**ENTIDAD FINANCIADORA:** COMISIÓN INTERMINISTERIAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CICYT) (Proyecto **CTQ2009-14495**).

**FECHA:** 2009-2012

**INVESTIGADOR PRINCIPAL:** JOSE MANUEL LÓPEZ NIETO

**Nº TOTAL INVESTIGADORES DEL PROYECTO:** 7

---

**TITULO:** "Catalizadores para la energía y el medioambiente: activación selectiva de enlaces S-H Y C-H".

**ENTIDAD FINANCIADORA:** DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TÉCNICA (Proyecto **CTQ2012-37925-C03-01**).

**FECHA:** 2013-2015

**INVESTIGADOR PRINCIPAL:** JOSE MANUEL LÓPEZ NIETO

**Nº TOTAL INVESTIGADORES DEL PROYECTO:** 5

---

## **Becas-Contrato**

**TIPO:** SUBPROGRAMA a Ayudas Predoctorales, BECA F.P.I. (FORMACIÓN PERSONAL INVESTIGADOR)

**ENTIDAD FINANCIADORA:** MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACION, (AGENCIA ESTATAL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)).

**REFERENCIA DE LA AYUDA:** BES-2010-034383

**DURACIÓN:** Desde 01/09/2010 hasta 31/08/2014

**BECA ASOCIADA AL PROYECTO:** **CTQ2009-14495**

**CENTRO DE APLICACIÓN DE LA AYUDA:** INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA DE VALENCIA (CENTRO MIXTO UPV-CSIC).

---

## **Tesina o DEA**

Máster Oficial en Química Sostenible (Interuniversitario) por la Universidad Politécnica de Valencia e Instituto de Tecnología Química; Octubre 2010 hasta 23/12/2011.

### **Publicaciones, documentos científicos y técnicos**

- M. D. Soriano, A. Chieragato, S. Zamora, F. Basile, F. Cavani, J. M. López Nieto; *"Promoted Hexagonal Tungsten Bronzes as Selective Catalysts in the Aerobic Transformation of Alcohols: Glycerol and Methanol"*. Original Paper. Top Catalysis Vol. 59 (2) (2016) 178-185.  
([doi:10.1007/s11244-015-0440-7](https://doi.org/10.1007/s11244-015-0440-7)).
- A. Chieragato, M. D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, J. M. López Nieto; *"One-pot Glycerol Oxidehydration to Acrylic Acid on Multifunctional Catalysts: Focus on the influence of the Reaction Parameters in respect to the Catalytic Performance"*. Applied Catalysis B: Environmental 150-151 (2014) 37-46.  
(<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.045>).

### **Contribuciones a Congresos Nacionales e Internacionales**

1. M.D. Soriano, S. Zamora, P. Concepción y J. M. López Nieto.  
Comunicación Oral.  
Título: *"Estudio de la transformación de metanol en condiciones aeróbicas, con catalizadores basados en óxidos mixtos de vanadio y wolframio (W)"*,  
Congreso SECAT (Sociedad Española de Catálisis), 26-28 Junio de 2013, Sevilla.

2. A. Chierogato, M. D. Soriano, F. Basile, G. Liosi, S. Zamora, P. Concepción, F. Cavani, José M. López Nieto.  
Comunicación Oral.  
Título: *“Oxi-deshidratación de glicerol a acroleína y ácido acrílico sobre óxidos mixtos de W/V/Nb y W/V/Mo”*,  
Congreso UBIOCHEM IV, 14-16 de Octubre de 2013, Valencia.
3. C. Bandinelli, A. Chierogato, M.D. Soriano, F. Basile, F. Puzzo, S. Zamora, P. Concepción, G. Puglia, F. Cavani, J. M. López Nieto.  
Comunicación Oral.  
Título: *“One-pot Glycerol Oxidehydration to Acrylic Acid on Tungsten-Vanadium Mixed Oxides as Multifunctional Catalysts”*,  
Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources, DGMK Conference, October 13-15, 2014, Berlín, Germany.
4. A. Chierogato, M. D. Soriano, E. García-González, S. Zamora, F. Basile, P. Concepción, F. Cavani, J.M. López Nieto.  
Comunicación Oral.  
Título: *“Substituted-hexagonal tungsten bronzes: correlation between physical-chemical features and catalytic performance. The example of glycerol oxidehydration”*,  
8th International Symposium on Group of Five Elements, June (2014), Málaga (Spain).
5. M.D. Soriano, A. Chierogato, S. Zamora, C. Bandinelli, F. Cavani, J.M. Lopez Nieto.  
Título: *“V, Nb, and Ti-promoted hexagonal tungsten bronzes as selective catalysts in the transformation of glycerol and methanol in aerobic conditions”*.  
Keynote.  
XII European Congress on Catalysis, 30 August to 4 September (2015), Kazan (Russia).

