



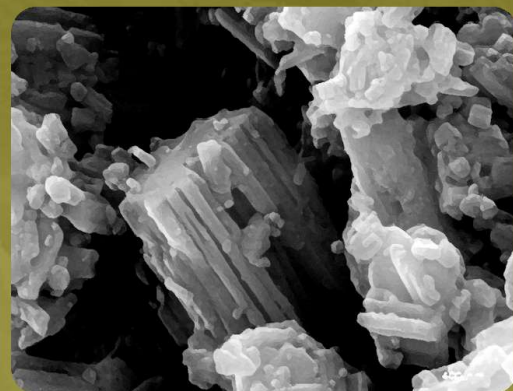
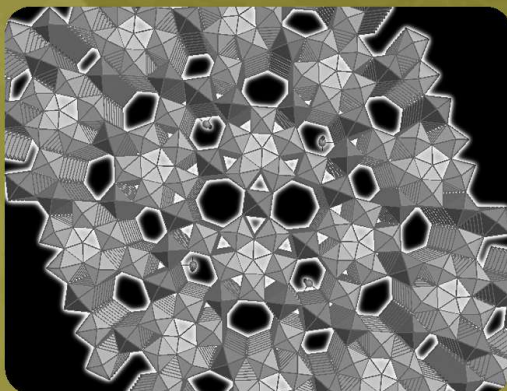
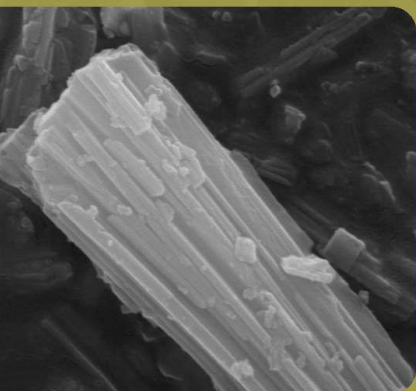
UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



TESIS DOCTORAL

**OXIDACIÓN SELECTIVA DE
HIDROCARBUROS LIGEROS SOBRE
CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS
METÁLICOS MIXTOS**

Realizada en:

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)

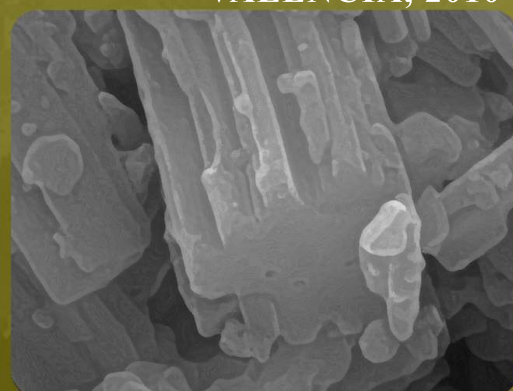
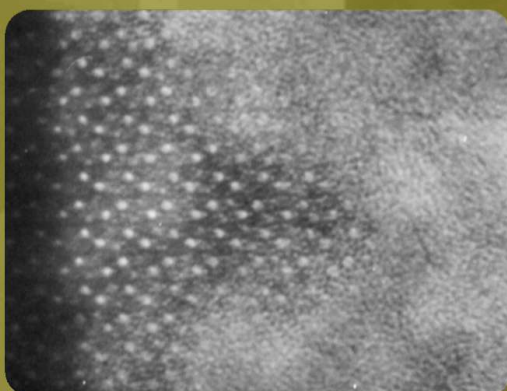
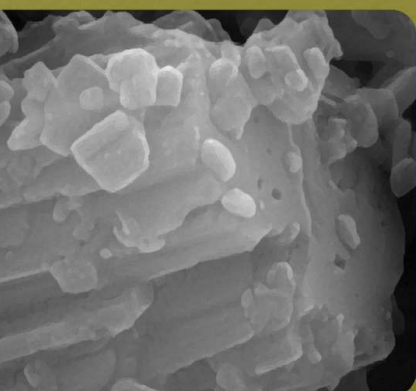
Presentada por:

FRANCISCO IVARS BARCELÓ

Dirigida por:

Prof. JOSÉ MANUEL LÓPEZ NIETO

VALENCIA, 2010





UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

TESIS DOCTORAL

OXIDACIÓN SELECTIVA DE
HIDROCARBUROS LIGEROS SOBRE
CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS
METÁLICOS MIXTOS

Realizada en:

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)

Dirigida por:

Prof. JOSÉ MANUEL LÓPEZ NIETO

Presentada por:

FRANCISCO IVARS BARCELÓ

Para optar al Título de:

Doctor en Química, con Mención Europea

VALENCIA, 2010

Agradecimientos

Hace ocho años, durante el penúltimo curso académico de mi licenciatura en Química, me dediqué a visitar todos los institutos de investigación de los que tenía conocimiento, con la intención de conseguir realizar prácticas formativas complementarias. Todas las personas con las que me entrevistaba tenían algo en común: ninguna tenía problemas con que realizara prácticas formativas en su instituto... pero a todos les faltaba algo. Fue por casualidad, un día que andaba por la UPV, se me ocurrió echar un vistazo a uno de esos carteles informativos con el plano y la descripción de todas las instalaciones. Fue entonces cuando encontré el nombre del Instituto de Tecnología Química. Ya me había hablado de él un profesor del departamento de química inorgánica, Carlos Gómez (uno de los mejores docentes que he tenido, brillante y humilde, motivado y motivador). En ese preciso momento decidí acudir para informarme. Preguntando, acabé en el despacho de gerencia. Allí estaba Amparo Mifsud, quien amablemente me recibió. De modo que hablamos acerca del ITQ y de mis inquietudes. Gracias a su mediación me dio a conocer a José Manuel López Nieto. Y a partir de ahí empezó todo lo que finalmente ha tenido como resultado la presente memoria de Tesis doctoral. Primero fueron prácticas en verano, que llevaron a más prácticas en invierno, al proyecto final de carrera, a contratos de investigación, y finalmente beca para Tesis doctoral (BES-2004-4765):

Financiada por el Ministerio de Educación y Ciencia con cargo al proyecto
PPQ2003-03946

Quiero agradecer a Amparo Mifsud su voto de confianza con aquel chaval ingenuo e ilusionado que hace ocho años entro en su despacho por primera vez. Gracias también, porque desde entonces siempre lo ha tenido abierto *para lo bueno y para lo malo* (como dice ella).

Agradecer al Prof. José Manuel López Nieto, la oportunidad que me ha brindado al depositar su confianza en mí para realizar esta tesis. Desde la primera entrevista me contagió todo su entusiasmo por este trabajo, la investigación, y desde entonces no le he visto perder ni un ápice de esa ilusión.

Gracias por su tiempo, sus consejos, sus ideas. Gracias por su motivación y por todo el interés que ha puesto en mi formación en el campo de la investigación química.

También quiero dar las gracias especialmente al director del Instituto, el Prof. Avelino Corma, siempre disponible con una sonrisa, a pesar de sus innumerables obligaciones, para cualquier cosa que he podido necesitar. Por sus sinceros y sabios consejos, y en especial por su apoyo profesional.

Agradecer a todas las personas que con su trabajo han colaborado en la consecución de esta tesis:

Benjamín Solsona (mi modesto compañero y amigo), Pablo Botella (maestro en el arte de la síntesis), Patricia Concepción, Enrique Rodríguez, Ana Dejoz, M. Isabel Vázquez, José Luís Jordá. A todo el personal de caracterización: Chusa, Fanny, Rosa, Maribel, Amparo, Alejandro, Adelina.

Al personal de administración: Inma, Mónica (mi *ángel de la guarda personal*), M^a Amparo, Inma, Agustín, etc.

Al personal de informática y de taller, por su inestimable ayuda técnica sin la cual nada de esto habría sido posible: M^a José, Javi, Paquito, Jose, Javier Pérez, Javier Zamarripa, etc.

A M^a Jesús (biblio) por su eficiente ayuda en la ardua tarea de conseguir información científica.

A Clara, por su atenta y rápida respuesta siempre que he necesitado de su ayuda.

Al personal del departamento de microscopía de la UPV por todos sus consejos y apoyo técnico y profesional: Manolo y José Luís.

Al personal del departamento de microscopía de la UV: Enrique, Pilar, M^a Teresa; y al responsable del equipo de microscopía de alta resolución, Said.

Gracias a Jean-Marc Millet por darme la oportunidad de realizar una estancia con su grupo de investigación en el IRCELYON (CNRS) de Lyon (Francia). Y a todas las personas que allí conocí y se portaron bien conmigo.

A Laurent Baumes por su inestimable ayuda para encontrar el alojamiento más adecuado durante mi estancia en Lyon.

A Belén Albela y Laurent Bonneviot por acogerme tan amablemente en sus instalaciones de L'Ecole Normale Supérieure, poniendo a mi entera disposición todo su instrumental de EPR, prestándome todos sus conocimientos técnicos y toda su ayuda de modo totalmente desinteresado.

Me gustaría agradecer, en general, a todas las personas que he tenido el placer de conocer desde que empecé a trabar en el ITQ, y que me han prestado su ayuda y amistad, algunos/as de los cuales no siguen trabajando aquí: Vicente (la primera persona que se interesó por saber de mí), Eva Barea, María, Vero (que ha sido mamá), Eva Briz, Natalí (namorlan), Isi, Xampa, Yoli (*Preciosi*), Sandra, Yannick (Yeinick *quediusmatius*), Víctor, Ruthy, Inma, Tífanys, Amparito, Noemí, Pedro (*canijo*), Inés, Irene, Ernest, Carlos, Estefanía (Bologna). A Dolo y Selene (mis compis del equipo JM, unidos en la lucha contra la rebelión de los cromatografos), Aroa, Cristinas, Isabel, J. Gaona, Manolo y Pedro (mi primo perdido), Belén, Xelo, Raquel, Yonhy (Spiderman), Diego, Gonzalo (Gonso), Tania, Andrés, Salveta (*salvem el Cabanyal*), Javi, Violeta, Guillermo, Helen, Laurent. A Santi y Reichel

(mis dos Topcombi-compis de Terneuzen). A Miguel, maestro autodidacta de las artes informáticas siempre dispuesto a compartir sus descubrimientos.

A todos los Investigadores, Profesores, Científicos, Personal en general, del ITQ, que han estado disponibles para cualquier consulta que he podido necesitar: Teresa, Vicente, Fernando (el último caminante), Urbano, Cristina, Ximo, Paco, Agustín, mi amigo Germán, Eduardo (compañero de rondas), Marian, Maite, Xesc, Ángel, José Serra (Spiderman, el origen).

A los evaluadores y a los miembros del tribunal de tesis que han aceptado amablemente dedicar parte de su tiempo a valorar esta memoria. A quienes aprovecho para pedir disculpas por los posibles inconvenientes que les haya podido ocasionar.

Y por último, pedir disculpas también a todas las personas que seguro he olvidado nombrar ahora, dadas la circunstancias (las prisas...y la mente, que juega malas pasadas), pero que también merecen mi agradecimiento de una forma u otra. Sé que es difícil pero, por favor, no me lo tengáis en cuenta.

Un agradecimiento especial a mi amiga Chus, a quien muchos conoceréis como la chica que hace los pósters de tela (info@uribedigital.com). Las noches sin dormir y los fines de semana trabajando incansablemente en la edición e impresión de esta tesis no tienen precio. Sinceramente, pienso que sin su ayuda no habría sido posible conseguir este resultado.

Gracias también a todas las personas de mi familia, de sangre, política y de alma, que me han apoyado. Especialmente, quiero dar las gracias a mi hermano, que ha solucionado, en tiempo récord y como por arte de magia, problemas informáticos inesperados, surgidos durante el proceso de escritura y elaboración de la memoria, tratamientos de texto y de imagen.

Mi agradecimiento más especial es sin duda para mi mujer, Ana, por su apoyo incondicional, por las noches que ha dormido sola, por los fines de semana que hemos pasado en casa sin salir, mientras yo me dedicaba a esta tesis. Por su confianza en mis aptitudes y mi capacidad, y por sus palabras de ánimo, sobre todo en los momentos de debilidad, cuando me embargaban las dudas y la frustración. Por su comprensión. Por no poder escucharla cuando ella lo necesitaba. Por todo su tiempo, que lo ha dedicado a que yo me sintiera lo más cómodo posible para desarrollar mi trabajo que, como todos los que nos dedicamos a esto ya sabemos, no entiende de horarios, ni de días festivos.

También me gustaría señalar que para mí esta tesis no son sólo los resultados, las discusiones y conclusiones que se exponen. Mientras los años de tesis iban

transcurriendo he vivido algunos de los momentos más felices de mi vida, pero también de los más tristes y sobrecogedores.

Desde que empecé a trabajar en el ITQ, recién salido de la universidad, viviendo de alquiler con Ana, entonces novios, y con nuestra perrita (Niebla); hasta ahora, hipotecados, 5 años de casados y esperando, con una ilusión inmensa, nuestro primer hijo. Cuantos cambios en tan poco tiempo.

Pero desgraciadamente, no todos los cambios han sido buenos, demasiados seres queridos nos han dejado por el camino. Primero fue Niebla.

Luego yo perdí a mis dos abuelos. Primero mi abuelo Manolo; hace unos meses, mi abuelo Paco. Tuve la suerte de tenerlos en mi vida durante muchos años, aunque me hubiera gustado haber podido dedicarles más tiempo en estos últimos.

Ana perdió a su mamá, Carmen, demasiado pronto, hace un año aproximadamente. Su padre, Vicente, perdió a su *amada esposa*. Yo perdí a *my mother in law* (el inglés expresa mejor lo que siento), la mujer más valiente que he conocido. Y nuestro futuro hijo perdió una abuela, antes de tiempo.

Quizás todo esto pueda parecer fuera de lugar. Yo en cambio opino que todas las personas que han marcado mi vida y me han hecho ser quien soy, estén o no presentes, merecen ser recordadas abiertamente, con orgullo y sinceridad. Pues en esta tesis hay uno poco de todas y cada una de ellas.

Esta tesis se la dedico a todas las personas, tanto presentes como ausentes, o que están por llegar, que de algún modo u otro han estado presentes en mi mente y me han inspirado mientras todas y cada una de las líneas de esta memoria eran escritas.

ÍNDICE

RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
RESUM	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Oxidación selectiva de hidrocarburos ligeros.....	3
1.2 Las olefinas en la industria petroquímica.....	4
1.2.1 Problemática del empleo de olefinas	7
1.3 Hidrocarburos saturados como alternativa al empleo de olefinas	9
1.4 Aspectos clave en la oxidación selectiva de alcanos ligeros sobre óxidos metálicos mixtos	11
1.5 Obtención de olefinas a partir de alcanos.....	17
1.6 Obtención de compuestos oxigenados a partir de alcanos.....	22
1.7 Oxidación y amoxidación selectiva de propano	25
1.7.1 Aspectos generales	25
1.7.2 Sistemas catalíticos para oxidación y amoxidación selectiva de propano	28
1.8 Catalizadores OMM de Mo-V para oxidación de propano a ácido acrílico.....	31
1.8.1 Antecedentes.....	31
1.8.2 Características de los catalizadores basados en OMM con Mo-V	33
1.8.3 Propiedades catalíticas de las fases M1 y M2	40
1.8.4 Síntesis de catalizadores basados en OMM con Mo y V.....	42
1.9 Cinética y mecanismos de reacción para la oxidación de propano a ácido acrílico.....	46
1.10 Objetivos y alcance de la Tesis.....	56
2. EXPERIMENTAL.....	59
2.1 Preparación de catalizadores	61

2.1.1	Preparación de catalizadores bronce con Molibdeno y Vanadio.....	61
2.1.1.1	Método hidrotermal.....	61
2.1.1.2	Método de co-precipitación.....	61
2.1.2	Preparación de catalizadores de pirofosfato de vanadilo (VPO)	62
2.1.3	Tratamientos térmicos de activación de catalizadores.....	63
2.1.3.1	Activación térmica en aire.....	63
2.1.3.2	Activación térmica en N ₂	64
2.1.3.3	Activación en condiciones de reacción.	64
2.1.4	Tratamientos después de la activación	65
2.1.4.1	Incorporación de promotores por impregnación	65
2.1.4.2	Eliminación de fases cristalinas por lavado	66
2.2	Técnicas de caracterización de catalizadores.	67
2.2.1	Análisis químico por AES-ICP.....	67
2.2.2	Determinación de la superficie específica (BET).....	68
2.2.3	Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA).....	70
2.2.4	Difracción de rayos X en polvo (DRX).....	71
2.2.5	Espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (RD UV-vis)	74
2.2.6	Espectroscopía de absorción infrarroja (IR).....	75
2.2.6.1	Procedimiento IR transmisión.....	76
2.2.6.2	Procedimiento FTIR de adsorbente-adsorbato.....	76
2.2.7	Espectroscopía Laser Raman (LSR).....	77
2.2.8	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	79
2.2.9	Espectroscopía XANES.....	80
2.2.10	Microscopía Electrónica.....	82
2.2.10.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos-X.....	83
2.2.10.2	Microscopía electrónica de Transmisión (TEM y HRTEM)	86
2.2.11	Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	88
2.3	Ensayos catalíticos.....	91
2.3.1	Sistema de reacción	91
2.3.2	Preparación del lecho catalítico	93

2.3.3	Descripción de un experimento o ensayo catalítico.....	94
2.3.4	Análisis de los productos de reacción.....	96
2.3.5	Parámetros descriptores de las propiedades catalíticas.....	99
2.3.6	Alcance de la reacción térmica u homogénea.....	100
3.	ÓXIDOS MIXTOS Mo-V-X CON Y SIN Nb.....	101
3.1	Catalizadores Mo-V-X (X= Sn, Sb, Bi ó Te)	103
3.1.1	Consideraciones generales.....	103
3.1.2	Resultados y discusión.....	104
3.1.2.1	Caracterización físico-química de los materiales.....	104
3.1.2.2	Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propano.....	115
3.2	Estudio preliminar sobre la incorporación de Nb en catalizadores Mo-V-X (X= Te ó Sb).....	117
3.2.1	Consideraciones generales.....	117
3.2.2	Caracterización físico-química de los materiales	120
3.2.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	125
3.2.4	Discusión	127
3.3	Efecto de la incorporación de Nb y/o ácido oxálico en la síntesis hidrotermal de catalizadores Mo-V-Te.....	130
3.3.1	Consideraciones generales.....	130
3.3.2	Caracterización físico-química de los materiales	131
3.3.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	141
3.3.4	Discusión	143
3.4	Conclusiones.....	146
4.	ÓXIDOS MIXTOS Mo-V-Sb PROMOVIDOS CON METALES ALCALINOS.....	149
4.1	Incorporación de metales alcalinos sobre catalizadores Mo-V-Sb mediante impregnación.....	154
4.1.1	Consideraciones generales.....	154
4.1.2	Caracterización físico-química de los materiales	155

4.1.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	160
4.1.4	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propeno.....	163
4.1.5	Discusión.....	166
4.1.5.1	Influencia de los metales alcalinos en la actividad y estabilidad térmica de catalizadores Mo-V-Sb.....	166
4.1.5.2	Influencia de los metales alcalinos en la selectividad a ácido acrílico de los catalizadores Mo-V-Sb	171
4.1.5.3	Sobre la relación atómica K/Mo óptima.....	176
4.2	Incorporación de metales alcalinos en el gel de síntesis.....	178
4.2.1	Consideraciones generales.....	178
4.2.2	Caracterización físico-química de los materiales	179
4.2.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	193
4.2.4	Discusión.....	197
4.3	Influencia de los tratamientos térmicos de activación.....	205
4.3.1	Consideraciones generales.....	205
4.3.2	Caracterización físico-química de los materiales	206
4.3.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	221
4.3.4	Discusión.....	224
4.4	Conclusiones.....	230
5.	CATALIZADORES Mo-V-Sb CON FASE M1 PURA.....	235
5.1	Aspectos clave del método de preparación.....	237
5.1.1	Consideraciones generales.....	237
5.1.2	Caracterización físico-química de los materiales	239
5.1.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	251
5.1.4	Discusión.....	257
5.2	Catalizadores óxidos MoV-Sb-A con fase M1 pura (A= Li, Na, K, Rb ó Cs).....	260
5.2.1	Consideraciones generales.....	260

5.2.2	Caracterización físico-química de los materiales	260
5.2.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	266
5.2.4	Discusión.....	269
5.3	Influencia del método de incorporación de potasio en catalizadores de fase M1 pura.....	271
5.3.1	Consideraciones generales.....	271
5.3.2	Caracterización físico-química de los materiales	272
5.3.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano.....	282
5.3.4	Discusión.....	285
5.4	Conclusiones.....	288
6.	ÓXIDOS MIXTOS DE Mo y V PARA OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCANOS LIGEROS.....	293
6.1	Deshidrogenación oxidativa de etano (DHO).....	297
6.1.1	Consideraciones generales.....	297
6.1.2	DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Te-Nb.....	299
6.1.3	DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Sb impregnados con cationes de metales alcalinos	302
6.1.4	DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Sb preparados con cationes de metales alcalinos en el gel de síntesis	306
6.1.5	DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Sb con fase M1 pura.....	311
6.1.6	Discusión.....	315
6.2	Oxidación selectiva de n-butano.....	319
6.2.1	Consideraciones generales.....	319
6.2.2	Caracterización de catalizadores.....	320
6.2.3	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de n-Butano	322
6.2.4	Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de 1-Buteno	325
6.2.5	Estudio mediante FTIR de 1-buteno adsorbido	329
6.2.6	Discusión.....	334

6.2.6.1	Sobre la naturaleza de las fases cristalinas.....	334
6.2.6.2	Sobre el esquema de reacción en la oxidación de n-butano.....	336
6.3	Estudio comparativo de la oxidación parcial de alcanos C ₂ -C ₄	339
6.3.1	Consideraciones generales.....	339
6.3.2	Discusión.....	340
6.4	Conclusiones.....	345
7.	CONCLUSIONES GENERALES.....	349
	GENERAL REMARKS.....	355
	BIBLIOGRAFÍA.....	361
	ANEXO I: Índice de Tablas, Esquemas y Figuras.....	375
	ANEXO II: Reactivos utilizados.....	393
	ANEXO III: Gestión de residuos.....	399
	ANEXO IV: Curriculum obtenido durante el período de Tesis doctoral....	405
	ANEXO V: Scientific publications from results obtained during the Thesis period and related with the present task.....	411

RESUMEN

La presente tesis doctoral muestra un estudio sobre la síntesis y caracterización de bronce basados en óxidos metálicos de Mo y V, para ser empelados como catalizadores en reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos de cadena corta (C₂-C₄), como la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano y en especial para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.

Mediante síntesis hidrotermal se han preparado óxidos ternarios Mo-V-X (X= diferentes metales), obteniendo catalizadores activos y selectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico únicamente en el caso de los materiales con Sb ó Te. Posteriormente, se ha estudiado la influencia de parámetros de síntesis y la incorporación de promotores en las propiedades catalíticas de estos materiales. Cabe destacar que tanto la presencia de agentes reductores y/o la incorporación de promotores en el gel de síntesis (niobio o metales alcalinos), como las características de los procedimientos de activación o la modificación de los catalizadores mediante tratamientos post-síntesis (incorporación selectiva de promotores o tratamiento con disoluciones acuosas de agua oxigenada), pueden mejorar sustancialmente las propiedades catalíticas de estos materiales.

Las propiedades químico-físicas de los materiales obtenidos se han determinado mediante el empleo combinado de diversas técnicas espectroscópicas (IR, UV-vis, Raman, XPS, EPR y XAS), DRX, microscopía electrónica (SEM/TEM/HRTEM), análisis de las características ácidas (TPD-NH₃), etc.

Comparando los resultados catalíticos y de caracterización se ha conseguido establecer aspectos clave de la síntesis y modificación de estos materiales, lo cual nos ha permitido desarrollar nuevos catalizadores que, aún manteniendo la misma estructura cristalina básica, presentan mejoras sustanciales en las propiedades catalíticas. Así, se han conseguido obtener catalizadores con rendimientos catalíticos muy superiores a los obtenidos con los catalizadores ternarios de partida, tanto para la oxidación de propano a ácido acrílico como para la DHO de etano.

Adicionalmente, se ha estudiado la oxidación selectiva de n-butano sobre algunos catalizadores representativos preparados para el presente estudio. Con ello se han obtenido interesantes resultados, ya que la productividad a anhídrido maleico alcanzada fue significativamente mayor que la obtenida con un catalizador V-P-O industrial convencional.

Finalmente, el estudio comparativo de la oxidación parcial de etano, propano y n-butano, así como el análisis *in situ*, mediante espectroscopía infrarroja, de la evolución de intermedios de reacción adsorbidos sobre estos materiales, nos ha permitido establecer los aspectos claves para el desarrollo de sistemas catalíticos más eficientes y particularizados para cada una de las reacciones estudiadas.

ABSTRACT

The present doctoral thesis presents a study on the synthesis and characterization of V- and Mo-containing mixed metal oxide bronzes to be used as catalysts in partial oxidation reactions of light alkanes (C₂-C₄), such as oxidative dehydrogenation of ethane, and especially for the selective oxidation of propane to acrylic acid.

Ternary mixed metal oxides Mo-V-X (X= different metals) have been prepared hydrothermally, obtaining effective catalysts in the partial oxidation of propane to acrylic acid only in the case of Sb- and Te- containing materials. Then, the influence of synthesis parameters and the incorporation of promoters have been also studied in the catalytic behavior of those materials. The results shows that the presence of reducing agents and/or the incorporation of promoters (niobium or alkali metals) in the synthesis gel, as well as the activation procedure and the post-synthesis modifications (selective incorporation of promoters or the treatment of solids with aqueous solutions of H₂O₂), can improve the catalytic behavior of these materials.

The physico-chemical characteristics of catalysts have been determined by using several spectroscopic techniques (i.e. IR, UV-vis, Raman, XPS, EPR, XAS), XRD, electron microscopy (SEM/TEM/HRTEM), and the analysis of the surface acid characteristics (TPD-NH₃).

Combination of catalytic and characterization results has allowed the determination of key aspects in the synthesis and modification of catalysts. This has allowed the development of new materials, with the same crystalline structure, but improving substantially their catalytic behavior. In this way, yields of acrylic acid (from propane) or ethene (from ethane) higher than those achieved over ternary metal oxides has been achieved.

Additionally, the most representative catalysts prepared in the present research have been tested in the selective oxidation of n-butane showing very interesting results. The optimal catalyst has achieved productivity to maleic anhydride higher than that obtained with a conventional V-P-O industrial catalyst. Unfortunately, the selectivity to maleic anhydride is still higher for the V-P-O catalyst.

Finally, and from the comparative study of the partial oxidation of ethane, propane and n-butane, as well as from the *in situ* analysis, by infrared spectroscopy, about the evolution of reaction intermediates adsorbed over those materials; the present thesis proposes some of the key aspects to be considered in the development of particularized and efficient catalytic systems according to both the reactant and the reaction product desired.

RESUM

La present tesi doctoral mostra un estudi sobre la síntesi i caracterització de bronzes basats en òxids metàl·lics de Mo i V, per a ser utilitzats com a catalitzadors en reaccions d'oxidació parcial d' hidrocarburs de cadena curta (C₂-C₄), com la deshidrogenació oxidativa (DHO) de età, i en especial per a l'oxidació selectiva de propà a àcid acrílic.

De primera banda, es varen preparar òxids metàl·lics ternaris Mo-V-X (X= diferents metals), obtenint catalitzadors actius i selectius per a l'oxidació de propà a àcid acrílic, només per al cas dels materials amb Te ó Sb. Llavors, es va estudiar la influència de paràmetres de síntesi, a més de l'incorporació de promotors, en el comportament catalític d'aquestos materials. Així, tant la presència d'agents reductors i/o l' incorporació de promotors (niobi o metals alcalins) al gel de síntesi, com les característiques del procediment d'activació i les modificacions del catalitzador per mediació de mètodes post-síntesi (incorporació selectiva de promotors o tractament dels sòlids amb dissolució aquós de peròxid d'hidrogen), poden millorar el comportament catalític d'aquestos materials.

Les característiques físico-químiques dels materials obtinguts s'han determinat utilitzant diverses tècniques espectroscòpiques (IR, UV-vis, Raman, XPS, EPR, XAS), XRD, microscòpia electrònica (SEM/TEM/HRTEM), així com per l'anàlisi de les característiques àcides de la superfície (TPD-NH₃). Així, mitjançant la comparació dels resultats catalítics i de caracterització, s'han determinat aspectes clau de la síntesi i les modificacions dels catalitzadors. Tot això ens a permés desenvolupar nous materials que, encara que mantenen la mateixa estructura cristal·lina bàsica, presenten millores substancials de les seues propietats catalítiques. Així, s'han obtingut catalitzadors que presenten rendiments catalítics molt superiors als obtinguts amb els catalitzadors ternaris d'origen, tant per a l'oxidació de propà a àcid acrílic, com per a la DHO de età.

Addicionalment, s'ha estudiat l'oxidació selectiva de n-butà sobre alguns catalitzadors representatius preparats. Amb això s'han obtingut interessants resultats, ja que la productivitat a anhídrid maleic aconseguida va ser significativament major que la obtinguda amb un catalitzador V-P-O industrial conveccional.

Finalment, l'estudi comparatiu de l'oxidació parcial d'età, propà i n-butà, a més de l'anàlisi, mitjançant espectroscòpia IR, de l'evolució d'intermedis de reacció adsorbits sobre aquestos catalitzadors; ha permés establir alguns dels aspectes clau a tindre en compte a l'hora de desenvolupar sistemes catalítics eficients i particularitzats per a cadascuna d'aquestes reaccions estudiades.



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Oxidación selectiva de hidrocarburos ligeros

Los procesos de oxidación selectiva son una de las tecnologías más importantes en la Industria Química actual. Durante las últimas seis décadas, una de las aplicaciones más importantes de este tipo de reacciones ha sido la funcionalización de olefinas e hidrocarburos aromáticos para su transformación en monómeros de gran interés en la industria de polímeros. Estos procesos son imprescindibles en la sociedad actual, ya que a partir de ellos se produce alrededor del 25 % de los compuestos orgánicos más relevantes usados en la producción industrial de bienes de consumo [1-15]. Entre estos compuestos se incluyen: óxido de etileno, óxido de propileno, acrilonitrilo, ácido acrílico, acroleína, ácido metacrílico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, 1,2-dicloroetano, ciclohexanol, ciclohexanona, fenol, y MTBE (metil tert-butil éter). En la mayoría de los casos, los procesos se llevan a cabo en fase heterogénea, aunque todavía existe un número considerable de procesos que se realizan mediante procesos de catálisis homogénea (Tabla 1.1).

En el caso de los procesos de oxidación catalítica heterogénea, las olefinas han sido, hasta el momento, la materia prima más empleada. La obtención relativamente fácil a partir del petróleo, junto a su alta reactividad (pueden emplearse temperaturas de reacción moderadas, entre 300 y 450 °C), han hecho de las olefinas una de las materias primas básicas (*building blocks*) en la industria petroquímica. Sin embargo, la gran demanda actual y la dificultad de aumentar la producción mundial con los medios existentes hoy en día, junto a motivos medioambientales (alto consumo de energía y tasas de CO₂ relativamente altas, asociados al proceso de producción de olefinas), justifican el desarrollo de nuevos métodos de producción de olefinas y/o la sustitución de olefinas por otras materias primas más accesibles, baratas y menos contaminantes. En este sentido, los alcanos ligeros (etano, propano o n-butano, además de metano) parecen materias primas adecuadas.

Es por esto que, en los últimos veinte años, se ha estudiado intensamente, tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado, la síntesis de nuevos materiales para ser empleados como catalizadores en procesos de oxidación parcial de alcanos. Para ello, se requeriría de materiales capaces de incorporar, al mismo tiempo, diferentes centros activos en entornos adecuados, con los que fuera posible llevar a cabo los procesos de oxidación selectiva de alcanos en una única etapa.

Tabla 1.1 Procesos de oxidación más importantes en la Industria Petroquímica.

Substrato	Producto	Oxidante	Catalizador
Metanol	Formaldehído	Aire	Ag ó Mo-Fe-O
Eteno	Óxido de etileno	Aire	Ag/soportado
Propeno	Acrilonitrilo	Aire	Óxidos Multicomp. (Mo- Bi-P-O)
Propeno	Acroleína	Aire	Óxidos Multicomp. (Mo- Bi-P-O)
Propeno ^a	Ácido acrílico	Aire	(Mo- Bi-P-O)/Heteropoliácidos
n-Butano	Anhídrido maleico	Aire	V-P-O
o-Xileno	Anhídrido ftálico	Aire	VO _x /TiO ₂
Propeno	Óxido de propileno	H ₂ O ₂	TS-1 ^b
Eteno	Ácido acético	Aire	Pd, Cu/soportado
p-Xileno	Ácido Tereftálico	Aire	Acetatos (Co, Mn, Br)
Ciclohexano	Ciclohexanol/ona	Aire	Acetatos (Co, Mn)

^{a)} Procesos en dos etapas; ^{b)} Zeolita silicato de titanio

1.2 Las olefinas en la industria petroquímica

Las olefinas, y en especial el etileno y el propileno, son uno de los pilares fundamentales de la Petroquímica actual. El etileno es el producto principal y, para enero de 2009, la capacidad mundial para su producción fue de 126.7 millones de toneladas/año, con un crecimiento anual del 3,5% [16]. El etileno se emplea principalmente para la producción de: polietileno, óxido de etileno, dicloroetileno (cloruro de vinilo), etilbenceno (estireno), ácido acético, y etanol.

El propileno es la segunda olefina más importante, con una producción anual próxima a los 65 millones de toneladas/año, con un crecimiento anual estimado entre 4.5-5.0 %. El propileno se emplea principalmente para la producción de: polipropileno, óxido de propileno, acrilonitrilo, ácido acrílico, acroleína, cumeno, y alcohol isopropílico.

Actualmente, las olefinas se producen mediante los procesos de *craqueo en fase vapor* (o pirólisis con vapor) y *craqueo catalítico*, los cuales generan alrededor del 70 y 28 %, respectivamente, de la producción mundial de olefinas. El 2 % de olefinas restante se obtiene mediante *deshidrogenación catalítica de alcanos* y *platforming de aromáticos*.

La materia prima empleada en los procesos de pirólisis con vapor depende de los recursos naturales disponibles en cada país, lo que determina la distribución final de olefinas (Tabla 1.2). En Europa y Asia, el etileno se produce mayoritariamente mediante craqueo de nafta, gasóleo y condensados, con la coproducción de propileno, olefinas-C₄ y aromáticos (pirólisis de gasolina). En USA, Canada y Oriente Medio, el etileno se obtiene mayoritariamente mediante craqueo con vapor de etano y propano, con la ventaja de que prácticamente sólo se obtiene etileno y propileno (Tabla 1.3). En la actualidad, y a excepción de China, no se considera la posibilidad de aumentar el número de unidades de craqueo con vapor, por lo que se hace difícil aumentar la producción actual.

Hasta el momento, los mejores resultados publicados para el craqueo con vapor de etano son los siguientes [17]:

- (i) Selectividad a etileno del 84% para una conversión de etano del 54 %, a 800 °C, tiempo de residencia de 0.79 s, presión parcial de etano de 154 kPa, y 0.3 kg_{agua}/kg_{materia prima}.
- (ii) Selectividad a etileno del 78% para una conversión de etano del 69 %, a temperatura de reacción de 833 °C, tiempo de residencia de 0.75 s, presión parcial de etano de 154 kPa, y 0.3 kg_{agua}/kg_{materia prima}.

Tabla 1.2 Influencia de la naturaleza del hidrocarburo sobre la producción de olefinas durante la pirólisis con vapor.^a

Producto (% en peso)	Alimentación				
	Etano	Propano	n-Butano	nafta	Gasóleo
Hidrógeno	4,3	1,3	1,2	0,8	0,5
Metano	4,2	25,2	20,1	13,5	10,9
Acetileno	0,4	0,5	0,8	0,7	0,2
Etileno	56,0	40,9	40,4	28,4	20,6
Etano	30,0	3,6	3,5	3,9	4,8
Propadieno	0,1	0,5	1,2	0,4	0,5
Propileno	1,0	11,5	14,4	16,5	14,0
Propano	0,2	5,0	0,1	0,5	0,8
Butadieno	1,6	4,5	4,3	4,9	4,9
Butenos	0,2	1,0	1,3	5,2	3,9
Butano	0,2	0,1	2,0	1,0	0,1
C ₅ /C ₆	1,8	5,9	10,7	3,9	1,9
C ₇₊ no Aromat.	0,0	0,0	0,0	1,2	2,1
Aromáticos	0,0	0,0	0,0	10,5	12,5
< 430°C	0,0	0,0	0,0	5,2	2,6
> 430°C	0,0	0,0	0,0	3,4	19,7

^a) “Guía de mejoras técnicas disponibles en España del sector de refino de petróleo”, Centro de Publicaciones Secretaría General Técnica del Ministerio de Medio Ambiente (2004), p.109.

Tabla 1.3 Producción global en 2004 de eteno y propeno por pirólisis con vapor [18].

	Europa ^a		USA		Mundial ^b	
Materia Prima (Millones Toneladas)	90		85		300	
Desglose de las materias primas empladas (en %)	Nafta	75	Etano	55	Nafta	55
	LPG	10	Nafta	23	Etano	30
	Gas-oil	9	Propano	15	LPG	10
	Etano	6	Gas-oil	7	Gas-oil	5
Capacidad prod. de etileno (Millones Toneladas)	30-32 ^c		28-30		110-113	
Capacidad de propileno (Millones Toneladas)	17-18		16-17		53-55	
Energía total proceso (EJ) ^d	0.7-0.8		0.5-0.6		2-3	
Emisión total de CO ₂ (Millones de toneladas) ^e	53-55		43-45		180-200	

^a) Incluyendo nuevos miembros de EU y FSU; ^b) En el caso de Japón la producción de etileno es a partir de Nafta. ^c) Países Oeste de Europa: 23-24 Millones de Toneladas; ^d) Combustión de fuel y utilidades (EJ= 10¹⁸ J); ^e) Combustión de fuel, decoking y utilidades;

1.2.1 Problemática del empleo de olefinas

El empleo de olefinas en la industria petroquímica lleva asociado intrínsecamente, una serie de problemas económicos y medioambientales derivados de los procesos industriales empleados para su obtención, los cuales son procesos endotérmicos que requieren operar a elevadas temperaturas ($\sim 700\text{-}850\text{ }^{\circ}\text{C}$, dependiendo de la olefina a obtener) y generan subproductos que es necesario separar del producto de interés mediante procesos complicados y costosos. Entre estos subproductos se encuentra la formación de depósitos de carbono (coque), que tiene un efecto negativo no sólo en la selectividad sino también en el proceso. Todo esto requiere de una gran demanda energética.

Así, el craqueo con vapor (ó pirolisis con vapor) es el proceso químico que demanda mayor consumo de energía ($9338\text{ kW h/t}_{\text{etileno}}$) si se compara este valor, con los publicados para la destilación atmosférica de crudo (133 kwh/t), reformado catalítico (579 kwh/t), separación de gases GLP (298 kwh/t), alquilación de isobutano con olefinas (1038 kW h/t) o procesos de esterificación (1218 kW h/t) [19].

La pirólisis con vapor implica el calentamiento del hidrocarburo en conducciones calefactadas en presencia de vapor de agua en un horno. El calor se transfiere a las conducciones por radiación, y las bobinas están hechas de materiales de aleación capaces de soportar altas temperaturas (sobre $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el interior del reactor). Para evitar reacciones indeseadas, que pueden disminuir la selectividad a olefinas en el proceso, los reactantes deben enfriarse rápidamente. Esta etapa se realiza en intercambiadores en línea inmediatamente después de la zona de craqueo. Los productos son enfriados y separados para dar olefinas y otros sub-productos. Cuanto más pesada es la carga, mayor será el número de subproductos (Tabla 1.2). Esto significa que el etano produce mayoritariamente etileno y menos subproductos, mientras que el gasóleo da menos etileno y más subproductos (que deben ser separados del producto de interés empleando

principalmente columnas de destilación, mediante procesos complicados y costosos).

Además, esta tecnología produce coque. La cantidad de coque producido y depositado en las paredes de las conducciones calefactadas depende del tipo de combustible empleado, las condiciones de operación y la naturaleza metalúrgica de las conducciones. Adicionalmente, el coque también se produce en los intercambiadores (donde las temperaturas pueden ser de 400-700°C) [20]. Los depósitos de coque de unos pocos milímetros/centímetros de espesor dificulta la transferencia de calor, por lo que los operadores de planta tienen que elevar la temperatura lo que conduce a una mayor formación de coque. Además, la acumulación de coque favorece una caída de presión lo que resulta en una menor producción de olefinas. Con el tiempo, se debe de cerrar la unidad para eliminar el coque (decoquización o *decoking*). El *decoquing* se lleva a cabo con una mezcla de agua y aire para quemar el coque. Este proceso es muy indeseable para las plantas ya que supone una pérdida de producción de olefinas, el mantenimiento es caro y acorta la vida de las conducciones.

En el caso de la deshidrogenación catalítica y del craqueo catalítico, la formación de depósitos de carbono (coque) en el catalizador hace que sea necesaria además la regeneración del catalizador para eliminar el coque.

Por otro lado, se encuentran los factores medioambientales relacionados con las elevadas tasas de CO₂ asociadas a estos procesos de producción de olefinas, tanto las inherentes a las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso en sí, como las que derivan de la necesidad de consumir una elevada cantidad de energía (proceso altamente endotérmico). En este sentido, las emisiones de CO₂ asociadas con la producción de etileno en un proceso de craqueo con vapor son de 1200 g CO₂/kg_{etileno} [21]. Esto significa que en 2004, la emisión total de CO₂ en el mundo asociada a la producción de etileno fue de 180-200 millones de toneladas (53-55 millones de toneladas en Europa) [22].

A esto hay que sumar la creciente demanda de olefinas (principalmente de etileno y propeno), mientras que no se prevé que vaya a ir acompañada de un aumento proporcional en la producción. Todos estos factores llevan a pensar que es necesario un cambio de estrategia respecto a la producción y/o empleo de olefinas, siendo dos las alternativas más interesantes: i) un cambio en el proceso de obtención de las olefinas; siendo la deshidrogenación oxidativa del correspondiente alcano, la alternativa más atractiva (en especial para la producción de etileno); y ii) la sustitución de la olefina por su correspondiente alcano en procesos industriales de oxidación o amoxidación selectiva, siendo de especial interés la oxidación parcial de propano o la de isobutano.

1.3 Hidrocarburos saturados como alternativa al empleo de olefinas

Los hidrocarburos saturados (alcanos) de cadena corta, principalmente propano y *n*-butano, son un excedente en las fracciones ligeras del petróleo (fracción LPG: *liquefied petroleum gas*). Por otro lado, el gas natural (LNG), compuesto mayoritariamente por metano, también presenta un cierto porcentaje de otros hidrocarburos como el etano (3-5 %) o el propano (0.5-2 %). Sin embargo, hasta el momento, los excedentes de las fracciones LPG y LNG, exceptuando el etano, se han empleado mayoritariamente como combustible doméstico para generar calor.

La gran abundancia y disponibilidad de la fracción LPG como excedente en las refinerías y la existencia de grandes yacimientos de gas natural, determinan el bajo precio de cada uno de sus componentes, y ha despertado el interés por el aprovechamiento de éstos como materias primas en la industria petroquímica. En el caso del propano, por ejemplo, su olefina correspondiente (propeno) es prácticamente inexistente en el petróleo, por lo que se debe recurrir a la transformación del crudo para su obtención. Esto hace que su disponibilidad sea

inferior a la del alcano, lo que supone que su precio, sin ser excesivamente caro, sea unas tres veces superior al del propano. Aunque la diferencia en el precio depende del momento y del lugar, se puede disponer de una estimación actualizada del precio del propileno en todo momento considerando que su valor es aproximadamente entre 1.3 y 2 veces el precio de la nafta (derivado del petróleo extraído por destilación directa, utilizado principalmente como materia prima en la producción de olefinas) [14].

Hasta el momento se han comentado dos posibles ventajas del empleo de alcanos como materias primas, frente al empleo actual de las correspondientes olefinas en procesos industriales: mayor disponibilidad y menor coste de los alcanos ligeros. A esto hay que sumarle el menor impacto ambiental derivado tanto de los procesos de obtención (la obtención prácticamente directa de alcanos a partir del gas natural, hace que la tasa de CO₂ asociada a este proceso sea despreciable) como de los calores de reacción, que son mayores en el caso de los alcanos (generando más energía que se puede aprovechar). Así, en el caso del propano, la tasa de CO₂ asociada al proceso para su obtención a partir del gas natural, es de 230 g_{CO2}/Kg_{propano}, mientras que la tasa de CO₂ asociada al proceso de obtención de propeno es unas 5 veces superior (1200 g CO₂/Kg propeno) [21].

Por otro lado, los mayores calores de reacción de los alcanos, *a priori*, podrían considerarse como una desventaja, ya que suponen una mayor inversión a nivel industrial en intercambiadores de calor, reactores, etc. Sin embargo, una vez hecha la inversión inicial en la infraestructura adecuada, supondrían un mayor ahorro energético de la planta industrial, convirtiéndose, por tanto, en una ventaja adicional.

Sin embargo, el uso de alcanos también presenta inconvenientes, entre los que se incluyen su menor reactividad y la necesidad de un mayor número de etapas de reacción respecto a las necesarias a partir de las olefinas correspondientes. En los últimos años se han intentado solventar algunos de estos problemas mediante el

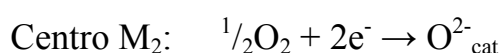
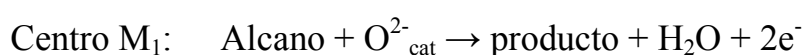
desarrollo de catalizadores más activos, que puedan ser viables a nivel industrial. Esto supone, por tanto, la necesidad de emplear catalizadores multifuncionales lo suficientemente selectivos como para evitar la combustión de los productos deseados, puesto que éstos suelen ser más reactivos que la propia parafina.

1.4 Aspectos clave en la oxidación selectiva de alcanos ligeros sobre óxidos metálicos mixtos

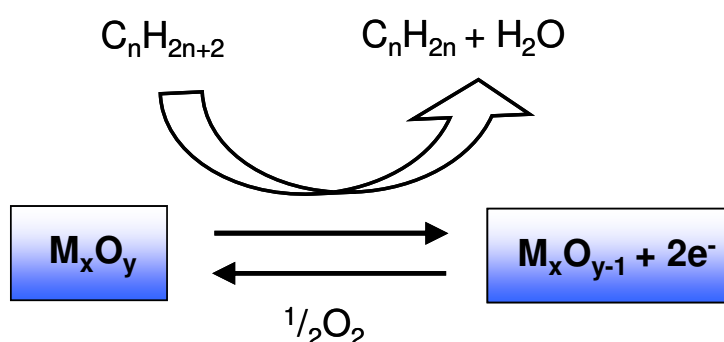
En todos los casos la reacción de oxidación de un hidrocarburo saturado se inicia con la abstracción de un hidrógeno de la molécula de alcano. Esta etapa puede dar lugar a la formación de diferentes intermedios de reacción, dependiendo del tipo de alcano y de la naturaleza de los centros activos y/o entorno de los mismos. La abstracción de un segundo hidrógeno puede dar lugar a la formación de una olefina, la cual, dependiendo del medio de reacción y del catalizador empleado, puede dar lugar a la formación de compuestos oxigenados parcialmente oxidados y/o óxidos de carbono.

Hasta el momento, los catalizadores que presentan los resultados más prometedores en las reacciones de oxidación parcial de alcanos ligeros, son aquellos basados en óxidos de metales de transición, con propiedades redox, que actúan de acuerdo con un mecanismo de oxidación reducción, propuesto inicialmente por Mars y Van Krevelen en 1954 [23], que se muestra simplificado en el Esquema 1.1. Según este mecanismo, una molécula de hidrocarburo se adsorbe sobre un centro activo del catalizador. Un oxígeno de red unido a un catión metálico M_1^{n+} , es el responsable de la abstracción del primer hidrógeno. La subsiguiente abstracción del resto de hidrógenos y la incorporación de un átomo de oxígeno del catalizador a la molécula de hidrocarburo dan lugar a la formación de un producto de oxidación parcial y H_2O [8,24]. El oxígeno de red de un centro próximo M_2^{n+} difunde hacia el centro activo que se ha reducido por el alcano, para reemplazar el oxígeno perdido durante la reacción. Finalmente, el oxígeno

molecular alimentado se incorpora al centro M_2^{m+} (adsorción y disociación del O_2) y lo reoxida a M_2^{n+} , convirtiéndose en oxígeno de red y entrando a formar parte de la estructura del catalizador. De acuerdo con este modelo, la oxidación catalítica de un hidrocarburo conlleva la reducción de un centro del catalizador por el hidrocarburo (etapa limitante a altas temperaturas de reacción), y la reoxidación del catalizador a través de otro centro por el oxígeno molecular alimentado (etapa limitante a bajas temperaturas):



El ciclo redox se completa con el oxígeno de red y por la transferencia de electrones entre los dos centros del catalizador involucrados.



Esquema 1.1 Mecanismo Mars-Van Krevelen simplificado, para una reacción de deshidrogenación oxidativa.

Por lo tanto, la capacidad de la superficie de los catalizadores para llevar a cabo este ciclo redox, en las condiciones de reacción y en los tiempos en los que se produce la reacción, dependerá de las propiedades redox de los átomos metálicos que formen el catalizador. En este sentido, los óxidos de metales de transición que resultan de interés como catalizadores de oxidación parcial, son aquellos que presentan [8]: **i)** la posibilidad de tener dobles enlaces Metal=O; **ii)** un carácter

ácido débil; **iii**) diferentes estados de oxidación; **iv**) la posibilidad de formar óxidos no estequiométricos en los que se puede cambiar el estado de oxidación con modificaciones mínimas en la estructura cristalina. Este es el caso de los óxidos de molibdeno (MoO_3 ; Mo_8O_{23} ; Mo_5O_{14} ; $\text{Mo}_{14}\text{O}_{47}$; Mo_4O_{11} ; MoO_2) o de vanadio (V_2O_5 ; V_3O_7 ; V_4O_9 ; V_6O_{13} ; VO_2). Por otro lado, la presencia de promotores puede modificar las características de estos óxidos metálicos, variando el carácter de doble enlace Metal=O, las propiedades ácido-base, modificando las propiedades redox o la estabilidad de la estructura cristalina [1-15].

Si bien los catalizadores basados en óxidos de molibdeno resultaron ser los más efectivos en procesos de oxidación parcial de olefinas [1-6,9-11,13], los catalizadores basados en óxido de vanadio parecen presentar las propiedades más adecuadas para los procesos de oxidación parcial de alcanos ligeros [1,7,8,11,12,14,15,25]. De hecho, el vanadio está presente en un buen número de catalizadores de oxidación parcial o deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros (Fig. 1.2 y Tabla 1.6).

Los resultados obtenidos con los catalizadores en los que el vanadio aparece como elemento fundamental se han relacionado con la capacidad de los grupos V=O y/o V-O-V para activar enlaces C-H de los alcanos [8] y, en algunos casos, a su capacidad de insertar átomos de oxígeno en moléculas activadas de hidrocarburo, transformando el intermedio de reacción en un compuesto parcialmente oxigenado (aldehído, ácido, anhídrido...) [1-6,9-11,13].

Uno de los factores clave en la distribución final de los productos de reacción y, por tanto, en las propiedades catalíticas de estos materiales, es el índice de coordinación de las especies de vanadio en el catalizador [7,8,26]. En este sentido, se ha observado que cuanto mayor es el índice de coordinación, mayor es la capacidad del catalizador para insertar oxígenos en el intermedio de reacción del hidrocarburo; hecho que también está favorecido por la presencia de dobles enlaces V=O [27]. Sin embargo, las especies de vanadio con bajo índice de

coordinación favorecen las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos para formar olefinas [7,8,26].

La fortaleza de los enlaces metal-oxígeno del catalizador es otro de los factores que se ha relacionado con la selectividad a compuestos oxigenados durante la oxidación de hidrocarburos [15,28]. Así, en enlaces M-O débiles (M= metal de transición), el oxígeno puede ser fácilmente cedido al intermedio del hidrocarburo, favoreciendo la formación de productos oxigenados o productos de combustión, dependiendo del entorno del centro activo del catalizador. Sin embargo, cuando el enlace M-O de la superficie del catalizador sea fuerte, la inserción de oxígeno en el hidrocarburo será más difícil y, por tanto, el catalizador es menos activo. La fortaleza del enlace M-O está relacionada con la reducibilidad del metal. Si un metal es fácilmente reducible, sus enlaces M-O serán relativamente débiles y el oxígeno de red tendrá un carácter nucleofílico. Por ejemplo, el alto rendimiento a anhídrido maleico que se obtiene a partir de *n*-butano sobre catalizadores V-P-O se atribuye, en parte, a la presencia de centros $V=O_2=V$ en el catalizador [25,29], donde los dos iones vanadio son fácilmente reducibles, y el oxígeno puede ser fácilmente eliminado de la superficie del óxido metálico, e insertado en la molécula de hidrocarburo.

Sin embargo, no sólo las características del catalizador (y sus centros activos), sino también las características de reactivos y productos deben tenerse en consideración. Así, un factor clave en la selectividad a productos de oxidación parcial durante las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos, es la diferencia de estabilidad entre el reactivo y el producto deseado, ya que cuanto mayor sea esta diferencia, más difícil resultará la obtención de un proceso selectivo (Fig. 1.2). Si un catalizador es capaz de activar un alcano de bajo peso molecular (muy estable), en principio podría ser capaz de descomponer con más facilidad el producto si éste es más reactivo. El carácter inerte de los alcanos ligeros hace que su activación requiera de catalizadores más activos y/o temperaturas superiores a las necesarias para la activación de olefinas [1-15]. Así, los centros activos de los

catalizadores de oxidación selectiva de alcanos deben ser capaces de activar selectivamente el enlace C-H específico del reactivo.

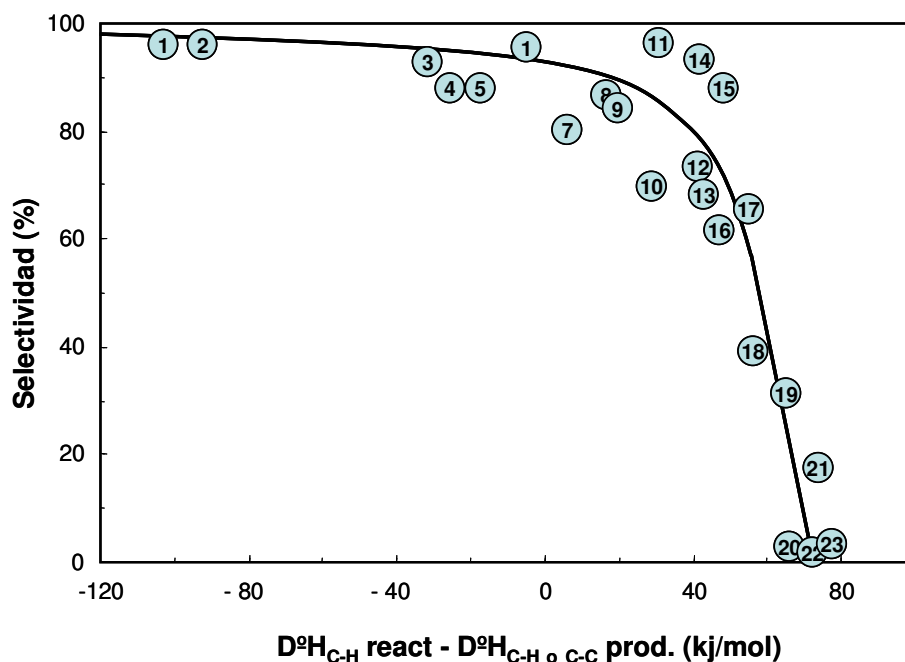


Figura 1.1 Variación de la selectividad al producto de oxidación parcial frente a la diferente estabilidad de reactivos y productos de cada reacción, expresada como la diferencia entre la entalpía de disociación del enlace C-H más débil del reactivo ($D^{\circ}H_{C-H} \text{ react.}$) y la del enlace C-H ó C-C más débil del producto ($D^{\circ}H_{C-H \text{ o } C-C} \text{ prod.}$). Conversión del 30 % [30].

Una magnitud que nos puede servir para cuantificar la estabilidad de reactivos y productos, es la energía de los enlaces C-H más débiles [30,31]. Así, un compuesto será más estable cuanto mayor sea la energía de su enlace más débil. Como norma general, los enlaces C-H más débiles se activan más fácilmente. Por lo tanto, un catalizador selectivo deberá ser capaz de activar específicamente enlaces C-H del reactivo que presenten energías de enlace alrededor de 30-40 kJ/mol más altas que el enlace C-H (ó C-C) más débil del producto de oxidación selectiva [31]. Experimentalmente se ha observado que si los enlaces más débiles del reactivo tienen una energía de enlace de más de 40 kJ/mol superior a la del enlace más débil del producto deseado, se produce un acusado descenso de la

selectividad a dicho producto de oxidación parcial (Fig. 1.2). Como ejemplo, los altos rendimientos obtenidos en la oxidación de *n*-butano a anhídrido maleico (~ 60 %) se justifican en gran medida porque no hay ningún enlace del anhídrido maleico que sea más débil que el enlace C-H más débil del *n*-butano, lo que deriva en una alta estabilidad térmica del producto obtenido. Como caso opuesto tenemos la oxidación de metano a formaldehído, que presenta rendimientos muy bajos. Esto se debe a que los catalizadores capaces de activar el C-H del metano, activan también con mucha facilidad el enlace C-H más débil del formaldehído, por lo que la reacción consecutiva de éste último es muy alta.

Batiot y Hodnett [30] relacionaron la selectividad al producto de oxidación parcial, con la diferencia entre la entalpía de disociación del enlace C-H más débil del reactivo y la entalpía de disociación del enlace C-H o C-C más débil del producto parcialmente oxidado (Fig. 1.1), observando que las bajas selectividades estaban determinadas en buena medida por la ruptura de algún enlace en el producto de oxidación parcial.

Aunque las reacciones de oxidación parcial están termodinámicamente favorecidas respecto a los procesos de deshidrogenación catalítica, las reacciones de oxidación total lo están todavía en mayor grado [31]. Por ello, se necesita también un control cinético para impedir que el producto de reacción deseado pueda ser oxidado nuevamente y/o se produzcan procesos de combustión. En este sentido, además del desarrollo de catalizadores más efectivos que favorezcan la desorción del producto de oxidación parcial deseado, el tipo de reactor puede también ayudar a obtener mejores resultados catalíticos. Entre los diferentes tipos de reactores que se han estudiado, los reactores tipo Riser [32], redox en lecho fluidizado [33,34] o reactores de bajo tiempo de contacto [35,36], parecen ser los que mejor comportamiento podrían presentar para este tipo de aplicaciones. Sin embargo, hasta el momento, los reactores multitubulares de lecho fijo y los reactores de lecho fluidizado son los más empleados en los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos [1-6,9-11,13].

1.5 Obtención de olefinas a partir de alcanos

Desde un punto de vista aplicado, el proceso catalítico más interesante para la obtención de olefinas a partir de su correspondiente alcano sería la deshidrogenación catalítica (DHC), dado que en ésta se produce también hidrógeno, de gran interés en las refinerías por su valor como fuente energética.

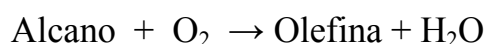


Actualmente, este tipo de reacciones se emplea para la producción de propeno (en parte), butenos, butadieno, isobuteno y estireno, operando a altas temperaturas (entre 550 y 600 °C). Sin embargo, esta reacción presenta el inconveniente de ser un proceso endotérmico (entalpía de formación positiva, $\Delta G = 132, 119$ y 116 kJ/mol, para etano, propano y *n*-butano, respectivamente), por lo que la conversión máxima de alcano que se puede alcanzar, a una temperatura dada, está limitada por la constante de equilibrio de la reacción (Tabla 1.4). Además, se dan reacciones secundarias no deseadas, como el craqueo de parafinas y olefinas y, sobretodo, la formación de coque que obstruye los centros activos del catalizador y es la causa de su desactivación.

Tabla 1.4 Rendimientos máximos permitidos termodinámicamente en la deshidrogenación catalítica de alcanos ligeros.

Alimento	Rendimiento máximo (%)			T ^a para alcanzar una conversión= 50 %
	450 °C	500 °C	550 °C	
Etano	< 4	< 8	< 12	~ 720
Propano	< 10	< 20	< 35	~ 600
<i>n</i> -Butano	< 20	< 35	< 50	~ 550

Una alternativa al proceso de deshidrogenación catalítica es la deshidrogenación oxidativa (DHO) del alcano:



Esta reacción es termodinámicamente más favorable (exotérmica, $\Delta G = -102$, -115 y -118 kJ/mol, para etano, propano y *n*-butano, respectivamente) que la correspondiente deshidrogenación catalítica, permitiendo trabajar a temperaturas más bajas (Tabla 1.4). La formación de agua (por reacción de enlaces C-H con centros Metal=O de la superficie del catalizador) desplaza el equilibrio hacia la izquierda. Y además, no existe el problema de la formación de coque, ya que al estar presente el oxígeno se obtiene en su lugar óxidos de carbono como subproducto de las reacciones secundarias, lo que supone una regeneración *in-situ* del catalizador. Por lo tanto, los procesos de deshidrogenación oxidativa ofrecen la posibilidad de reducir costes debido tanto al ahorro energético que supone el empleo de hornos que operen a menores temperaturas, como al hecho de no tener procesos de desactivación del catalizador y de no ser necesario realizar limpiezas de depósitos de carbono (coque) en los reactores.

Uno de los inconvenientes de la deshidrogenación oxidativa estriba, sin embargo, en la dificultad de obtener rendimientos a olefinas altos (es decir, selectividades a olefina altas para conversiones de alcano altas). En efecto, en la mayoría de los sistemas catalíticos, un aumento de la conversión produce un aumento considerable de la formación de óxidos de carbono y un descenso de la selectividad a olefinas. Esto se produce porque: i) la velocidad de combustión de la olefina es mayor que la velocidad de formación de la olefina; ii) para aumentar la conversión del alcano es necesario en muchos casos aumentar la concentración de oxígeno de la alimentación, lo que tiende a favorecer los procesos de combustión. Así, los procesos de DHO sólo resultarían rentables y atractivos si se alcanzaran rendimientos a olefinas lo suficientemente altos como para compensar la obtención de hidrógeno (alto valor energético) que tiene lugar en los procesos de deshidrogenación catalítica. En este sentido, se ha sugerido que aquellos procesos que sean capaces de obtener rendimientos a olefina en torno al 65 % podrían ser competitivos, y resultarían interesantes para plantearse una implantación a nivel industrial [37].

Los primeros estudios sobre procesos de deshidrogenación oxidativa de alcanos de bajo peso molecular aparecieron a principios de los años 80 [15], pero sólo a partir de mediados de los 90 se empezaron a obtener sistemas catalíticos relativamente selectivos. En la Figura 1.2 se presentan comparativamente algunos de los sistemas catalíticos más efectivos para los procesos de deshidrogenación oxidativa (DHO) de alcanos.

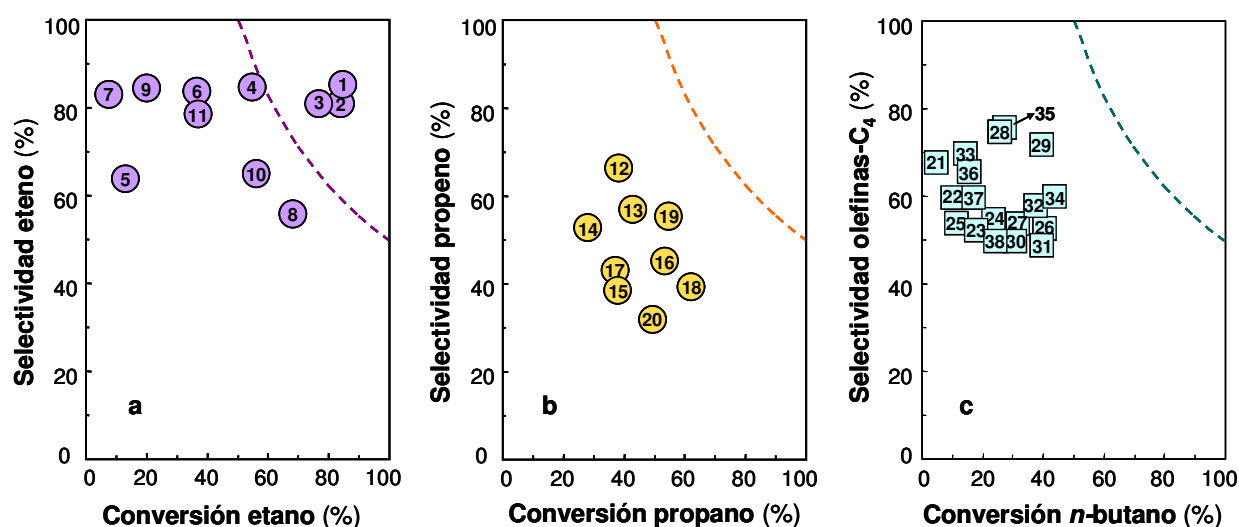


Figura 1.2 Resultados catalíticos de los catalizadores más representativos para DHO de alcanos. **a) DHO de etano:** 1) MoVTeNbO [38], 2) MoVTeNbO [39], 3) MoVTeNb [40], 4) MoVSbO [41], 5) MoVNbO [42], 6) Ni-Nb-O [43], 7) Ni/Al₂O₃ [44], 8) NiO/MgO [45], 9) NiTaNbO [46], 10) NiO/Al₂O₃ [47], 11) MoVTaTeO [48]. **b) DHO de propano:** 12) V-MCM [49], 13) V-SBA-15 [50], 14) V-MCM-48 [51], 15) V-MCM-41 [52], 16) Mo-Cl-SiO₂/TiO₂ [53], 17) V-Mg-O/SiO₂ [54], 18) V-Mg-O [55], 19) V-Mg-Ga-Mo-O [56], 20) V-Mg-O/Al₂O₃ [57]. **c) DHO de n-butano:** 21-27) V-Mg-O [58,59]; 28,29) NiMoPO [60]; 30,31) MgNiSnO [61]; 32) Mg-Ni-SO₄ [61]; 33,34) Ni-P-O [62]; 35) V-K-SO₄ [63]; 36-38) V/SiO₂ [64]. Línea discontinua delimita la región de rendimientos a olefina > 50%.

En general, los catalizadores de metales de transición soportados son relativamente selectivos en reacciones de DHO de alcanos ligeros (C₂-C₄), siendo aquellos con óxido de vanadio los que presentan mejores selectividades a temperaturas más bajas [7,8,15,26,28,65-70]. Los catalizadores con molibdeno presentan selectividades a olefinas similares a las observadas para catalizadores con vanadio, aunque por lo general son menos activos y, por tanto, precisan de

temperaturas superiores [53,69,71-75]. En general, estos óxidos de vanadio o molibdeno mejoran sustancialmente el rendimiento a la olefina cuando se soportan sobre óxidos metálicos adecuados, lo que aumenta también la estabilidad térmica y mecánica, y el área superficial de los catalizadores [26,72,73].

Sin embargo, estos sistemas catalíticos presentan selectividades a olefina bajas a conversiones de alcanos superiores al 30%, debido a que el catalizador es muy activo para la combustión de la olefina que se forma, por lo que la productividad a olefinas en todos los casos es muy baja. En este sentido se ha observado que para materiales soportados de óxidos de vanadio, molibdeno o wolframio, las diferencias en las energías de activación entre DHO de propano y combustión de propeno aumenta con el incremento de la acidez Lewis del catión ($V^V < Mo^{6+} < W^{6+}$) [69].

Por otra parte, los catalizadores con óxido de níquel, especialmente el sistema Ni-Nb-O, presentan una alta actividad y una alta selectividad a etileno durante la oxidación de etano a conversiones de etano inferiores al 30% [43,44,76,77]. Así, se pueden alcanzar rendimientos del 30-40% dependiendo de las condiciones de reacción. Probablemente, la presencia de NbO_x facilita la modificación de los centros no selectivos del NiO favoreciendo selectividades altas a etileno. Sin embargo, estos sistemas catalíticos tienen que trabajar a bajas presiones parciales de oxígeno, lo que no favorece la posibilidad de obtener rendimientos a etileno superiores al 40%.

Bashin [17], en un trabajo de revisión sobre la deshidrogenación oxidativa de etano, plantea ciertas dudas acerca de los caminos para desarrollar tecnologías avanzadas que den lugar a la obtención de rendimientos suficientemente altos como para hacer competitiva la DHO de etano frente a los procesos de pirólisis con vapor.

Los procesos de DHO de etano, propano y *n*-butano, presentan ciertas características comunes, pero también apreciables diferencias en cuanto a su reactividad y, en general, en su comportamiento en reacciones catalíticas. La reactividad se puede relacionar inversamente con las energías de los enlaces C-H

que posee cada uno de estos compuestos. Así, los enlaces C-H de carbonos terciarios presentan una energía menor que los enlaces C-H de secundarios, y éstos, a su vez, una energía menor que los enlaces C-H de primarios (Tabla 1.5). Por ello, el *n*-butano, que contiene dos carbonos secundarios, es más reactivo que el propano, que sólo tiene uno, y éste a su vez es más reactivo que el etano, cuyos dos átomos de carbono son primarios. Por lo tanto, el etano precisará de temperaturas mayores para alcanzar velocidades de reacción similares a las de los otros alcanos [28].

Tabla 1.5 Energías de enlace C-C y C-H.

Enlace	C-C	C-H primario	C-H secundario	C-H terciario	C-H alílico	C-H vinílico
Energía (kJ/mol)	376	420	401	390	361	445

Por otra parte, la selectividad a olefinas durante los procesos de ODH también tiene que ver con las características de los enlaces C-H de la olefina. Así, el etileno sólo tiene enlaces C-H vinílicos mientras que el propeno o el buteno tendría enlaces C-H vinílicos y alílicos. Dado que los enlaces C-H alílicos son mucho más reactivos que los enlaces C-H vinílicos, es lógico pensar que sea más fácil que se produzcan reacciones de degradación de la olefina en el caso del propeno o butenos que con eteno. En efecto, los resultados de mayor selectividad a olefinas se observan durante procesos de DHO de etano a eteno [28].

Recientemente, se ha observado que se pueden alcanzar rendimientos de etileno cercanos al 75 % durante la DHO de etano sobre catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb, a temperaturas de reacción inferiores a 450 °C [38,78]. Este es el proceso que presenta mayores expectativas de una posible aplicación industrial. Sin embargo, todavía están por mejorar algunas propiedades de estos materiales con el fin de optimizar el proceso [79].

1.6 Obtención de compuestos oxigenados a partir de alcanos

En los últimos 20 años se han intensificado los estudios sobre la funcionalización de alcanos mediante procesos directos de oxidación selectiva, apareciendo un buen número de revisiones bibliográficas sobre el tema [1-15,26-30,36,65-70,80-86]. En la Tabla 1.6 se exponen algunos de los ejemplos de mayor interés industrial, de procesos de oxidación selectiva de alcanos.

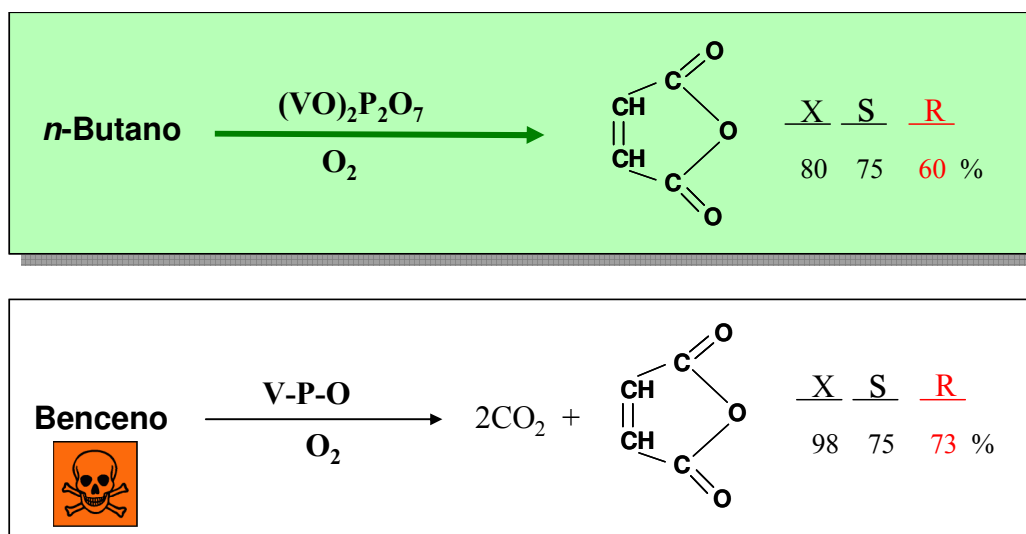
Tabla 1.6 Ejemplos de posibles aplicaciones de oxidación selectiva de alcanos ligeros a procesos industriales de obtención de compuestos oxigenados de oxidación parcial.

Alcano	Catalizador	Producto	Estado del proceso
Metano	VO _x /SiO ₂	Formaldehído	Investigación [87]
Metano	REO; MWMn/SiO ₂	Etileno	Investigación [88,89]
Etano/HCl	LaOCl/LaCl ₃	Cloruro de vinilo	Investigación [90]
Etano	Mo-V-Nb-O	Ácido acético	Investigación [91,92]
Propano	Mo-V-Te-Nb-O	Ácido Acrílico	Investigación [93,94]
Propano/NH ₃	Mo-V-Te-Nb-O	Acrilonitrilo	Planta Piloto [94-97]
n-Butano	V-P-O	Anhídrido Maleico	Industrial [32]
Isobutano	V-P-Mo-Cu-Cs-O	Ácido Metacrílico	Investigación [98-100]
n-Pentane	V-P-O	Anhídrido Ftálico	Investigación [101,102]

En la actualidad, el único proceso de oxidación selectiva en fase gas de un alcano ligero que está plenamente desarrollado a nivel industrial, es la oxidación selectiva de *n*-butano a anhídrido maleico [103,104] (Esquema 1.2), que ha sustituido completamente los antiguos procesos a partir de benceno o butenos. La sustitución del benceno por *n*-butano evita la toxicidad asociada al empleo de benceno como materia prima (compuesto cancerígeno), y supone un ahorro en el coste de materia prima (del 64 %) y en el coste final del anhídrido maleico

(superior al 40 %) [105], con una reducción importante del número de subproductos.

Pero además, es importante destacar que el proceso de oxidación selectiva de *n*-butano disminuye drásticamente la formación de óxidos de carbono (economía atómica). Así, dado el benceno tiene 6 átomos de carbono frente a los 4 del anhídrido maleico, la estequiometría de la reacción lleva asociada la formación de dos moléculas de CO₂ por cada molécula de anhídrido maleico obtenida. Es decir, en condiciones óptimas, 100 kg de benceno producen 129 kg de anhídrido maleico y 113 kg de CO₂, mientras que en el proceso a partir de *n*-butano, 100 kg de butano darán lugar sólo a la formación de anhídrido maleico (unos 170 kg de anhídrido maleico).



Esquema 1.2 Comparativa del proceso de obtención de anhídrido maleico (AM) a partir de *n*-butano frente al antiguo proceso al que ha sustituido, que empleaba benceno como materia prima. Conversión (X), selectividad y rendimiento a AM (S y R, respectivamente).

Actualmente, este proceso a partir del alcano (*n*-butano) se lleva a cabo en presencia de catalizadores basados en pirofosfato de vanadilo, (VO)₂P₂O₇ (denominados genéricamente VPO), lo que permite alcanzar rendimientos a anhídrido maleico alrededor del 60 % [7,32,104]. Estos rendimientos, aunque no sean muy superiores a los que se alcanzan a partir de butenos [106,107], se

obtienen con una menor presencia de subproductos (compuestos parcialmente oxidados). En efecto, a partir de *n*-buteno se observa la formación de pequeñas cantidades de furano, acetaldehído, crotonaldehído o metil-vinil-cetona, lo que encarece el proceso, ya que es necesario una etapa de purificación [103]. Sin embargo, estos subproductos no se observan durante la oxidación selectiva de *n*-butano [104,106,107].

Por tanto, parece lógico pensar que, con la elección del catalizador adecuado, las tecnologías y condiciones de reacción, pueda ser posible y competitiva la sustitución de olefinas por alcanos en otros procesos de oxidación selectiva, disminuyendo además el número de subproductos (compuestos oxigenados parcialmente oxidados que deberían eliminarse al final del proceso encareciendo el mismo). Sin embargo, por el momento, todavía existe una diferencia considerable entre los rendimientos que exige la demanda industrial y los que se obtienen en la mayoría de los procesos de oxidación selectiva de alcanos bajo investigación.

En general, los catalizadores para las reacciones de oxidación selectiva de alcanos ligeros, deberían disponer de centros activos capaces de desarrollar las siguientes etapas comunes a este tipo de reacciones, independientemente de cual sea el mecanismo de reacción:

- 1) Activar el alcano adsorbido sobre la superficie del catalizador, mediante abstracción de un hidrógeno.
- 2) Incorporar oxígeno de la superficie del catalizador al hidrocarburo activado.
- 3) Desorber el producto rápidamente a la fase gas, para evitar posteriores oxidaciones.
- 4) Reoxidarse fácilmente.

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

1.7 Oxidación y amoxidación selectiva de propano

1.7.1 Aspectos generales

Además de la oxidación de *n*-butano a anhídrido maleico, la oxidación y la amoxidación de propano a ácido acrílico y acrilonitrilo, respectivamente, son los procesos que han merecido una mayor atención dentro de los procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos de bajo peso molecular.

La obtención industrial de acrilonitrilo (propenonitrilo, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$) se realiza, desde 1957, mediante un proceso de amoxidación (oxidación en presencia de NH_3) alílica de propileno, en una sola etapa, y empleando catalizadores multicomponentes basados en óxidos metálicos mixtos de molibdeno. Estos sistemas catalíticos son sistemas redox que son reducidos por el propileno para dar acrilonitrilo via un intermedio alílico generado sobre un centro activo del catalizador. Las vacantes de oxígeno de la red son reemplazadas por difusión de especies O^{2-} que se forman tras una quimisorción disociativa del oxígeno alimentado en un centro activo del catalizador diferente al de adsorción de propeno [2,3].

Este proceso, originalmente descubierto y desarrollado por *Sohio* (The Standard Oil Company, Ohio, ahora adsorbida por *BP America*), presenta en la actualidad rendimientos a acrilonitrilo superiores al 80 %. [1,2,4-6,9-11,13,108]. El desarrollo de este proceso supuso, en su momento, un aumento espectacular de la producción de acrilonitrilo, de alta pureza y a precio económico, lo que fue determinante en la evolución y rápido crecimiento de la industria de fibras sintéticas y plásticos acrílicos (termoplásticos y envases para alimentos, principalmente). Es importante destacar el uso de acrilonitrilo en la fabricación de resinas AS (acrilonitrilo-estireno) y termoplásticos ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno). Asimismo, el acrilonitrilo se emplea como materia prima para la producción de acrilatos, hexametilendiamina, la celulosa modificada y las

acrilamidas. En el año 2005 la producción mundial de acrilonitrilo fue alrededor de 6,14 millones de toneladas/año.

Por otro lado, el concepto de emplear catalizadores multicomponentes en el proceso de amoxidación selectiva de propileno (mediante reacción de oxidación-reducción, redox [1-3]) fue clave en el desarrollo de otros procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos en fase gaseosa tales como la oxidación de propeno a acroleína o la oxidación de acroleína a ácido acrílico.

El ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) y sus ésteres (CH_2CHCOOR) son compuestos de gran importancia en la industria química. Desde 1999, la producción de ácido acrílico ha crecido a una velocidad media anual del 4.6 %. En el año 2005 la producción anual mundial alcanzó cerca de los 3.2 millones de toneladas/año.

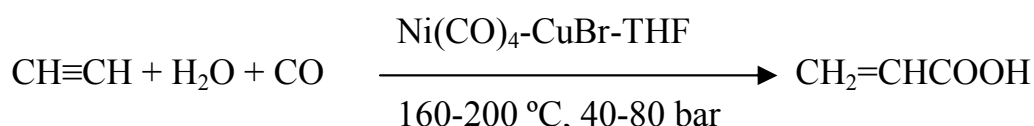
La versatilidad del ácido acrílico y sus derivados es muy amplia y existen aplicaciones en los más variados campos y aún muchas más en desarrollo.

El hecho de ser un derivado α , β -insaturado, convierte al ácido acrílico en un monómero muy versátil para combinarse consigo mismo (polimerización) o con otros monómeros funcionales (como co-polímeros), y producir una gran variedad de polímeros con importantes aplicaciones comerciales.

Aproximadamente dos tercios del ácido acrílico producido se usan para obtener ésteres acrílicos (acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y 2-etil-hexil acrilato) cuyos polímeros se usan como ingredientes en pinturas, barnices, abrillantadores, selladores e impermeabilizantes, mampostería, textiles, aditivos para papel, adhesivos, plásticos y recubrimientos resistentes e impermeables, etc. El tercio restante de ácido acrílico se usa para producir ácido poliacrílico o co-polímeros del ácido acrílico, que se emplean para la fabricación de productos higiénicos y/o sanitarios, detergentes, súper-absorbentes, y compuestos químicos (floculantes, espesantes, dispersantes) para el tratamiento de aguas residuales.

El ácido acrílico (ácido propenoico, según IUPAC) es el ácido carboxílico insaturado más simple que existe. En su forma pura se presenta como un líquido corrosivo, miscible en agua, incoloro y con un característico olor acre.

Históricamente, la síntesis de ácido acrílico data de mediados del siglo XIX. Sin embargo, su producción a gran escala no comenzó hasta mediados del siglo XX, gracias a un proceso a alta presión basado en la hidrocarboxilación de acetileno, desarrollado inicialmente por el químico alemán Walter Reppe en 1930 [109], y comercializado posteriormente por la compañía BASF a partir de 1950 [110]:



Desde entonces, éste se convirtió en el principal proceso de producción de ácido acrílico hasta el cierre de la última planta de producción en 1990, debido a la puesta en marcha de un nuevo proceso a partir de propileno. Así, en la actualidad el ácido acrílico se obtiene industrialmente a partir de propeno mediante un proceso en dos etapas separadas físicamente:

1) En una primera etapa el propeno se oxida con oxígeno molecular, a una temperatura de 320-330 °C, para dar el correspondiente aldehído (propenal, comúnmente llamado acroleína), empleando catalizadores multicomponentes basados en óxidos metálicos mixtos como Mo-Bi-O, Fe-Sb-O ó Sn-Sb-O (similares a los empleados para la obtención de acrilonitrilo a partir de propileno) y obteniéndose rendimientos a acroleína alrededor del 90 % [111,112].

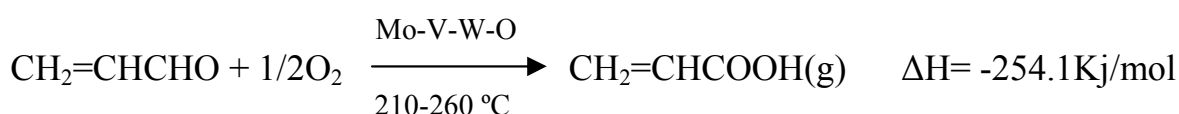
2) En la segunda etapa se parte de la acroleína, la cual se somete a una reacción de oxidación parcial a temperaturas en el rango de 210-260 °C, sobre catalizadores multicomponentes basados en óxidos metálicos mixtos de Mo-W-V y alcanzando rendimientos a ácido acrílico superiores al 97 % [113,114].

Por lo tanto, el rendimiento global máximo a ácido acrílico obtenido mediante el proceso en dos etapas a partir de propileno es alrededor del 88 %, siendo las dos etapas de reacción fuertemente exotérmicas:

Etapas 1:



Etapas 2:



1.7.2 Sistemas catalíticos para oxidación y amoxidación selectiva de propano

En el apartado 1.3 se ha expuesto la importancia de sustituir las olefinas por los correspondientes alcanos en los procesos industriales actuales para la obtención de compuestos de oxidación de valor añadido, como es el caso del ácido acrílico o el acrilonitrilo.

La mayoría de los sistemas catalíticos estudiados para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico presentan también rendimientos aceptables para la amoxidación de propano a acrilonitrilo, y viceversa; excepto en el caso de los catalizadores basados en óxidos mixtos de V y Sb [115-119], que se desarrollaron a finales de la década de los 80 para la amoxidación de propano pero que no son efectivos para la oxidación de propano a ácido acrílico [118].

La oxidación de propano a ácido acrílico, en un solo paso, presenta el siguiente esquema de reacción:



Esta reacción es muy exotérmica, y presenta una entalpía mayor que la suma de las entalpías de las dos etapas del proceso con propeno, dado que hay que incluir la deshidrogenación del alcano. En esta reacción tiene lugar la transferencia de 8 electrones, lo que requiere de un catalizador con una estructura específica y una distribución adecuada de centros activos que realicen un esfuerzo coordinado. Además, el catalizador debe presentar un balance adecuado de las propiedades rédox para poder llevar a cabo el ciclo catalítico de oxidación-reducción completo. Por lo tanto, un catalizador efectivo para llevar a cabo este proceso debería ser capaz de realizar al menos cuatro funciones:

1. Activar el propano, rompiendo un enlace C-H, el cual es extremadamente estable.
2. Insertar oxígenos selectivamente, bloqueando la oxidación de intermedios a productos no deseados.
3. Bloquear o minimizar la ruptura del enlace C-C de los productos de oxidación parcial, que dirige a la formación de productos de combustión total, CO y CO₂.
4. Favorecer la desorción del ácido acrílico para que no siga oxidándose.

Hasta la fecha, los sistemas catalíticos más estudiados para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico han sido:

- i)** Sistemas basados en fosfato de vanadio, en especial aquellos con pirofosfato de vanadilo (VPO) [29,120-125].
- ii)** Sistemas basados en heteropoliácidos o sus sales correspondientes (HPA), en especial aquellos que contienen oxoaniones de Mo y V [126-131].
- iii)** Sistemas multicomponentes basados en óxidos metálicos mixtos (OMM), en especial aquellos que contienen Mo y V [93,132-141].

En la Tabla 1.7 se presentan los mejores resultados catalíticos publicados para los tres sistemas catalíticos estudiados en la oxidación selectiva de propano a ácido

acrílico. Se puede observar que tan sólo con los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos (OMM) se obtienen resultados esperanzadores.

Tabla 1.7 Catalizadores más representativos y eficientes de los tres sistemas catalíticos estudiados para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.

	Catalizador	Alimento	T^a (°C)	Conv. (%)	S_{AA} (%)	Y_{AA} (%)	Ref.
VPO	VPO	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	400	44	29	12.6	[123,142]
	VPZr _{0.5} O	C ₃ H ₈ /air/H ₂ O	340	18	81	15	[143]
	Te-VPO	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O	390	31	34	11	[124]
HPA	H _{1.26} Cs _{2.5} Fe _{0.08} PVMo ₁₁ O ₄₀	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	380	47	28	13	[126,128]
	NbPMo ₁₁ Vpyr	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/He	380	9	31	3	[125]
	Mo-P-Sb-O	-	340	10	20	2	[144]
	Mo-P-V-Ta-O	-	380	15	39	6	[145]
OMM	MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.12}	C ₃ H ₈ /air/H ₂ O	380	84	63	53	[146]
	MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.12}	C ₃ H ₈ /air/H ₂ O	380	80	61	49	[94,133]
	MoV _{0.26} Te _{0.14} Nb _{0.16}	C ₃ H ₈ /air/H ₂ O/N ₂	380	63	76	48	[147]
	MoV _{0.3} Sb _{0.17} Nb _{0.07}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	430	55	62	34	[94]
	MoV _{0.3} Sb _{0.25} Nb _{0.12} K _{0.013}	C ₃ H ₈ /air/H ₂ O/N ₂	420	49	69	34	[134]
	MoV _{0.50} Te _{0.17}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	34	46	16	[148]
	MoV _{0.50} Te _{0.17}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	29	48	14	[149]
	MoV _{0.33} Sb _{0.17}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	29	26	8	[149]
	MoV _{0.33} Sb _{0.17}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	29	20	6	[148]
	MoV _{0.18} Sb _{0.15} K _{0.01}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	27	39	11	[150]
MoV _{0.33} Sb _{0.17} K _{0.13}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	20	58	12	[151]	

El resto de resultados que se pueden encontrar en la bibliografía, aunque interesantes, muestran rendimientos a ácido acrílico inferiores a los que se muestran en la tabla [93,137,138,149,152,153].

Además, este tipo de catalizadores tiene la ventaja adicional de presentar una excelente estabilidad térmica, lo que los hace idóneos para soportar las temperaturas a las que se lleva a cabo dicha reacción (360-400 °C). Dentro del grupo de los OMM, los catalizadores basados en óxidos de Mo-V-Te-Nb son los que presentan mejor comportamiento catalítico, por el momento, alcanzando rendimientos a ácido acrílico alrededor del 50 % [133]. Estos mismos catalizadores Mo-V-Te-Nb-O son también los más efectivos en la amoxidación de propano a acrilonitrilo, obteniendo rendimientos próximos al 60 % [94,97,154]. Recientemente, se ha informado de la creación de una planta de acrilonitrilo a partir de propano, de 70.000 Tm/año, en Ulsan (Corea del Sur); basada en la tecnología de Asahi Kasei Chemicals, y que emplea catalizadores multicomponentes de Mo y V. Así mismo, está en construcción una nueva planta en Malasia con la misma tecnología.

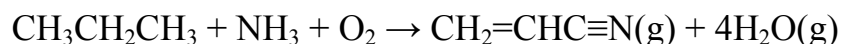
1.8 Catalizadores OMM de Mo-V para oxidación de propano a ácido acrílico

1.8.1 Antecedentes

El empleo de catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de molibdeno y vanadio para oxidación selectiva de alcanos se remonta a 1978, cuando investigadores de *Union Carbide* propusieron catalizadores basados en OMM de Mo-V-Nb, como materiales activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano a eteno, a temperaturas relativamente moderadas (alrededor de 300 °C), obteniendo rendimientos del 40 % [155]. Sin embargo, estos catalizadores presentaba una selectividad muy baja a productos de oxidación parcial cuando se empleaba con propano u otros alcanos superiores [156].

No fue hasta 1990, cuando investigadores de *Mitsubishi Kasei Company* [157] mostraron cómo la incorporación de Te en un material del tipo Mo-V-Nb-O, cambiaba drásticamente sus propiedades, resultando un catalizador capaz de

realizar la amoxidación de propano para obtener acrilonitrilo con un rendimiento en torno al 14 %, según el siguiente esquema de reacción:



A lo largo de los años 90 se fueron incorporando diferentes modificaciones que implementaban los rendimientos del proceso [96,158-163]. Al mismo tiempo, nuevas patentes de la misma compañía proponían el empleo de estos catalizadores para la oxidación de propano a ácido acrílico, en una sola etapa, con rendimientos alrededor del 48 % [132,133,135]. Recientemente, se ha sugerido que es posible alcanzar rendimientos superiores al 50 % tanto para ácido acrílico (oxidación) como para acrilonitrilo (amoxidación) [94,97,146].

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X (DRX), estos catalizadores mostraban aparentemente dos fases cristalinas que fueron nombradas como M1 y M2 por los investigadores de *Mitsubishi* [164]. A la fase M1 se le asignó la capacidad de activar el propano para formar propeno, mientras que a la fase M2 se le atribuyó la transformación selectiva de propeno en ácido acrílico o en acrilonitrilo. Posteriormente se demostró que este comportamiento no era del todo exacto, aunque se discutirá en detalle sobre el tema más adelante.

A pesar de todos estos buenos resultados obtenidos con catalizadores Mo-V-Te-Nb-O; pensando en la implantación de un futuro proceso industrial basado en la obtención de ácido acrílico a partir de propano; la presencia de telurio en el catalizador podría, con el tiempo, ocasionar problemas técnicos en el sistema de producción. El telurio puede llegar a reducirse a telurio metálico a lo largo de sucesivos ciclos redox de la reacción catalítica, el cual, debido a su bajo punto de fusión (450 °C) próximo a las temperaturas a las que se lleva a cabo la reacción de oxidación parcial de propano, podría desprenderse provocando tanto la desactivación del catalizador, como la formación de depósitos de telurio metálico en

las tuberías de conducción del sistema de producción, contaminando además el producto de reacción.

Como solución a este problema se barajó la posibilidad de sustituir el Te por otro elemento, con un punto de fusión mayor, que ocupara las mismas posiciones de red en la estructura del catalizador y que tuviera propiedades similares, en cuanto a la capacidad de insertar oxígeno en hidrocarburos ligeros; surgiendo el Sb como principal candidato (p.f. para el Sb⁰ es de 630 °C). Al sustituir Te por Sb en la síntesis de óxidos mixtos de Mo-V-Nb-Me en las condiciones adecuadas, se observó que se formaban materiales con la presencia de estructuras cristalinas similares a las observadas con los catalizadores MoVTeNbO [135,138,165].

Los catalizadores de MoVSbNbO que se obtuvieron también eran activos y selectivos en la oxidación y amoxidación de propano a ácido acrílico o a acrilonitrilo [94,134,135], respectivamente; aunque los rendimientos eran inferiores a los obtenidos con los catalizadores de MoVTeNbO.

Recientemente, se ha demostrado que este tipo de catalizadores, tanto con Te como con Sb, son activos y muy selectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano a eteno [38,41,166-168], pudiéndose alcanzar rendimientos de hasta el 75 % dependiendo de la composición del catalizador. Estos resultados hacen que sea posible plantear el empleo de la deshidrogenación oxidativa de etano como alternativa real a los procesos actuales de obtención de eteno (*steam cracking*).

Quizás, mediante la optimización específica de las diferentes funciones requeridas en cada caso, estos materiales basados en OMM de Mo-V podrían ser empleados en diferentes procesos de oxidación parcial de hidrocarburos.

1.8.2 Características de los catalizadores basados en OMM con Mo-V

Como se ha visto en el apartado anterior, los catalizadores MoVTe(Sb)NbO que contienen las fase cristalinas M1 y M2, son activos y selectivos en la oxidación y amoxidación de propano a ácido acrílico y acrilonitrilo [97,136,162,169-172].

El primer modelo estructural de las fases M1 y M2 [173] proponía erróneamente la asignación a estructuras definidas por Parmentier y col. para algunos bronce de óxidos mixtos con Mo y Sb [174,175]. Sin embargo, posteriormente [136], se observó que la fase M1 tenía una estructura más compleja. Es importante indicar que en las referencias [136,173], el nombre de las fases M1 y M2 está intercambiado respecto al convenio general.

La fase M1 pertenece al sistema cristalino ortorrómbico y su estequiometría para materiales con telurio o antimonio es diferente: $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ [136,165,171,172] y $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ [165,176], respectivamente, (M= Mo, V, Nb). La estructura de la fase M1 es isomorfa a la estructura de la fase descrita como $\text{Cs}_{0.7}(\text{Nb},\text{W})_5\text{O}_{14}$ [177], y se puede describir como un bronce con canales pentagonales, hexagonales y heptagonales (ocupados o no, dependiendo de la composición del material). En el caso de los materiales con telurio o antimonio, las relaciones atómicas V/Mo y Nb/Mo comúnmente descritas están en torno a 0.3 y 0.1 [136,165,176], aunque pueden variar dependiendo de las características del método de preparación.

La fase M2 es una fase pseudo-ortorrómbica cuya estequiometría se describe en la bibliografía como $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ [178] ó $(\text{TeO})_2\text{M}_6\text{O}_{18}$ [136,165] (para telurio) y $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{18}$ (para antimonio) [165,176] (M= Mo, V, Nb), con relaciones atómicas Mo/V y Mo/Nb alrededor de 0.3 y 0.07, respectivamente, aunque estas relaciones atómicas pueden variar como ocurre en el caso de la fase M1. La estructura de la fase M2 [136,178] es isomorfa a la descrita para los bronce de molibdeno o wolframio $\text{Sb}_{0.4}\text{MoO}_{3.1}$ [175] ó $\text{K}_{0.13-0.33}\text{WO}_3$ [179], con estructura HTB (hexagonal tungsten bronze). Estas estructuras se caracterizan por presentar canales hexagonales, que se ocupan o no dependiendo de la composición del material.

El hecho, aparentemente contradictorio, de que las estequiometrías que se encuentran normalmente en la bibliografía para el Te y Sb en las fases M1 y M2 sean respectivamente opuestas, se puede explicar si se consideran estas estructuras como redes de octaedros formando láminas cargadas negativamente, $[\text{M}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$

para la fase M1 y $[M_3O_9]^{2-}$ para la M2, neutralizadas por cationes de telurio o antimonio y aniones O^{2-} en el interior de los canales de la estructura. Así, en el caso del Te, se necesitan dos cationes Te^{IV} y un O^{2-} ($[2Te^{4+}-O^{2-}]^{6+}$) por cada dos láminas de fase M1, y un catión Te^{IV} y un O^{2-} ($[Te^{4+}-O^{2-}]^{2+}$) por cada lámina de fase M2. Sin embargo, cuando se neutraliza con cationes de Sb, se considera la necesidad de un catión Sb^V y un O^{2-} ($[Sb^{5+}-O^{2-}]^{3+}$) por cada lámina $[M_{10}O_{28}]^{3-}$, y dos cationes Sb^{III} y un O^{2-} ($[2Sb^{3+}-O^{2-}]^{4+}$) por cada dos láminas $[M_3O_9]^{2-}$.

A parte de las fases M1 y M2, la preparación de ese tipo de materiales puede llevar a la aparición de otras fases cristalinas, más o menos indeseadas, tales como Mo_5O_{14} , $(Mo_{0.93}V_{0.07})_5O_{14}$, $(Mo_{1-x}Nb_x)_5O_{14}$ (las dos últimas iso-estructurales con la primera pero con sustitución parcial de Mo), $M_{17}O_{47}$ (M= Mo, V, Nb) [170,180], o incluso MoO_3 (molibdita), que puede obtenerse como molibdita ortorrómbica (MoO_3 -orto) y/o hexagonal (MoO_3 -hexa). Además, también es frecuente obtener la fase cristalina $TeMo_5O_{16}$ o su equivalente con antimonio, $Sb_2Mo_{10}O_{31}$. Excepto en el caso de la molibdita, todos estos óxidos tienen en común una estructura laminar básica, similar a la observada para las fases M1 y M2, la cual consiste en planos formados por octaedros MO_6 (M= Mo, V) que comparten vértices (oxígenos) y a su vez, los octaedros entre planos consecutivos también comparten un oxígeno formando cadenas infinitas a lo largo del eje cristalográfico c . De hecho, el parámetro de celda unidad del eje c en este tipo de estructuras laminares es aproximadamente 4 Å para todos los casos [170]. Sus diagramas de DRX se caracterizan por tener un pico de difracción estrecho e intenso alrededor de $2\theta=22^\circ$, cuya presencia se asocia a estructuras tipo laminar que contienen octaedros de Mo y V compartiendo vértices y que coincide exactamente con una distancia interlaminar $d=4\text{ Å}$ [155]. La diferencia entre cada estructura consiste en la forma de ordenarse los octaedros en los planos, como se puede ver en los ejemplos de la Figura 1.3.

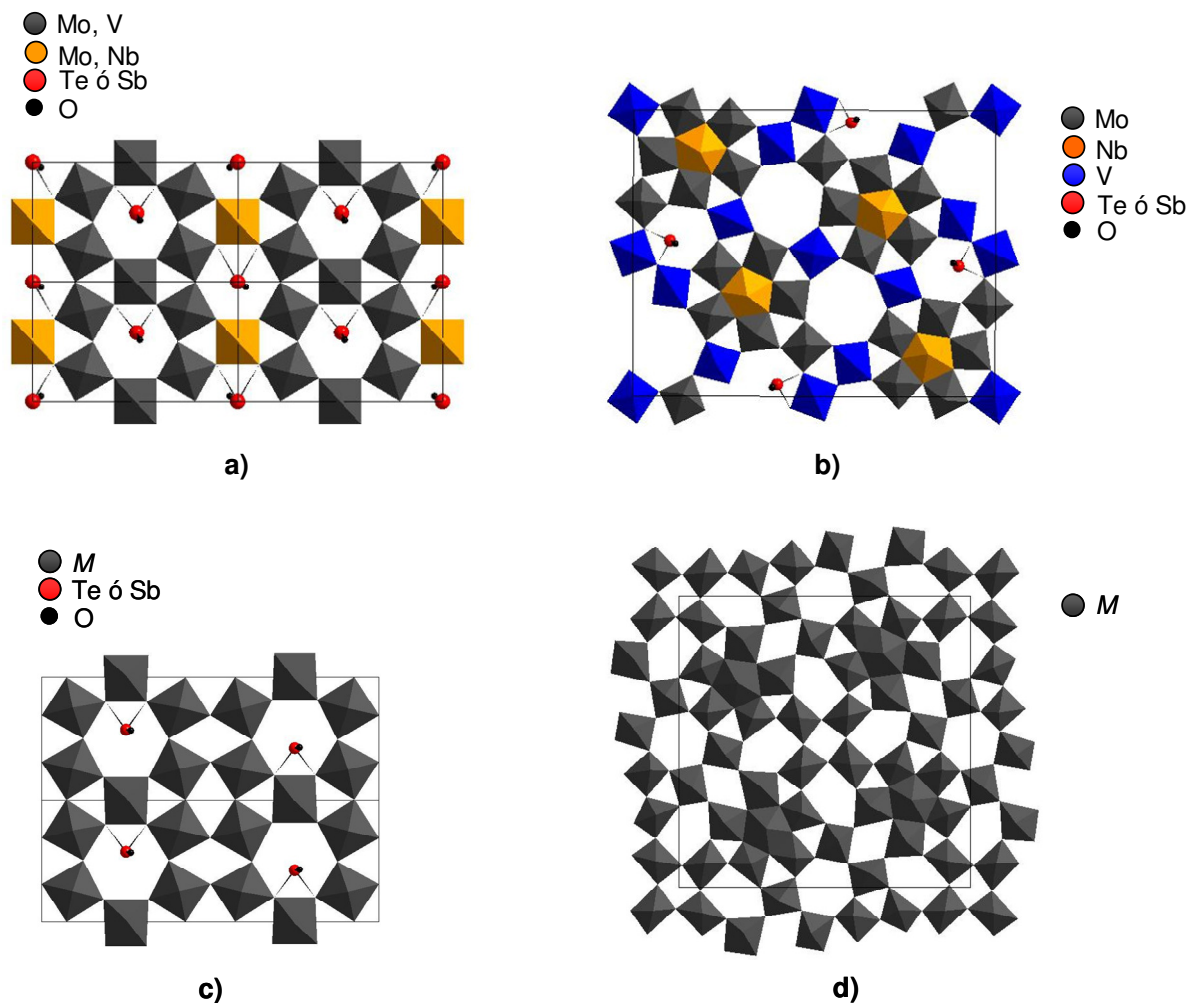


Figura 1.3 Representación poliédrica del plano [001] de las estructuras de algunos óxidos mixtos de Mo-V: a) fase M2, b) fase M1, c) $\text{TeM}_5\text{O}_{16}$ ó $\text{Sb}_2\text{M}_{10}\text{O}_{31}$, y d) M_5O_{14} (donde $M = \text{Mo, V, Nb}$). Las líneas sólidas definen la celda unidad. Los vértices de los poliédros son átomos de oxígeno

En la estructura de la fase M1, ortorrómbica, (Fig. 1.3, b) la red de cristalina en cada plano se construye a base de anillos pentagonales y hexagonales de octaedros que al unirse generan también anillos heptagonales. El centro de los anillos pentagonales puede estar ocupado por Mo, V ó Nb con una coordinación de bipirámide pentagonal, la cual también comparte un vértice con bipirámides pentagonales de planos consecutivos (anterior y posterior) formando cadenas infinitas a lo largo del eje c . La presencia de Nb no es indispensable para la

obtención de esta estructura [152,181-183], pero si está presente, éste ocupa exclusivamente el interior de estos anillos pentagonales [180].

El Te o el Sb tampoco resultan imprescindibles según se ha descrito en la bibliografía [181-183], aunque su presencia parece favorecer la formación de la fase M1, aumentando la velocidad de cristalización, ya que se ubican en el interior de los canales hexagonales y esto confiere estabilidad a la estructura. En general, los canales heptagonales permanecen vacíos, aunque existen estudios en los que se ha descrito que el Te también puede ocupar parcialmente el interior de los canales heptagonales (dependiendo de la composición y método de preparación del catalizador) [170].

El resto de estructuras cristalinas a las que se ha hecho mención son más simples y ninguna presenta anillos heptagonales. Así, la fase M2, que difiere de la fase M1 en la ausencia de anillos heptagonales y de bipirámides pentagonales, posee únicamente anillos hexagonales en su estructura (Figura 1.3, a) que pueden estar ocupados por cationes de telurio o antimonio; y lo mismo ocurre con la fase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (o su equivalente con antimonio, $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$) (Figura 1.3, c). Por otro lado, las fases con estructura tipo $(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_5\text{O}_{14}$ (donde $M = \text{V}, \text{Nb}$), pertenecientes al sistema tetragonal, presentan anillos hexagonales y pentagonales, algunos de los últimos ocupados por Mo, V ó Nb (formando unidades MO_7 con coordinación de bipirámide pentagonal), manteniendo un orden y una simetría característicos (Figura 1.3, d) [180].

Estudios donde se analiza el estado de oxidación formal y el entorno de los cationes de telurio en las estructuras M1 y M2 mediante diversas técnicas espectroscópicas (EXAFS, XANES, Mössbauer, y XPS) muestran que la valencia del Te en el interior de ambas estructuras es 4+, mientras que en la superficie se presenta mayoritariamente como Te^{+6} [136]. La coordinación que se observa para el Te^{IV} (config. electrónica: $4d^{10}5s^25p^0$) en el interior de la fase M1 es de pirámide trigonal, con especies TeO_3E formando dímeros $[\text{EO}_2\text{Te}-\text{O}-\text{TeO}_2\text{E}]$ (donde E

representa un par de electrones desapareados) (Figura 1.4, b); mientras que en la fase M2 el telurio se presenta como entidades TeO_4E , con una coordinación de bipirámide trigonal, formando cadenas infinitas $[-\text{O}-\text{TeO}_2\text{E}-\text{O}-]$ (Figura 1.4, a). En ambos casos dos oxígenos enlazados al Te pertenecen a octaedros que forman el anillo hexagonal, mientras que el tercer y cuarto oxígeno están únicamente enlazados al Te en el interior del canal [136]. Algo similar ocurre con el Sb, que también se coordina de forma diferente en ambas fases, aunque en este caso la coordinación depende más bien del estado de oxidación en el que se encuentra el Sb en el interior de la estructura, que puede ser $3+$ y $5+$. La cantidad relativa de cada especie de antimonio depende de la estructura (Sb^{III} suele ser mayoritaria en la fase M2, mientras que en la fase M1 el Sb^{V} suele ser más abundante), pero también depende fuertemente de las condiciones de síntesis y del tratamiento de activación al que ha sido sometido el catalizador. Así, por ejemplo, se ha determinado un contenido del 89 % y 55 % de Sb^{V} en fases M1 de catalizadores Mo-V-Sb [176] y Mo-V-Sb-Nb [165], respectivamente, activados ambos a 300 °C en aire antes de un tratamiento a 600 °C en N_2 ; mientras que catalizadores Mo-V-Sb únicamente tratados a 600 °C en N_2 presentaban fase M1 con un 100 % de Sb^{III} [150]. Cuando el antimonio se presenta como Sb^{III} (config. electrónica: $4d^{10}5s^25p^0$) forma entidades SbO_3E donde dos oxígenos se comparten con octaedros del anillo, y el tercer oxígeno enlazado queda en el interior del canal. El par de electrones solitario se orienta paralelo al plano que contiene el anillo hexagonal de octaedros. Por otro lado, el Sb^{V} (config. electrónica: $4d^{10}5s^05p^0$) se coordina con 4 oxígenos (dos oxígenos de la ventana hexagonal y dos en el interior del canal) formando especies SbO_4 con una configuración de bipirámide trigonal.

De esta forma las especies SbO_3E forman dímeros $[\text{EO}_2\text{Sb}-\text{O}-\text{SbO}_2\text{E}]$ a lo largo de los canales hexagonales, mientras que las especies SbO_4 forman cadenas infinitas $[-\text{O}-\text{SbO}_2-\text{O}-]_{\infty}$ como se muestra en la Figura 1.4. La formación de dímeros $[\text{X}-\text{O}-\text{X}]$ por especies XO_3 , o de cadenas $[-\text{X}-\text{O}-]_{\infty}$ por especies XO_4

(X= Te o Sb) coincide con lo que se describe para los átomos de Sb en la estructura $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$, o para los átomos de Te en la forma ortorrómbica de la estructura tipo $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$, respectivamente [176]. Teniendo en cuenta todo esto, la forma más general para expresar la estequiometría de las fases M1 y M2 con antimonio sería, respectivamente, $(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O})_{2-2x}(\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{O})_x\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ y $(\text{Sb}^{\text{V}}\text{O})_{2-2x}(\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{O})_x\text{M}_6\text{O}_{18}$ ($0 \leq x \leq 1$).

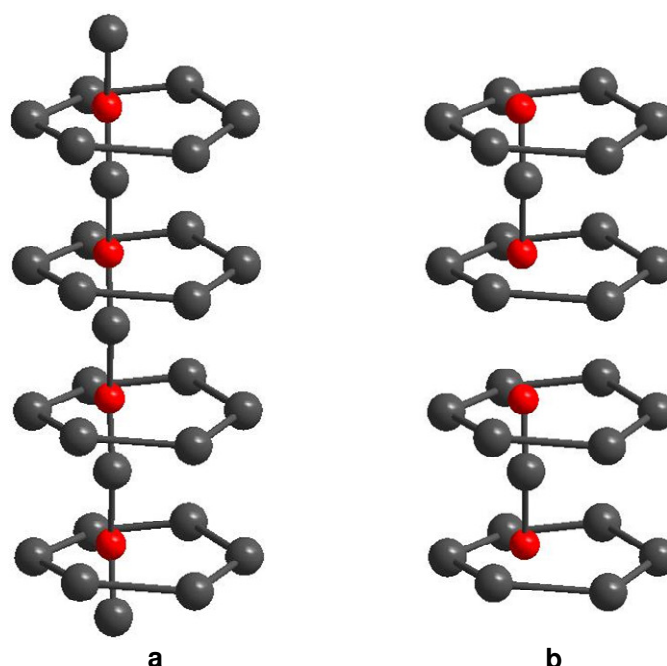


Figura 1.4 Coordinación XO_4 formando cadenas (a), ó XO_3 formando dímeros (b), en el interior de canales hexagonales de algunos bronceos. (X= Te ó Sb).

Por lo tanto, es muy importante tener en cuenta que en ambas fases (M1 y M2) el contenido de oxígeno puede variar dependiendo del procedimiento de preparación empleado, pero también durante la reacción catalítica de oxidación de propano en función de las condiciones de reacción [184]. Más concretamente, el contenido de oxígeno depende de: i) los niveles de sustitución de Mo por V y Nb; y ii) la cantidad y el estado de oxidación de los átomos de Te o Sb, que determinan el número de oxígenos coordinados únicamente a estos átomos y el estado de

oxidación medio del resto de cationes metálicos que forman el esqueleto de la estructura. Por ejemplo, en el caso de los materiales con telurio, la estequiometría que se usa normalmente en la bibliografía, $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$, supone una ocupación total de los anillos hexagonales permaneciendo vacíos los heptagonales. Pero esto no tiene porqué ser así; de hecho, normalmente los datos experimentales dan una relación Te/Mo para esta fase ligeramente inferior a la teórica de 0.1. También se han descrito relaciones Te/M superiores a 0.1 [170], lo que supone una ocupación completa de los canales hexagonales y parcial de los canales heptagonales quedando la estequiometría como $\text{Te}_{2+x}\text{M}_{20}\text{O}_{57+x/2}$.

1.8.3 Propiedades catalíticas de las fases M1 y M2

El aspecto clave del funcionamiento catalítico en la oxidación de propano a ácido acrílico sobre catalizadores OMM de MoV(Nb) conteniendo Te ó Sb, reside en la presencia de la fase cristalina M1. Está generalmente aceptado que la fase M1 es capaz de activar el propano y formar selectivamente el ácido acrílico [138,152], mientras que la fase M2 es inactiva para la oxidación de propano pero activa y selectiva en la oxidación parcial de propeno a ácido acrílico [185]. En este sentido, se ha propuesto que la presencia conjunta de las fases M2 y M1 podría mejorar el comportamiento catalítico a altas conversiones de propano por un efecto de cooperación entre ambas fases, tanto para oxidación a ácido acrílico [138,186], como para amoxidación a acrilonitrilo [164,187]. No obstante, este aspecto está todavía bajo discusión [137,170,188-190].

Este efecto de sinergia se ha atribuido principalmente a un mecanismo catalítico bifuncional adicional, mediante el cual, parte del propileno formado sobre la fase ortorrómbica M1, se podría también oxidar a ácido acrílico (o acrilonitrilo en caso de amoxidación) sobre la fase M2 [137,138,164,185-187].

Es importante señalar que la distribución de productos en la oxidación selectiva de propileno sobre catalizadores con estructura M2 compuestos por MoVTeO (con alta selectividad a acroleína, > 90 %) ó MoVTeNbO (con alta

selectividad a ácido acrílico) es diferente [137,185]. Por lo tanto, la existencia de la cooperación entre las fases M1 y M2, en principio, sólo parece efectiva para catalizadores MoVTaNbO, mientras que la presencia de fase M2 en catalizadores MoVTeO sin Nb parece ejercer un efecto negativo en el rendimiento a ácido acrílico [137,170].

En este sentido, Millet y col. [138] observaron un incremento considerable en la selectividad a ácido acrílico de un catalizador MoVTaNbO (presentando sólo fase M1) al mezclarlo físicamente con un material MoVTeO con estructura tipo M2. Sin embargo, es evidente que, dado que en la mayoría de los estudios catalíticos se emplean catalizadores en los que la mezcla de fases (M1 y M2) se ha obtenido directamente de síntesis (y por tanto presentando una mayor interacción), podría haber diferencias importantes en el papel de ambas fases cristalinas dependiendo de las características del método de síntesis empleado.

También se ha sugerido que la fase M2 podría jugar un papel importante como reserva de telurio para la fase activa M1, evitando la desactivación de ésta por pérdida de Te y permitiendo una regeneración *in situ* [138]. Sin embargo, el efecto sinérgico o de cooperación entre ambas fases no está muy claro para los catalizadores con Sb, donde la presencia de fase M2 parece más bien ejercer una influencia negativa sobre el rendimiento a ácido acrílico durante la oxidación parcial de propano [138,140,191].

Recientemente, se ha sugerido que la capacidad de la fase M1 para activar el propano se debe al plano *ab* ó [001] de dicha estructura [192-194], el cual contendría los centros activos y selectivos para la oxidación y amoxidación de propano a ácido acrílico y acrilonitrilo, respectivamente. Sin embargo, este aspecto todavía está bajo discusión, ya que estudios recientes observan evidencias acerca de una posible actividad catalítica también en planos cristalográficos paralelos al eje *c* [195].

En cualquier caso, sí que parece existir una relación entre la distorsión intrínseca de los octaedros que forman la fase M1 (necesaria para mantener el

ordenamiento característico del plano ab), y la capacidad que posee dicha estructura para la activación oxidativa del propano [137,196]. En efecto, la distorsión de los octaedros en la superficie del catalizador podría favorecer la presencia de especies de oxígeno especialmente activas, proporcionando al catalizador una alta capacidad de oxidación. Por el contrario, la fase M2 presenta una estructura de mayor simetría (Figura 1.3, a) donde los octaedros no necesitan estar tan distorsionados, dando como resultado oxígenos menos activos, lo que justificaría, en parte, la incapacidad de ésta y demás fases similares para oxidar el propano.

Por otro lado, la presencia de niobio en el catalizador también parece ser un factor clave en la obtención de catalizadores selectivos para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico. Este hecho podría estar estrechamente relacionado con la desaparición de centros ácidos Brønsted en la superficie del catalizador [149,197]. En efecto, existe una relación directa entre la incorporación de niobio en la estructura del catalizador y la disminución del número de centros ácidos Brønsted. Esta hipótesis podría explicar también los menores rendimientos a ácido acrílico obtenidos sobre los catalizadores con Sb, respecto a los equivalentes con Te, ya que se ha observado un mayor número de centros ácidos en los catalizadores con Sb [149,150,197]. Probablemente esto es debido a la menor carga del catión Sb^{III} que se incorpora a la red, con respecto al catión Te^{IV} , lo que parece compensarse con la incorporación de protones en la red cristalina, dando como resultado la presencia de especies OH al igual que se observa en los materiales microporosos zeolíticos.

1.8.4 Síntesis de catalizadores basados en OMM con Mo y V

En los últimos años se han desarrollado diversas estrategias de síntesis para la obtención de catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos (OMM) de Mo-V con Te o Sb, activos y selectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico. De

modo general, los procedimientos de síntesis incluyen una serie de etapas comunes: i) preparación del gel de síntesis, ii) obtención de un precursor sólido (por precipitación o cristalización), y iii) activación térmica del precursor para obtener el catalizador final. La preparación del gel consiste en obtener una mezcla, en las condiciones adecuadas (concentración, pH, temperatura, etc...), de las diferentes disoluciones acuosas de las sales de cada uno de los elementos metálicos que se pretende que formen parte del catalizador. Últimamente, se ha propuesto el empleo de ultrasonidos [153,198-200] como sistema de pre-tratamiento para mejorar la dispersión, la solubilidad y homogeneidad de los reactivos en el gel de síntesis, aunque no se observan mejoras apreciables en las propiedades catalíticas de los catalizadores finales.

Entre los métodos de síntesis del precursor más comúnmente empleados para este tipo de catalizadores se encuentran la síntesis hidrotermal y la síntesis de precipitación por evaporación (también conocida como método de *co-precipitación*, *dry-up* ó *slurry*). El término de *síntesis hidrotermal* en estos casos hace referencia a un sistema cerrado donde tienen lugar reacciones heterogéneas (disolución y cristalización) en medio acuoso a temperaturas (100-200 °C) y presiones (~ 1 bar) moderadas, por debajo del punto crítico del agua [201]. Habitualmente la energía térmica en síntesis hidrotermal se provee mediante el uso de hornos eléctricos, aunque en los últimos años han aparecido procedimientos novedosos donde se emplean radiaciones de microondas para asistir este tipo de síntesis [199,202], que reducen los tiempos de preparación de varios días a horas. Sin embargo, todavía existen parámetros que no se controlan en la síntesis con microondas y de momento no se obtienen resultados reproducibles.

La síntesis hidrotermal presenta una serie de ventajas frente a los métodos de síntesis más convencionales, entre las que destaca un mayor poder solvente del agua, proporcionado por las condiciones de presión y temperatura, que aumenta la solubilidad de los reactivos. Las condiciones de síntesis hidrotermal favorecen las reacciones de transporte químico, permitiendo la formación de las llamadas *fases*

de baja temperatura, difíciles de obtener por otros métodos ya que descomponen o se transforman a las temperaturas que serían necesarias para proveer la energía suficiente que dirija a su formación. Además, al ser un sistema cerrado, permite tener una atmósfera de síntesis controlada donde es más sencilla la formación de especies con elementos en estados de oxidación concretos y difíciles de obtener por otros métodos. La síntesis hidrotermal también es un método ideal para la obtención de fases metaestables (en estado de pseudo-mínima energía) como es el caso de la fase M1 [203]. Todas estas características, también hacen que la cristalización en condiciones hidrotermales dirija a la formación de fases más puras, más cristalinas y con tamaños de cristal más homogéneos.

Por otro lado, en las síntesis de *precipitación por evaporación*, el sólido precursor se obtiene por co-precipitación de las especies que están presentes en el gel de síntesis, mediante alguna técnica de evaporación. Normalmente, la evaporación se realiza mediante un sistema rotatorio de evaporación a vacío, lo que permite el empleo de temperaturas inferiores a la de ebullición del agua. Sin embargo, existen métodos más sofisticados como el secado a vacío por pulverización (*spray-drying*) y la liofilización (secado a vacío por congelación o *freeze-drying*), desarrollados con la intención de aumentar el área y la homogeneidad de las partículas, y obtener así mayor actividad catalítica [204]. En general, la síntesis de *precipitación por evaporación* tiene lugar de un modo más descontrolado y se obtienen precursores más amorfos y heterogéneos respecto a los sólidos (más cristalinos) que se obtienen mediante el método hidrotermal. Una de las diferencias importantes a tener en cuenta entre ambos métodos es que con la síntesis de *precipitación por evaporación* obtenemos un precursor compuesto por la totalidad (la misma relación atómica) de los elementos presentes en el gel de síntesis (salvo los volátiles), mientras que con el método hidrotermal se obtiene/n la/s fase/s cristalina/s más estable/s bajo las condiciones de síntesis que se han establecido, con una composición elemental que no tiene por qué coincidir con la composición o relación atómica de los elementos en el gel de síntesis. Además, la

síntesis hidrotermal tiene lugar en un sistema cerrado que no permite la posibilidad de observar ni intervenir durante la síntesis, mientras que el sistema de síntesis por co-precipitación es abierto, permitiendo la observación y el control más exhaustivo del medio de reacción, cuyas propiedades químico-físicas pueden ir variando durante el transcurso de la reacción.

Hasta el momento, los rendimientos más altos a ácido acrílico durante la oxidación de propano se han obtenido con catalizadores preparados mediante el método de *precipitación por evaporación* (52,5 %) [146].

En cualquier caso, la síntesis de este tipo de materiales persigue fundamentalmente la obtención de la estructura cristalina tipo M1, ya que como hemos visto en el apartado anterior, la presencia de fase M1 es imprescindible tanto para la activación del propano como para la obtención de rendimientos apreciables a ácido acrílico durante la oxidación selectiva de propano. Sin embargo, generalmente se obtienen catalizadores multicomponentes, principalmente mezclas de fases M1 y M2, y fases minoritarias entre las que se encuentran como más habituales $(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)_5\text{O}_{14}$, MoO_3 -orto y $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (o su equivalente con antimonio, $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$). Algunos autores asocian la formación de fase M2 [137] y la de otros óxidos mixtos de molibdeno [205], a reacciones en estado sólido que tienen lugar durante el proceso de activación, a altas temperaturas, del precursor. Sin embargo, esta etapa resulta imprescindible para obtener catalizadores que muestren rendimientos a ácido acrílico durante la oxidación de propano [148,152,196,206], y las condiciones en las que tiene lugar (temperatura, velocidad de calentamiento, naturaleza y flujo del gas de arrastre, etc.) afectan de manera importante sobre las características y propiedades del catalizador final.

Tanto la distribución de fases cristalinas que componen el catalizador, como las composición química de cada fase, pueden variar dependiendo del método de preparación empleado, de las condiciones de síntesis y del procedimiento de activación, y con ello sus propiedades catalíticas. Todos estos aspectos pueden explicar la gran disparidad en los resultados presentados por los diferentes grupos

de investigación a lo largo de estos años, a pesar de que, aparentemente, todos ellos obtengan materiales muy similares en lo que a las propiedades físico-químicas se refiere.

1.9 Cinética y mecanismos de reacción para la oxidación de propano a ácido acrílico

Existe un considerable número de estudios mecanísticos y cinéticos sobre las reacciones que tienen lugar en las dos etapas del proceso industrial de obtención de acrílico a partir de propileno [8]: oxidación de propeno a acroleína [207-209], y oxidación de acroleína a ácido acrílico [210-214]. Sin embargo, el número de estudios sobre la reacción de oxidación parcial de propano a ácido acrílico es, hasta el momento, muy limitado. La mayoría de artículos científicos y patentes sobre oxidación parcial de propano son posteriores a 1990, año en el que la compañía Mitsubishi comienza la publicación de sus primeras patentes relacionadas con la preparación y aplicación de los materiales OMM, basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te(Sb)-Nb, para la amoxidación y oxidación de propano a acrilonitrilo y ácido acrílico, respectivamente.

El hecho de que los mismos catalizadores MoVTe(Sb)NbO sean activos y selectivos tanto en la oxidación como en la amoxidación selectivas de propano, indica que existe una similitud entre los mecanismos que tienen lugar en ambas reacciones [154]. No obstante, sin negar lo anterior, es importante indicar que el NH_3 (en la amoxidación) tiene un efecto reductor, cuya influencia en la activación del alcano puede variar en función de la naturaleza del catalizador. En este sentido, cabe destacar que los catalizadores basados en óxidos mixtos V-Sb-O han demostrado ser también activos y selectivos en la amoxidación de propano a acrilonitrilo [115-119], mientras que no presentan ninguna selectividad en la oxidación de propano a ácido acrílico. Esto sugiere que, en el caso de los catalizadores óxidos de MoVTe(Sb)Nb, existiría una mayor flexibilidad para

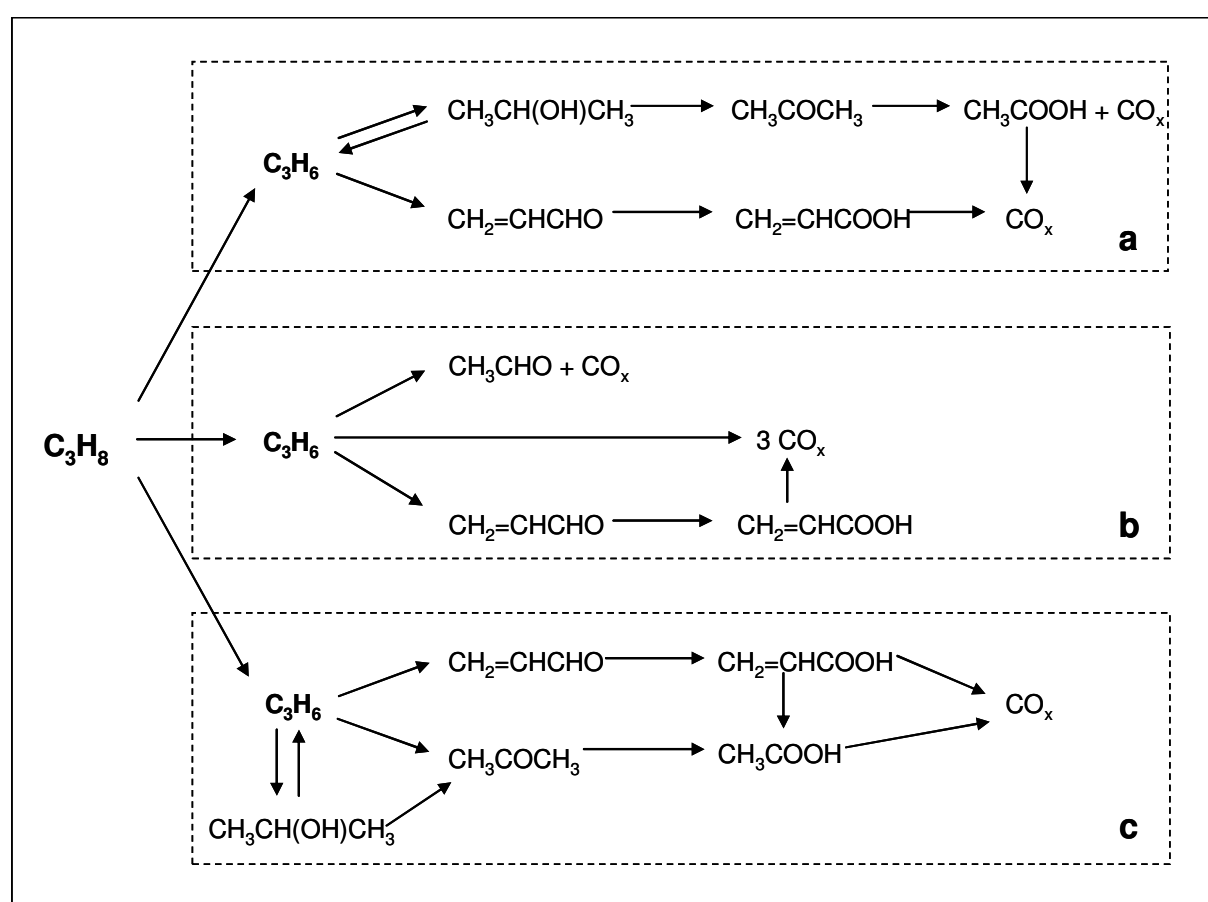
acomodar el estado de oxidación medio del catalizador a las condiciones de reacción, cosa que no sucede en el caso de los sistemas V-Sb-O [215,216].

Siguiendo con la oxidación parcial de propano, es importante comentar que tanto el esquema de reacción como la distribución de productos son muy sensibles al tipo de catalizador empleado. Así, en la bibliografía podemos encontrar diferencias significativas entre los caminos de reacción propuestos para distintos tipos de catalizadores de composición y estructura diferentes como por ejemplo un VPO modificado con Te [124], un Te-P/NiMoO [217], o un MoVTeNbO [218], que se muestran conjuntamente en el Esquema 1.3. Sin embargo, la mayoría de los estudios de oxidación parcial de propano coinciden en afirmar que el propeno es el primer producto de oxidación que se forma, a partir del cual surgen los diferentes caminos de reacción que dan lugar a la formación del resto de productos (Esquema 1.3). De hecho, en algunos casos, el estudio a bajas conversiones de propano muestra una selectividad a propeno cercana al 100 % [219-221].

Sobre el catalizador Te-VPO, Ai y col. [124] propusieron dos caminos de reacción a partir del intermedio propeno: i) oxi-hidratación a acetona a través del intermedio isopropanol, para luego oxidarse a ácido acético y CO_x ; ii) oxidación a ácido acrílico (AA) a través del intermedio acroleína. Ambos caminos contemplan la posible oxidación total de los ácidos acético o acrílico a CO_x (Esquema 1.3, a). Sin embargo, en los estudios cinéticos sobre el catalizador Te-P/NiMoO (Kaddouri y col. [217]), no se observó la formación de acetona y/o ácido acético durante la oxidación de propano; mientras que a diferencia del resto, se obtiene acetaldehído como subproducto (Esquema 1.3, b).

Por otro lado, el esquema de reacción propuesto por Lin y col. [218] sobre un catalizador MoVTeNbO es muy similar al del catalizador tipo Te-VPO, de modo que a partir del intermedio de propeno surgen dos caminos de reacción: i) mediante un mecanismo de inserción de oxígeno, el propeno se oxida a ácido acrílico a través de acroleína; y ii) el propeno se oxida a acetona y seguidamente a ácido acético. En este caso, a diferencia del catalizador Te-VPO, se propone que la

acetona puede obtenerse, además de por oxidación directa del propeno, por hidratación oxidativa de propeno a través de la formación de isopropanol. En este caso, el isopropanol también presenta dos caminos de reacción competitivos: i) deshidratación para volver a formar propeno, y ii) oxidación a acetona (Esquema 1.3, c). Además, proponen la existencia de isopropanol como un intermedio de oxidación directa de propano, pero de modo especulativo y sin resultados que lo evidencien, por lo que no ha sido incluido aquí.

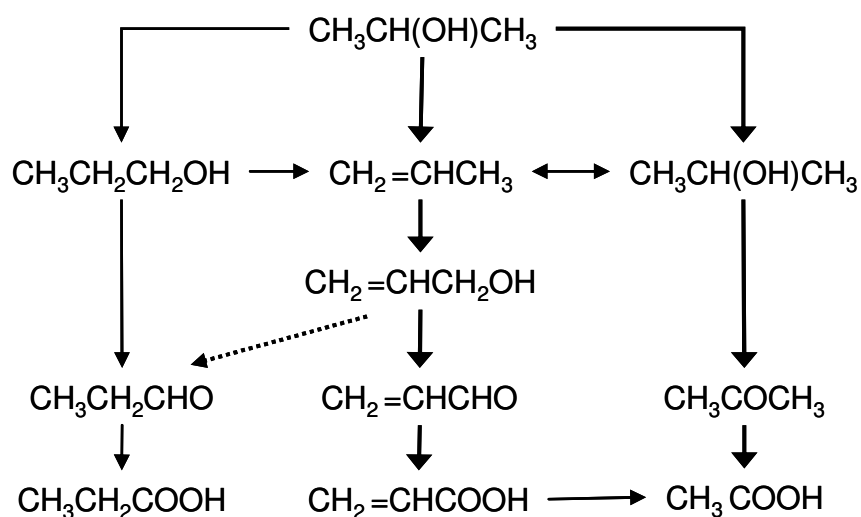


Esquema 1.3 Esquemas de reacción propuestos para oxidación de propano a ácido acrílico sobre diferentes tipos de catalizadores: a) Te-VPO [112], b) Te-P/Ni-Mo-O [217], y c) Mo-V-Te-Nb-O [112].

A partir de ahora nos vamos a centrar en los estudios de oxidación de propano sobre catalizadores $MoVTe(Sb)NbO$, ya que como se comentó anteriormente, es hasta el momento el sistema catalítico más efectivo para la oxidación de propano a

ácido acrílico. Es importante indicar que, a pesar de pertenecer al mismo sistema catalítico, la oxidación de propano sobre este tipo de catalizadores también puede seguir esquemas de reacción distintos dependiendo de la composición del catalizador, con la posible formación de diversos productos de oxidación parcial tales como propeno, acroleína, ácido acrílico, acetona, ácido acético, y ácido propanoico; así como óxidos de carbono y agua (productos de oxidación total).

En general, los esquemas de reacción propuestos en la bibliografía para catalizadores MoVTe(Sb)NbO consideran que, junto a la formación de ácido acrílico (a través de acroleína), existe un proceso competitivo por el cual se obtiene ácido acético a través de acetona (Esquema 1.3, c) [137,139,197,218,220-222]. También se ha propuesto que, durante la reacción, podría obtenerse el ácido propanoico, a través de la formación de 1-propanol y propanal (Esquema 1.4) [169,219], en especial sobre sistemas poco selectivos para la formación de ácido acrílico. Por lo tanto, la selectividad global del proceso dependerá de la mayor o menor extensión de cada una de las reacciones implicadas.



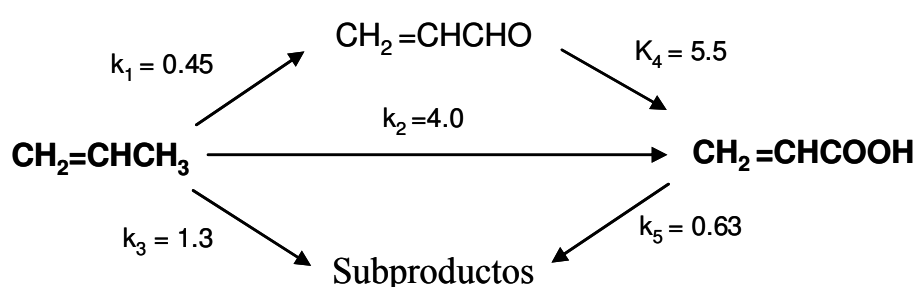
Esquema 1.4 Esquema de reacción propuesto por Luo y col. para la oxidación de propano sobre un catalizador $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ [219].

Además de las notables diferencias dependiendo de las características de cada catalizador (entre las que se incluyen fases cristalinas, composición, tamaños y morfologías de cristal, y propiedades ácidas de la superficie del catalizador), se ha observado que las constantes cinéticas para cada etapa de reacción también varían con las condiciones de reacción [184,220].

La mayoría de estudios publicados sobre oxidación selectiva de propano [137,169,197,218-222] consideran que la reacción tiene lugar a través del mecanismo Mars-Van Krevelen [23], por el cual la oxidación del hidrocarburo transcurre con oxígeno de red del catalizador, mientras que la reoxidación del catalizador con oxígeno molecular de la mezcla de reacción (Esquema 1.1). Como ya se ha comentado anteriormente, este mecanismo es característico de los óxidos de metales de transición y se observa también para otras reacciones de oxidación parcial (de propeno a acroleína o a ácido acrílico, de acroleína a ácido acrílico, etc) sobre catalizadores de este tipo [154,207,208,210,211,213]. La validez de este mecanismo se puede comprobar, analizando la dependencia de la velocidad de reacción, para la formación de productos de oxidación parcial, con la presión de oxígeno. Así, por ejemplo, se ha observado que en catalizadores MoVO_x la velocidad de la reacción está limitada por la reoxidación del catalizador, en condiciones de baja presión de oxígeno; mientras que, para altas presiones de oxígeno, la velocidad de formación de productos de oxidación parcial es prácticamente independiente de la presión parcial de oxígeno [210].

Diversos estudios cinéticos de oxidación de propano sobre catalizadores MoVTaNbO obtienen resultados experimentales que ajustan con una reacción de primer orden con respecto al propano y de orden cero respecto al oxígeno [137,219-221], lo que sugiere que la etapa limitante de la velocidad de reacción de oxidación parcial de propano es la ruptura del enlace C-H del propano para formar propeno, y no la reoxidación del catalizador.

Se ha sugerido que acroleína, ácido acrílico y el resto de subproductos (acetona, ácido acético y CO_x) se obtienen simultáneamente a partir de propeno, lo que significaría que el ácido acrílico se podría formar directamente del propeno además de a través de acroleína (Esquema 1.5) [220,221]. Sin embargo, la velocidad de transformación de la acroleína es tan rápida que se pueden fusionar ambas rutas sin perder precisión en el modelo cinético. De hecho, Vitry y col. determinaron que la velocidad de transformación de acroleína sobre un catalizador MoVTenbO (basado en fase M1) era extremadamente rápida, con un 99 % de conversión y una selectividad a ácido acrílico del 97 %, a 320 °C [137].

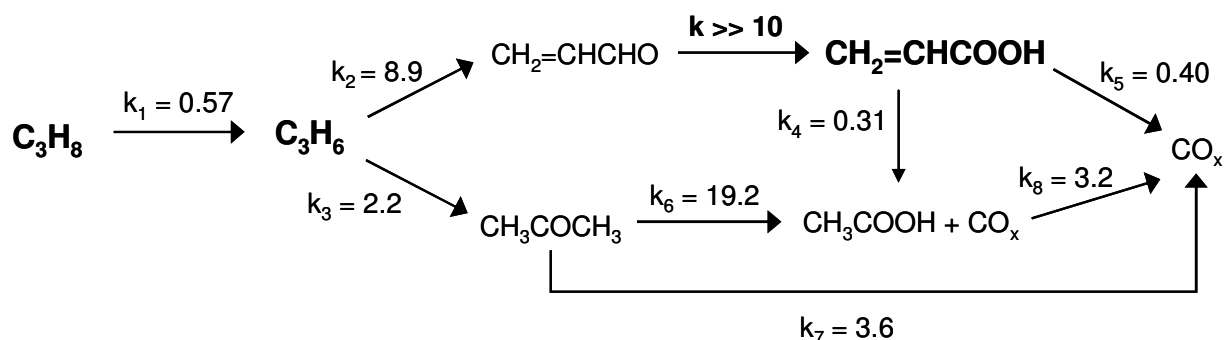


Esquema 1.5 Esquema de reacción y constantes cinéticas, propuesto por Balcells y col. para la oxidación de propeno sobre un catalizador $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ [221].

En estudios cinéticos similares con catalizadores MoVSbNbO (aparentemente sin la presencia de fase M1), Vedriné y col. [169,223] han sugerido que el CO_2 se obtiene como subproducto de la oxidación de acetona (intermedio secundario) a ácido acético, mientras que el CO se formaba por reacciones de combustión de los diferentes productos de oxidación parcial.

Recientemente, Lercher y col. [224] presentaron el esquema de reacción y los valores de las constantes de velocidad determinadas para cada etapa de reacción durante la oxidación parcial de propeno sobre un catalizador óxido $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.1}$ (Esquema 1.6), confirmando que el rendimiento a ácido acrílico

está limitado principalmente por la oxidación consecutiva de éste a ácido acético y a óxidos de carbono.



Esquema 1.6 Esquema de reacción y constantes cinéticas, propuesto por Naraschewski y col. para la oxidación selectiva de propano con un catalizador $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.17}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_x$ [224].

Por otro lado, el estudio mecanístico, mediante el empleo de espectroscopía infrarroja durante la adsorción de diferentes moléculas implicadas en el proceso de oxidación de propano, ha planteado la existencia de tres intermedios de reacción diferentes en función de las características de la superficie del catalizador [197].

En efecto, al comparar la adsorción de propeno sobre diferentes catalizadores (VO_x dopado con K y soportado sobre alúmina; óxidos mixtos de MoVNbO , MoVSbO , y MoVTeNbO) y su posterior desorción a distintas temperaturas, se observó la formación de tres intermedios de reacción, cada uno de los cuales dirigiendo mayoritariamente hacia un camino de reacción: **i)** intermedio π -alílico, el cual estaría directamente implicado en la oxidación selectiva de propeno a ácido acrílico; **ii)** intermedio tipo enólico relacionado con la hidratación oxidativa de propeno a acetona y a ácido acético; **iii)** diferentes especies de propeno interaccionando mediante su enlace π con centros ácidos Lewis, las cuales, en presencia de centros ácidos Bronsted, favorecerían la formación de isopropóxido (precursor de la oxidación consecutiva a CO_x).

Estos autores observaron que la proporción relativa de cada uno de estos intermedios dependía de la naturaleza y las características del catalizador, en especial, de las características ácidas de su superficie.

Si bien, se han propuesto mecanismos detallados tanto para la oxidación como para la amoxidación parcial de propano sobre catalizadores MoVTeNbO [225], la formación de ácido acrílico sobre estos materiales puede describirse brevemente según el esquema de la Figura 1.5, en el que además se muestran las posibles funciones en las que participan los diferentes elementos que conforman el sistema multicomponente. En este sentido, y a partir de los resultados de los diversos estudios mecanísticos para la oxidación parcial de propano sobre catalizadores MoVTe(Sb)NbO, se ha propuesto que el molibdeno y el vanadio (fundamentales en la formación de la estructura ortorrómbica tipo M1) son elementos clave en la ruptura del enlace C-H (activación) del propano [148,154,226]. Además, el molibdeno se asocia con la adsorción del propeno y la inserción de oxígeno en el intermedio π -alílico [154].

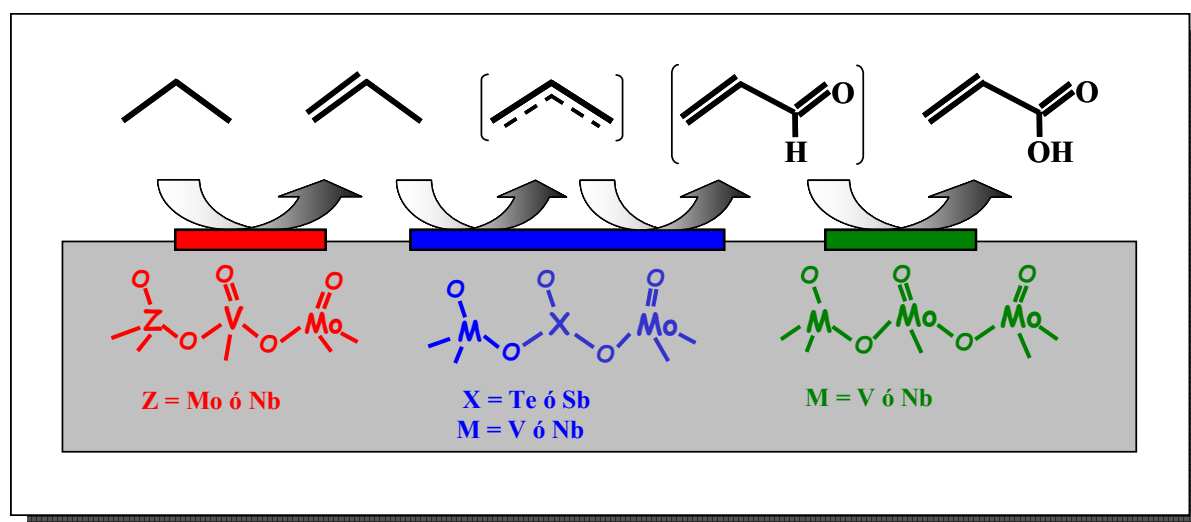


Figura 1.5 Esquema general de centros activos y etapas de reacción durante la oxidación de propano a ácido acrílico sobre un catalizador óxido de Mo-V-X con o sin Nb (X= Te ó Sb).

Por su parte, telurio y antimonio, según el caso, se asocian con la oxidación de propeno a acroleína [137,154,227,228]. En efecto, es bien conocida la capacidad de ambas especies para la oxidación alílica de olefinas mediante la abstracción de un hidrógeno en posición α .

Por último, el papel del niobio en este tipo de catalizadores se ha relacionado con la estabilización y el aislamiento estructural de los centros catalíticamente activos de la superficie del catalizador, lo que favorece la desorción del ácido acrílico, evitando que se siga oxidando y, por lo tanto, aumentando su selectividad [154,228].

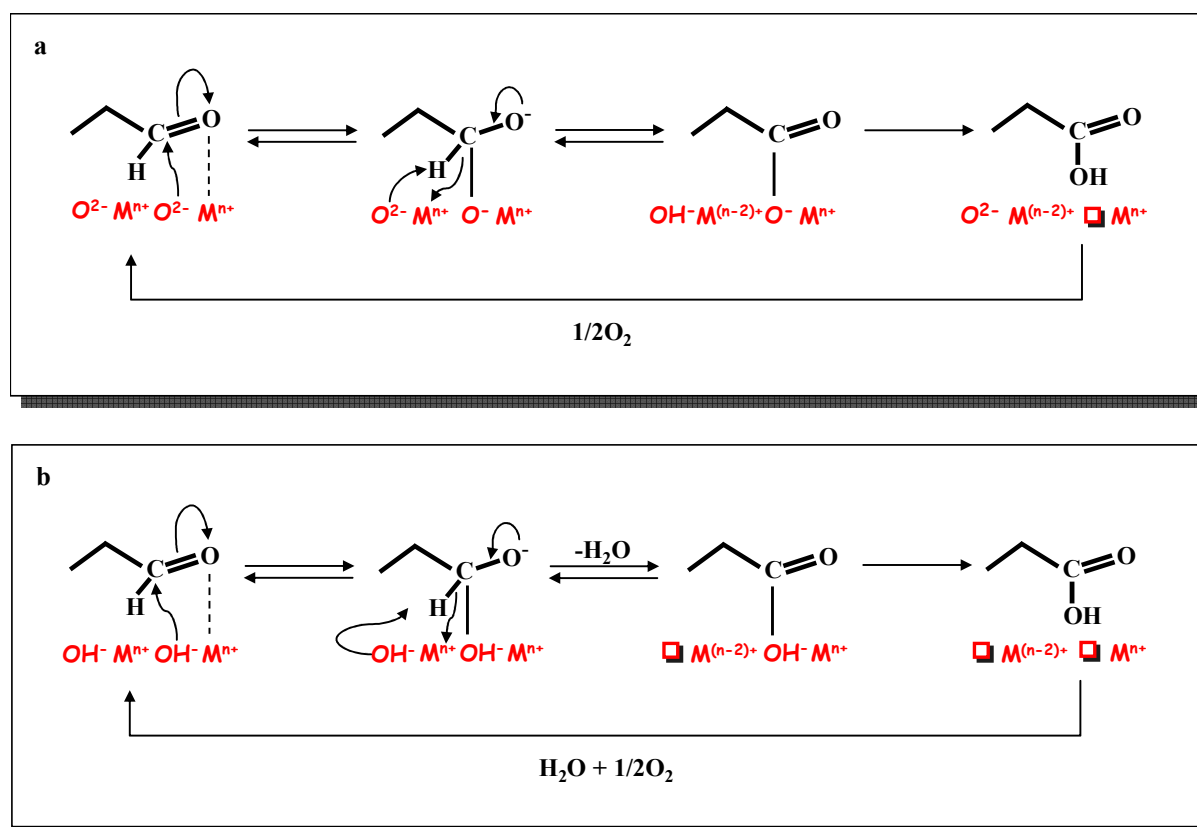
Por otra parte, la presencia de agua en la mezcla de reacción tiene un papel muy importante en la oxidación selectiva de algunos hidrocarburos, en general. De hecho, se producen moléculas de agua durante estas reacciones, lo que en sí mismo justifica que su mera presencia influya en el transcurso de la reacción.

Además, también se ha planteado que la presencia de agua puede influir en la estabilidad de las fases cristalinas y/o de los centros activos de algunos catalizadores, especialmente del tipo VPO [8,123,142]. Sin embargo, para el caso que nos ocupa, el aspecto más importante es que la presencia de vapor de agua en la mezcla de reacción durante la oxidación de propano a ácido acrílico sobre catalizadores basados en OMM, es esencial para obtener rendimientos altos a ácido acrílico [169,223].

Vedriné y col. realizaron estudios en esta dirección, para comprender el papel que desempeña el agua en la oxidación parcial de propano [223]. Estos autores observaron que la presencia de agua modificaba el funcionamiento cinético del sistema catalítico basado en OMM de MoVSbNbO, de modo que la energía de activación del propano descendía un 25 % aproximadamente. Así, en ausencia de agua la reacción estaría limitada por la activación del propano, mientras que la incorporación de agua en la mezcla de reacción, favorecería que la velocidad de reoxidación del catalizador por oxígeno molecular fuera la etapa limitante de la

velocidad de reacción. En este sentido, Estenfelder y col. [210] han realizado estudios cinéticos de la oxidación de acroleína a ácido acrílico sobre un catalizador MoVO_x comercial, observando que la constante de velocidad para la reoxidación del catalizador dependía fuertemente de la concentración de agua en la alimentación.

Probablemente, el cambio en el mecanismo de reacción por la presencia de moléculas de agua tenga que ver con una mayor concentración de especies hidroxilo generadas *in situ* en la superficie del catalizador, lo que favorecería que el ataque nucleofílico al carbono del aldehído (acroleína) para generar el ácido carboxílico (ácido acrílico) tuviera lugar a través de estas especies hidroxilo mediante el mecanismo que se muestra en el Esquema 1.7 (b).



Esquema 1.7 Mecanismo de oxidación catalítica de un grupo aldehído a un grupo ácido carboxílico, sobre un catalizador OMM, sin presencia de agua (a), y con presencia de agua en el medio de reacción (b).

Además, el agua podría considerarse como un co-catalizador, ya que la molécula de agua empleada se regenera posteriormente a través de este mecanismo (Esquema 1.7, b), completando el ciclo de la reacción [8]. Por el contrario, el mecanismo de reacción en ausencia de agua tendría lugar mediante el ataque nucleofílico de oxígenos de red activos, según el Esquema 1.7 (a).

En este sentido, Vedriné y col. [223] han observado que la presencia de vapor de agua favorecería la desorción de productos oxigenados a la fase gas, impidiendo la oxidación consecutiva del ácido acrílico a óxidos de carbono y aumentando así su selectividad. De modo que, en general, se puede concluir que la presencia de agua en la mezcla gaseosa de reacción induce cambios en el catalizador y/o en el mecanismo de reacción, los cuales favorecen la oxidación parcial de propano a ácido acrílico frente al resto de caminos de reacción que dirigen a la formación de otros productos de oxidación parcial y/o a óxidos de carbono.

1.10 Objetivos y alcance de la Tesis

A partir del estado del arte en los procesos de oxidación parcial de alcanos ligeros, se ha estudiado la síntesis y modificación de catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos (OMM) con Mo y V, que presentan mayoritariamente estructuras de bronce tipo M1 y M2, para la oxidación parcial de propano.

El objetivo principal de esta tesis consiste en intentar comprender el modo en el que afectan algunos de los parámetros de síntesis de este tipo de catalizadores, para poder establecer posibles vías de optimización que dirijan a la formación de catalizadores más activos y selectivos durante la oxidación de propano a ácido acrílico. Con esto se pretende mejorar la productividad de dicho proceso y contribuir a que sea viable, en un futuro no muy lejano, la sustitución del actual proceso industrial de obtención de ácido acrílico a partir de propeno, por el proceso a partir de propano.

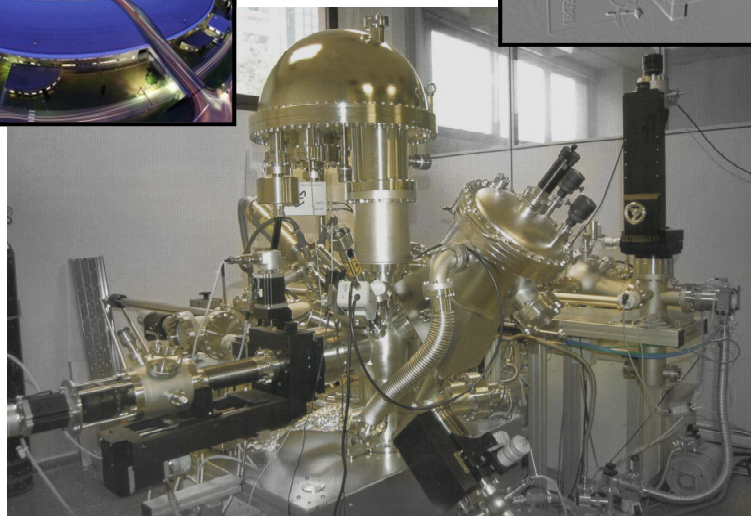
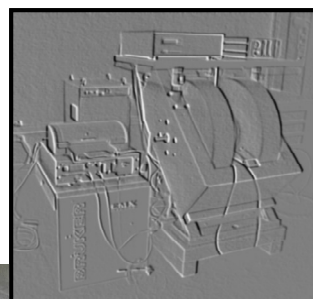
Para ello, en primer lugar, se estudiará el efecto de la naturaleza del heteroátomo en la síntesis hidrotermal de materiales OMM de Mo-V-X (X= Sn, Sb, Bi ó Te). Seguidamente, se estudiará el efecto de la incorporación de promotores (niobio o metal alcalino) en algunos de los OMM terciarios donde se haya conseguido obtener estructura tipo M1, capaz de activar la oxidación parcial de propano.

Así, de forma preliminar, analizaremos la incorporación niobio en la síntesis hidrotermal de los materiales Mo-V-Te y Mo-V-Sb. Seguidamente, se realizará un estudio exhaustivo sobre el efecto de la incorporación de un agente de reductor, como es el oxalato, en la síntesis hidrotermal de catalizadores Mo-V-Te con y sin Nb.

Se estudiará la incorporación de metales alcalinos como promotores en los materiales OMM de Mo-V-Sb. Concretamente, se analizará la influencia de la naturaleza del metal alcalino incorporado y del método de incorporación empleado. Además, se realizarán estudios sobre la influencia del método de activación al que se somete el catalizador tras la incorporación del metal alcalino, comparando los resultados con los obtenidos sobre un material OMM de Mo-V-Sb sin promover.

También se estudiará el comportamiento catalítico de materiales OMM de Mo-V-Sb con o sin promotor, compuestos por una única fase con estructura tipo M1. En este sentido, se analizará la influencia de: i) el procedimiento de preparación, ii) la presencia de impurezas y otras fases, como la fase M2, y iii) la naturaleza y el método de incorporación de promotores (metales alcalinos); sobre las propiedades catalíticas del material durante la oxidación parcial de propano.

Por último, se han estudiado comparativamente las propiedades catalíticas de los materiales más efectivos en la oxidación parcial de propano, para dos reacciones de interés fundamental y aplicado: la deshidrogenación oxidativa de etano.



2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de catalizadores

2.1.1 Preparación de catalizadores bronce con Molibdeno y Vanadio

2.1.1.1 Método hidrotermal

Este método consiste en la preparación de un gel acuoso en el que se encuentra la mezcla de sales de los distintos metales que se van a emplear en la síntesis. El gel se introduce en un recipiente de teflón, y éste a su vez en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave está provisto con un sistema de 2 válvulas que permite introducir una corriente de N_2 que 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. El autoclave se introduce en una estufa a una temperatura determinada durante un tiempo establecido. Transcurrido este tiempo se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Una vez a temperatura ambiente, se abre el recipiente y se filtra a vacío la mezcla de síntesis que contiene el sólido que ha cristalizado. El filtro que se emplea es de nitrato de celulosa y tiene un diámetro de poro de $0.1 \mu m$. El sólido se lava con agua destilada y se deja secar a vacío en el mismo sistema. Después se introduce en una estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h para una última etapa de secado.

2.1.1.2 Método de co-precipitación

El método de co-precipitación, habitualmente denominado en la bibliografía con el término inglés *slurry*, consiste en obtener una mezcla homogénea de las disoluciones (en ocasiones suspensiones) acuosas de cada una de las diferentes sales de metal que se van a emplear para la síntesis, y posteriormente evaporar completamente el agua hasta sequedad. Es importante indicar que en el caso de la síntesis hidrotermal se emplea una menor dilución que en el método de co-precipitación, dado que el poder solvente en condiciones hidrotermales es mucho mayor.

Dicho esto, el objetivo de un método de co-precipitación consiste en obtener una mezcla íntima de todos los elementos para que, durante la etapa siguiente de activación a altas temperaturas (apartado 2.1.3), tengan lugar de modo adecuado las correspondientes reacciones en estado sólido. La mezcla acuosa se homogeneiza mediante agitación magnética dentro de un matraz redondo introducido en un baño de silicona a una temperatura determinada (generalmente en este estudio, 80 °C). Las condiciones de agitación y de temperatura se mantienen durante un tiempo establecido (generalmente en este estudio, 30 minutos). Transcurrido este tiempo se coloca el matraz en un evaporador rotatorio a vacío, con el baño a 50 °C y una velocidad de rotación moderada, hasta que la totalidad del agua se haya evaporado y el sólido quede relativamente seco. Posteriormente, el matraz con el sólido se introduce en una estufa a 100 °C durante 12 h para una segunda etapa de secado. Para finalizar se extrae el sólido del matraz, se pesa y se introduce en un recipiente cerrado, preparado para la siguiente etapa de activación.

2.1.2 Preparación de catalizadores de pirofosfato de vanadilo (VPO)

Para la preparación de este tipo de materiales se siguió el método propuesto en la bibliografía [229]. En un matraz redondo con boca esmerilada se mezclaron 11.8 g de V_2O_5 , 9.7 ml de una disolución de H_3PO_4 al 85 % (en peso) y 250 ml de isobutanol. Esta mezcla (color rojo-anaranjado) se puso a reflujo en un baño de silicona a 105 °C durante 16 h en atmósfera de N_2 . La suspensión resultante (color azul celeste) se filtró a vacío en caliente, y se lavó primero con isobutanol (100 ml) y luego con etanol (100 ml).

El sólido que se obtuvo se suspendió en agua destilada (10 ml/g) y se puso a reflujo a 105 °C durante 3h. Posteriormente se volvió a filtrar a vacío y en caliente, lavando primero con agua destilada (100 ml) y después con etanol (50 ml). El sólido obtenido finalmente se secó en aire a 100 °C durante 16 h.

2.1.3 Tratamientos térmicos de activación de catalizadores

En realidad, durante los procesos de activación térmica de los materiales previamente sintetizados tienen lugar reacciones de estado sólido donde están involucrados diversos procesos de difusión. Por ello, antes de ser sometidos al proceso de activación térmica correspondiente, los sólidos sintetizados (tanto por el método hidrotérmico como por el método de co-precipitación) son finamente divididos mediante un proceso mecánico de molienda a temperatura ambiente. De este modo se consigue aumentar la superficie accesible obteniendo un tamaño de partícula más homogéneo y pequeño, lo que mejora la interacción entre las partículas y favorece los procesos de difusión entre y a través de ellas. Este proceso de molienda se ha llevado a cabo manualmente mediante el empleo de un mortero de porcelana.

Es importante tener en cuenta que, aunque se ha indicado que el proceso de molienda o molturación se lleva a cabo a temperatura ambiente, durante el proceso manual se alcanzan temperaturas superiores a la temperatura ambiente debido a la generación de energía térmica mediante el proceso de fricción.

2.1.3.1 Activación térmica en aire

En los casos en los que se indique, el sólido previamente sintetizado y molturado se deposita en el interior de una cápsula de porcelana y se introduce en un horno refractario (mufla) eléctrico. La velocidad de calentamiento será de 4 °C/min. hasta alcanzar la temperatura final deseada a la cual se mantendrá el tiempo que se haya programado. A lo largo de esta tesis sólo se van a emplear 2 tipos de programas de calcinación en mufla. Uno a 280 °C durante 2 h, y el otro a 450 °C durante 1 h. El enfriamiento se realizará gradualmente en el interior del horno a la misma velocidad a la que se enfríe éste.

2.1.3.2 *Activación térmica en N₂*

El material previamente sintetizado y molturado se introduce en un reactor tubular de cuarzo con una placa porosa en su interior (porosidad 2, equivalente a un diámetro de poro medio en el rango de 40-90 μm), también de cuarzo, que sirve de soporte para el sólido pero que, a su vez, permite el paso de una corriente gaseosa. El reactor se introduce en un horno cerámico longitudinal y se calienta a una velocidad de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura deseada a la cual se mantiene durante el tiempo programado (generalmente 2 h) para posteriormente dejar enfriar a temperatura ambiente. Durante todo el proceso se mantiene un flujo constante de N₂ con un caudal de 15 ml g_{cat}⁻¹ min⁻¹ a través del interior del reactor, que se consigue conectando la boca superior del reactor a una conducción dotada de un controlador de flujo másico y conectada a una bala de N₂.

El reactor tubular dispone de una vaina de cuarzo hueca hacia el interior de éste que termina a la altura de la frita, aproximadamente en el centro de la sección transversal del reactor. En el interior de esta vaina se introduce el termopar que conectado al controlador de temperatura permitirá que el proceso se lleve a cabo del modo en que ha sido programado, indicando además en todo momento la temperatura en el centro del lecho del sólido que está siendo tratado.

Hay que indicar que la altura del lecho del sólido (catalizador) se mantuvo en todos los casos por debajo de los tres centímetros, altura para la cual se determinó previamente un gradiente de temperatura longitudinal < 1 $^{\circ}\text{C}$.

2.1.3.3 *Activación en condiciones de reacción.*

Tan sólo los catalizadores VPO se activaron en condiciones de reacción. Así, tal y como se sugiere en la bibliografía [229], el precursor VPO obtenido por el procedimiento descrito en el apdo. 2.1.2, seco y tamizado (tamaño de partícula 0.4-0.6 mm), se activó a 400 $^{\circ}\text{C}$ durante 168 h en condiciones de reacción para la

oxidación de n-butano, es decir, alimentando una mezcla $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{He}$ con una relación molar 1.5/18.5/80 y a una velocidad espacial de 1200 h^{-1}).

2.1.4 Tratamientos después de la activación

2.1.4.1 Incorporación de promotores por impregnación

En algunos casos, los catalizadores se han modificado mediante la incorporación de promotores, concretamente cationes de metales alcalinos, para lo cual se ha empleado un método de impregnación húmeda siguiendo el siguiente procedimiento:

1º) Se determina experimentalmente el volumen de agua miliQ necesario para mojar la cantidad determinada del sólido que se quiere impregnar.

2º) Se disuelve la cantidad deseada de reactivo a impregnar en el volumen de agua miliQ determinado en el punto anterior. Si la cantidad es muy pequeña, para evitar errores en la pesada, se prepara una disolución de la misma concentración pero con un volumen mayor (mayor cantidad de reactivo), de modo que al coger el volumen necesario para la impregnación contenga la cantidad deseada de reactivo.

3º) Se pesa la cantidad exacta de sólido a impregnar y se coloca en un recipiente de cerámica. Se va añadiendo, gota a gota, la disolución del reactivo a impregnar sobre el sólido, homogeneizando al mismo tiempo con la ayuda de una varilla, de modo que al final todo el sólido quede mojado (como una pasta homogénea) pero no exista líquido sobrenadante o sobrante.

4º) El recipiente con el sólido impregnado se introduce en una estufa de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h aproximadamente. Posteriormente, se saca de la estufa, se deja enfriar, y se separa de las paredes del recipiente.

El sólido se moltura suavemente de modo que quede un polvo homogéneo, se pesa y se guarda en un recipiente cerrado.

2.1.4.2 *Eliminación de fases cristalinas por lavado*

En algunos casos, los catalizadores una vez sintetizados y activados térmicamente, se han sometido a un tratamiento post-síntesis que ha consistido en un proceso de lavado (para la eliminación de fases cristalinas o impurezas no deseadas) empleando una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

1º) Se pesa la cantidad exacta de sólido que se deseada lavar, y se introduce en un vaso de precipitados de volumen adecuado.

2º) Se prepara el volumen (15 ml/g sólido) de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno con la concentración deseada (generalmente en este estudio, 15 %), a partir de una disolución comercial de H_2O_2 al 30 % y agua ultrapura (agua miliQ).

3º) Se adiciona lentamente la disolución acuosa de H_2O_2 al vaso de precipitados que contiene el sólido que se va a lavar.

4º) La suspensión se mantiene en agitación vigorosa en condiciones ambientales durante un tiempo determinado (generalmente entre 2 y 10 h), con la ayuda de un agitador magnético y una varilla imantada recubierta de PTFE.

5º) Trascurrido el tiempo de agitación, la suspensión resultante se filtra a vacío empleando papel de filtro sin cenizas de 0.1 μm de diámetro de poro, y el sólido se lava con un determinado volumen de agua destilada.

6º) El sólido filtrado se deja secar a vacío durante unos minutos y se introduce en una estufa a 100 °C durante 6 h, aproximadamente. Trascurrido el tiempo se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, el sólido se separa del filtro, se pesa y se introduce en un recipiente cerrado.

2.2 Técnicas de caracterización de catalizadores.

2.2.1 Análisis químico por AES-ICP

La espectroscopía de emisión atómica (AES) es un tipo de espectroscopía atómica óptica que se basa en la medición de radiación emitida por los átomos que han sido excitados mediante una fuente de energía a alta temperatura. A temperatura ambiente, esencialmente todos los átomos de una muestra se encuentran en el estado fundamental. La excitación de un electrón externo de un átomo en el estado fundamental se puede conseguir por el calor de una llama, un plasma, una chispa eléctrica o un arco eléctrico. En este caso se ha utilizado un instrumento con una fuente de plasma de argón obtenida por acoplamiento inductivo (ICP). El tiempo de vida de un electrón en un estado excitado es breve, y su regreso al estado fundamental va acompañado de la emisión de un fotón de radiación. Los espectros que se obtienen en un análisis de espectroscopía de emisión atómica están compuestos por líneas o picos definidos por las longitudes de onda características de las radiaciones electromagnéticas (dentro del intervalo ultravioleta-visible) emitidas por los átomos elementales excitados (en estado gaseoso), y son útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en una muestra, ya que son el resultado de transiciones electrónicas específicas de cada elemento.

Para más detalles sobre esta técnica de análisis elemental se puede acudir a la referencia [230].

La espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo se usa principalmente para el análisis de muestra disueltas o en suspensión en disolventes acuosos u orgánicos. En nuestro caso las muestras que se analizan son sólidas, y por lo tanto, el primer paso consiste en pesar una cantidad de muestra (alrededor de 30 mg) y disolverla en medio ácido (generalmente una mezcla de HCl y HF concentrados), calentando si es necesario. Una fracción de la disolución problema se introduce en el equipo mediante un nebulizador, y las gotitas

finamente divididas resultantes son arrastradas por una corriente de Ar e introducidas en el plasma (alcanzando temperaturas de hasta 10000 K) donde la muestra se atomiza, y los átomos e iones elementales en estado gaseoso resultantes son excitados a niveles de energía superiores, que rápidamente vuelven a su estado fundamental emitiendo un espectro de radiaciones electromagnéticas en la zona UV-vis. La radiación emitida pasa por un selector de onda (monocromador) y llega a un detector fotoeléctrico donde la energía radiante es amplificada y convertida en señal eléctrica que es procesada y finalmente visualizada en forma de pico en un espectro.

El equipo empleado para los análisis AES-ICP fue un *Varian 715-ES*. Para la determinación cuantitativa de los elementos se hizo uso de curvas de calibrado lineales obtenidas a partir de la medición de disoluciones patrón de los diferentes elementos a determinar en un rango de concentraciones similar al de la muestra a determinar. Es importante indicar que con el uso de esta técnica se consigue una correlación lineal, entre la intensidad de emisión atómica detectada y la concentración del elemento en la muestra, para intervalos de 3 o más órdenes de magnitud.

2.2.2 Determinación de la superficie específica (BET)

La determinación de la superficie específica de los materiales se realizó empleando isothermas de adsorción BET de nitrógeno. Esta técnica se basa en la fisisorción de nitrógeno molecular (N_2), a una temperatura determinada, sobre la superficie de un sólido para calcular la superficie del mismo.

Brunauer clasificó las isothermas de adsorción de gases sobre sólidos en cinco tipos: I, II, III, IV y V. Cada una de ellas corresponde a un comportamiento de adsorción bien definido. La isoterma de adsorción que ajusta a la ecuación llamada BET, desarrollada por Brunauer y col. [231] corresponde a una isoterma de tipo II,

caracterizada por ser un proceso en el que el adsorbato (N_2) va cubriendo al adsorbente (sólido) hasta que se forma una monocapa, tras lo cual el proceso continúa con adsorción en multicapas.

Este tipo de comportamiento es frecuente en procesos de adsorción física en los cuales las interacciones son poco específicas, y para que se produzca es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo.

Determinando el volumen de gas necesario para conseguir la monocapa (V_m), se puede calcular el área superficial (S_{BET}) de la muestra mediante la siguiente expresión:

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

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

Las medidas de adsorción isotérmica de N_2 para este estudio se llevaron a cabo en un instrumento de la marca *Micromeritics* modelo *TriStar 3000* mediante el procedimiento que se describe a continuación. Primero se pesa el recipiente vacío donde se va a introducir la muestra, compuesto de un tubo de cuarzo y un tapón “*seal trip*”, y en segundo lugar se introduce la muestra y se vuelve a pesar. Entonces se realiza un pre-tratamiento a vacío a una temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para limpiar la superficie del sólido de cualquier tipo de impurezas.

Después del pre-tratamiento de evacuación se vuelve a pesar el recipiente con la muestra en su interior (a temperatura ambiente) y se introduce en el puerto de análisis del instrumento de medida donde se va registrando el volumen de gas adsorbido frente a la variación de presión a la temperatura constante de $-195.860 \text{ }^\circ\text{C}$ del nitrógeno líquido.

2.2.3 Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA)

Un análisis térmico consiste en medir una propiedad física de una sustancia en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperaturas controlado.

Para esta investigación se han llevado a cabo tres tipos de análisis térmicos:

- 1.- Análisis termogravimétrico en atmósfera reactiva (aire).
- 2.- Análisis termogravimétrico en atmósfera inerte (N₂).
- 3.- Análisis térmico diferencial (DTA).

En los dos primeros se mide la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura, en condiciones isobáricas y en una atmósfera determinada (aire ó N₂). En el análisis térmico diferencial se miden los cambios de temperatura en una muestra con respecto a la de un material térmicamente inerte cuando la muestra es calentada o enfriada a velocidad constante en una atmósfera controlada (condiciones isobáricas).

Con esta técnica se puede obtener información sobre la estabilidad térmica y composición de una muestra. Además, mediante el análisis térmico diferencial se pueden observar fenómenos como transiciones de fases cristalinas (reacciones en estado sólido) que pueden no llevar asociadas variaciones de masa. Fundamentalmente, toda esta información nos puede ayudar a comprender mejor los fenómenos que tienen lugar durante las etapas de activación térmica de los catalizadores que se han preparado para esta investigación.

Los análisis térmicos gravimétricos y diferenciales, se llevaron a cabo simultáneamente (TG-DTA) sobre cada muestra, en un instrumento marca *Mettler Toledo* modelo TGA/SDTA 851, siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación. Primero se tara el recipiente que va a contener la muestra (crisol de

alúmina) y posteriormente se introduce la muestra y se pesa (entre 10 y 20 mg). El crisol con la muestra se introduce en el equipo de medida sobre la microbalanza y se calienta a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C min.}^{-1}$ hasta la temperatura máxima programada (generalmente a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) en atmósfera controlada de aire (reactiva) o nitrógeno (inerte).

2.2.4 Difracción de rayos X en polvo (DRX)

Se basa en la medida de difracción de radiación electromagnética de rayos X. Existen varias formas de obtener rayos X dependiendo de la técnica de caracterización en la que se van a utilizar. Cuando se quieren realizar medidas de difracción de rayos X, éstos se obtienen bombardeando un blanco metálico (ánodo o anticátodo) con un haz de electrones acelerados (de elevada energía) mediante una diferencia de potencial. Tras el choque, sólo una mínima parte de la energía cinética de los electrones se transforma en rayos X, mientras que la mayor parte se disipa en forma de calor. En ciertas condiciones se obtiene únicamente un espectro continuo, pero cuando se alcanza un determinado voltaje de aceleración del haz de electrones incidente, llamado potencial crítico, que depende del elemento del ánodo, a la curva que representa el espectro continuo se superponen una serie de picos muy estrechos. Estos picos se agrupan en series entre las que se incluye la serie K, a la cual corresponden las radiaciones de longitudes de onda más cortas (de más energía). El espectro continuo se genera debido a que el haz de electrones se decelera en el choque con los átomos del metal (ánodo), liberando un fotón por cada colisión cuya energía corresponde a la diferencia de energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Las líneas estrechas (series K y L, fundamentalmente) de un espectro de rayos X, las que se van a usar para la difracción debido a su mayor intensidad, se producen cuando el haz de electrones incidentes arranca electrones de capas internas de átomos del ánodo, dando lugar a transiciones de electrones en orbitales externos para ocupar los huecos, liberando cuantos de radiación X.

Cuando un haz monocromático de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la primera capa de átomos, y la porción no dispersada penetra hasta la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa, y así sucesivamente con el resto de capas de átomos o planos cristalográficos característicos del cristal. La difracción se produce como consecuencia del efecto acumulativo de estas dispersiones (interferencias constructivas) debido al ordenamiento regular de los átomos del cristal y a que las distancias entre estos átomos (centros de dispersión) son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación de rayos X. Además, para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, se debe de cumplir la *ley de Bragg*:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Donde, n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz de rayos X que incide sobre el cristal a analizar, d es la separación entre dos planos atómicos del cristal, y θ es el ángulo de incidencia.

La muestra puede ser un monocristal (un único cristal) o un polvo (mezcla de cristales). Todas las muestras que se han preparado para en esta investigación se han medido en polvo y en los espectros de difracción de rayos X (difractograma) obtenidos se representa la intensidad de las difracciones o reflexiones en función del ángulo 2θ al que se han obtenido.

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 equipo utilizado para la realización de las medidas de rutina fue un difractómetro de la marca *Philips* modelo *X'Pert-PW-3719*, equipado con un monocromador de grafito y utilizando radiación K_{α} ($\lambda = 0.1542$ nm) de un ánodo de Cu que pasa a través de un filtro de níquel. Las medidas se llevaron a cabo a 40 kV de potencia y 30 mA de intensidad.

La muestra se moltura para reducir el tamaño de partícula y que compacte mejor. Una vez molturada la muestra se introduce en el hueco de un porta-muestras de aluminio, uno de los lados del cual se ha cubierto con un porta-objetos de vidrio. Se compacta la muestra por el lado descubierto con la ayuda de otro porta-objetos de vidrio con el que finalmente se cubre la muestra. Entonces se retira el porta-objetos de vidrio de la cara opuesta, quedando descubierta una superficie lisa de muestra sobre la que incidirán los rayos X. El porta-muestras de aluminio con la muestra se introduce en el equipo, se selecciona el programa con los parámetros de medida y se procede a la medida. La medida comienza a un ángulo inicial $2\theta = 5^{\circ}$, y se continúa con adquisiciones consecutivas a una diferencia de paso $\Delta(2\theta) = 0.02^{\circ}$, hasta llegar a un ángulo final $2\theta = 60^{\circ}$. En el espectro se registran las difracciones en forma de picos a los diferentes ángulos 2θ , y la altura de cada pico es proporcional a la intensidad de cada reflexión.

Para las medidas de DRX con las que se han realizado los cálculos de parámetros de celda de fases cristalinas, se utilizó un equipo y condiciones diferentes a las empleadas en las medidas de rutina. Así, se usó un difractómetro *Panalytical X'Pert PRO*, con una fuente de radiación Cu K_{α} emitiendo a $\lambda = 0.1542$ nm, con una geometría de difracción Bragg-Brentano, y equipado con un detector *Panalytical X'Celerator*. Las medidas se llevaron a cabo a 45 kV de potencia, y una intensidad de 40 mA, en el rango 2θ de 3.0 a 90.0° , con adquisiciones a $\Delta(2\theta) = 0.017^{\circ}$.

Para refinar los parámetros de celda se empleó el método de Rietveld usando el programa libre *FULLPROF* [232].

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

La radiación ultravioleta-visible comprende la zona del espectro electromagnético de longitudes de onda que va desde 160 hasta 780 nm aproximadamente. Los fenómenos en los se produce absorción de radiación UV-vis generalmente están relacionados con la excitación de electrones de enlace. La mayoría de los iones de metales de transición absorben energía en la región UV-Vis del espectro, que provocan transiciones electrónicas de los electrones $3d$ (primera serie de transición) o $4d$ (segunda serie) entre los diferentes niveles de energía de estos orbitales d . Las bandas de absorción suelen ser anchas y están enormemente influenciadas por los factores químicos del entorno del centro absorbente. Así, el espectro de UV-Vis que presenta un compuesto de metales de transición depende de las energías de los orbitales d de sus átomos metálicos, de su degeneración, y del número de electrones distribuidos en ellos; factores éstos que vienen determinados por parámetros tales como el estado de oxidación del metal, la clase de ligandos y la geometría del compuesto.

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

transmisión, con las limitaciones o particularidades intrínsecas el estado sólido de la muestra.

Las medidas se realizaron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR marca *Varian*, modelo *Cary 5000*, en el rango de 200-800 nm. La muestra en polvo (molturada) se introduce en el hueco de un porta metálico, compactando y enrasando la muestra de manera que la superficie que se va a irradiar quede lo más lisa y homogénea posible.

Antes de medir la muestra se hace un barrido del espectro sobre un patrón inerte (no absorbe) de sulfato de bario, en el rango donde se va a medir la muestra, que luego usará el equipo en el procesado del espectro de la muestra para corregir la línea base.

2.2.6 Espectroscopía de absorción infrarroja (IR)

En el espectro electromagnético la región de radiación infrarroja (IR) se encuentra limitada entre las regiones del visible y de microondas. En ella se distinguen tres zonas: infrarrojo próximo ($12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($4000\text{-}660\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo lejano ($660\text{-}50\text{ cm}^{-1}$).

La aplicación de las técnicas de análisis basadas en la radiación IR, se sirven del hecho de que las moléculas no son asociaciones rígidas de átomos, sino que a temperatura ambiente los átomos de una molécula se encuentran unidos por un enlace en continuo movimiento vibratorio y rotario sobre sus posiciones de equilibrio, lo que determina unos niveles de energía vibracional y rotacional en la molécula.

La energía de la radiación IR es del orden de las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en las moléculas. Estas energías dependen fundamentalmente de la naturaleza de los átomos que participan en los enlaces. Por lo tanto, mediante el uso de la

espectroscopía IR se puede obtener información sobre los átomos y sus enlaces, y en definitiva sobre la estructura de la sustancia que se analiza.

Para más información sobre la aplicación de esta técnica en la caracterización de sólidos inorgánicos se puede acudir a la referencia [233]

En nuestro caso, la espectroscopía 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. Y en segundo lugar, para analizar interacciones adsorbente-adsorbato, que nos permitan determinar las especies intermedias de reacción que se forman en la superficie de los catalizadores, y la naturaleza de los centros activos del catalizador asociados a estas especies.

2.2.6.1 *Procedimiento IR transmisión*

Los espectros de IR de transmisión de muestras sólidas para estudiar sus características estructurales, fueron adquiridos a temperatura ambiente en la región de 300-3900 cm^{-1} con una resolución espectral de 1cm^{-1} y 128 acumulaciones en cada espectro, empleando un espectrofotómetro marca *Nicolet*, modelo 205xB. Las muestras para la medida se prepararon a partir de una mezcla de 20 mg de muestra en polvo y 100 mg de KBr seco (no absorbe radiación en la región IR de medida), que se molturó obteniendo un polvo homogéneo, con el que se obtuvo una pastilla o disco translúcido sometiéndolo a una presión de 2-4 bar en el interior de un troquel y con la ayuda de una prensa hidráulica.

2.2.6.2 *Procedimiento FTIR de adsorbente-adsorbato*

Los espectros de IR de adsorción/desorción de 1-buteno sobre varios catalizadores se adquirieron con un espectrofotómetro FTIR de la marca *Bio Rad*, modelo *FTS-40A* usando una celda de cuarzo convencional para IR conectada a un sistema de graduación de vacío. Antes de la adsorción de 1-buteno las muestras se

sometieron a un tratamiento de evacuación en vacío (10^{-4} mbar) a 250 °C durante 2h y se enfriaron a temperatura ambiente. La adsorción de 1-buteno se llevó a cabo a temperatura ambiente, seguida de una evacuación a la misma temperatura. Los espectros de IR se adquirieron a temperatura ambiente y, gradualmente, a temperaturas superiores hasta llegar a 350 °C. También se midieron espectros de IR a las mismas temperaturas para estudiar la co-adsorción de O₂.

2.2.7 Espectroscopía Laser Raman (LSR)

En general, la espectroscopía Raman puede ser complementaria a la espectroscopía IR, ya que nos da también información sobre los niveles de energía vibracional y rotacional de una molécula.

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

Como resultado de la colisión, la energía vibracional o rotacional de la molécula se modifica una cantidad ΔE_m :

$$\Delta E_m = hv_i - hv_d = h(\nu_i - \nu_d) = h\nu_m$$

Donde $h\nu_i$ es la energía del fotón incidente, y $h\nu_d$ corresponde a la energía del fotón dispersado.

Cuando una radiación de frecuencia ν_i incide sobre una molécula, ésta pasa de uno de sus estados vibracionales fundamentales a otro superior o excitado, pero inmediatamente se relaja y pasa a un estado de energía inferior emitiendo un fotón, que llamaremos fotón dispersado, de frecuencia ν_d . Si la molécula vuelve al mismo

estado vibracional anterior a la colisión el fotón dispersado tendrá la misma energía que el fotón incidente (dispersión Rayleigh). Pero también existe la probabilidad (más pequeña) de que la molécula vuelva a un estado vibracional diferente del de partida, emitiendo un fotón de menor energía que el incidente si pasa a un estado de menor energía superior al de partida (dispersión de Stokes), o emitiendo un fotón de mayor frecuencia que el incidente, si pasa a un estado de menor energía inferior al de partida (dispersión anti-Stokes). En el primer caso se dice que la molécula ha ganado energía (ΔE_m es positivo), mientras que en el último caso la ha perdido (ΔE_m es negativo).

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* modelo 171), emitiendo radiación discreta a 514.5 nm (correspondiente a la luz verde visible en el espectro electromagnético) con una potencia de 2.5 mW. Adicionalmente, se adquirieron espectros de algunas de las muestras excitadas con radiación a 785 nm.

Para llevar a cabo las medidas se procedió del siguiente modo: la muestra correspondiente, previamente molturada (en polvo), se coloca en un porta-muestras de cuarzo. El porta-muestras con la muestra se coloca bajo el microscopio, y se focaliza. Se fijan, mediante el *software*, las condiciones de medida del espectrofotómetro: resolución espectral de 2.5 cm^{-1} , tiempo de integración de 20 s/espectro, y 50 barridos/espectro.

Una vez hecho todo lo anterior se selecciona el laser (514 ó 785 nm) y se procede a realizar la medida. Para cada muestra se adquieren varios espectros Raman en diferentes puntos, para determinar el grado de homogeneidad de la misma. La resolución espacial de cada análisis es alrededor de $0.4 \mu\text{m}$.

2.2.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta es una técnica de espectroscopía electrónica, también conocida como *espectroscopía de electrones para el análisis químico*, nombre que le dio originariamente el físico K. Siegbahn que introdujo su uso, y por lo cual recibió el Nobel en 1981 [234]. Se basa en la irradiación de la superficie de una muestra con un haz de rayos X monocromático. Como consecuencia del choque de los fotones de rayos X con la muestra se desplazan electrones de las capas internas de los átomos de la superficie, dando como resultado la emisión de un haz de electrones cuya energía cinética se mide mediante un espectrómetro de electrones, que registra el número de electrones emitidos en función de su energía cinética (frecuencia o longitud de onda). De este modo, conociendo la energía del fotón irradiado y la energía cinética del 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.

El equipo de XPS procesa la señal y se obtiene un espectro donde se representa directamente la velocidad de recuento de electrones (electrones s^{-1}) frente a su energía del enlace.

Esta técnica permite obtener información acerca de la composición atómica de la superficie de la muestra, pero también sobre su estructura y el grado de oxidación. Para más información sobre esta técnica véanse referencias [235,236].

Los análisis de XPS para este estudio se han llevado a cabo en un instrumento de la marca *SPECS*, usando un ánodo de aluminio como fuente de rayos X.

Para llevar a cabo las medidas, antes se debe preparar la muestra adecuadamente, de modo que se obtenga una pastilla autoconsistente con el sólido (previamente molturado) que se quiere analizar. Para preparar las pastillas se usaron aproximadamente entre 30 y 60 mg de muestra. Una vez obtenida la pastilla, se deposita en un porta-muestras de acero y se coloca en la *cámara de*

introducción de la muestra del equipo de medida, donde permanece hasta alcanzar un vacío del orden de 10^{-7} mbar (de 2 a 4 h).

Entonces, la muestra se dirige a la línea de transferencia desde donde se puede distribuir a 3 posibles cámaras (pre-cámara, cámara de reacción y cámara de análisis) dependiendo de lo que se pretenda hacer con la muestra.

En la pre-cámara podemos calentar la muestra a vacío para eliminar agua y otros compuestos lábiles y volátiles (posibles impurezas); la cámara de reacción, permite la introducción de gas/es para que reaccionen con la muestra a temperatura controlada.

En nuestro caso, sólo se llevó a cabo el pre-tratamiento a vacío, por lo que la muestra pasa directamente a la cámara de análisis, donde 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 nos interesen, mediante acumulaciones de espectros centradas en una determinada región del espectro.

2.2.9 Espectroscopía XANES

En rasgos generales, la espectroscopía XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) se basa en el análisis del espectro de energías de rayos-X absorbidas por una muestra después de ser irradiada por una fuente de rayos-X intensa. Para un elemento (en una muestra dada), la absorción de los rayos-X disminuye cuando la energía de la radiación incidente aumenta. Pero esta disminución no es continua y existen saltos bruscos (discontinuidades) que se denominan bordes de absorción. Existen bordes de absorción de diferentes capas, p. ej., K, L, M ...

La espectroscopía XANES analiza la región (de unos 100 eV aproximadamente) que abarca desde justo después del borde de absorción de una capa (aproximadamente unos 5 eV por encima del borde) hasta la zona EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Las espectroscopías XANES y

EXAFS están estrechamente relacionadas, aunque tienen aplicaciones distintas. Así, la espectroscopía EXAFS mide las variaciones de absorción en los bordes de absorción de los diferentes elementos, analizando la relación entre la intensidad incidente y la transmitida mientras va cambiando la energía de la radiación que incide sobre la muestra. Del análisis de dicha modulación de la absorción se puede obtener información sobre distancias de enlaces y entornos de coordinación (información estructural). En cambio, la espectroscopía XANES se emplea principalmente para el estudio de los estados de oxidación de los diferentes elementos de una muestra. La espectroscopía XANES también se conoce con el acrónimo NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). Ambas espectroscopías precisan de una fuente de radiación muy intensa que sólo se obtiene con un anillo sincrotrón.

En la presente tesis la espectroscopía XANES se ha empleado para medir la absorción del borde-K y el borde-L del antimonio, y del borde-K del vanadio, con el fin de determinar los estados de oxidación de estos elementos en algunos de los materiales OMM sintetizados.

Los espectros del borde-K del antimonio y del vanadio se midieron a temperatura ambiente en la línea *BM31* del sincrotrón *ESRF* (European Synchrotron Radiation Facility, ubicado en Grenoble), usando un monocromador de Si (111), y adquirieron en el rango de 30300-30652 eV y de 5420-5560 eV, respectivamente, a una velocidad de paso de 1 eV/s.

Por otro lado, los espectros del borde-L del antimonio y algunos del borde-K del vanadio fueron medidos a temperatura ambiente en la línea *D42, XAS 13*, del sincrotrón *LSRF* (Lure Synchrotron Radiation Facility, en Orsay, París), usando un monocromador de cristal de Si (311) doble. Para el borde-L de antimonio los datos se adquirieron a una velocidad de paso de: 0.5 eV/s, en el rango de 4650-4680 eV;

0.2 eV/s, en la región 4680-4735 eV; y 0.4 eV/s, en la región 4735-4780 eV. Para el borde-K del vanadio se midió a una velocidad de paso de: 3 eV/s, en la región 5400-5600 eV; 0.3 eV/s, en la región 5460-5500; y 1.5 eV/s, en la región 5500-5600 eV.

En todos los casos se hicieron, al menos, 3 barridos por espectro, y se usaron láminas de antimonio o de vanadio, según el caso, como medida de absorción de referencia.

El tratamiento de datos se realizó empleando el programa libre *Xanes Dactyloscope* [237]. La sustracción de la línea base de los espectros de XANES se llevó a cabo para todo el rango de energía, y posteriormente se normalizaron los espectros a la unidad en la opción *average post-edge* del programa. Las energías de absorción del borde-K de antimonio y del vanadio se calibraron para 30491.00 eV y 5468.00 eV, respectivamente. La energía de absorción del borde-L de antimonio se calibró para 4698 eV.

La preparación de la muestra, antes de ser introducida en la celda de medida, consistió en obtener una pastilla autoconsistente del menor espesor posible, a partir de una cantidad adecuada (20-30 mg, aproximadamente) de la muestra en polvo (finamente dividida), y mediante el empleo de un troquel y de una prensa hidráulica.

2.2.10 Microscopía Electrónica

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 del visible (400-700 nm), el límite de resolución está alrededor de 550 nm aproximadamente. 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.

2.2.10.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos-X

El uso de SEM nos va a permitir la obtención de micro-imágenes tridimensionales de las muestras que aquí se van a estudiar, a partir de las cuales podemos estudiar las características morfológicas y topográficas de los sólidos microscópicos que componen la muestra.

La microscopía electrónica de barrido consiste en irradiar la superficie de una muestra con un haz de electrones acelerados bajo una diferencia de potencial (dentro del rango 2-50 kV). Este haz de electrones focalizado es muy fino y barre la superficie de la muestra en sucesivas líneas rectas hasta cubrir la totalidad del área focalizada. Cuando esto ocurre son dos los procesos fundamentales que pueden tener lugar y en los que se basa la microscopía electrónica de barrido para la obtención de imágenes:

1. Los electrones del haz incidente interactúan con los núcleos de los átomos de la muestra, siendo *retrodispersados* por estos núcleos. 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. Los *electrones retrodispersados* pierden muy poca energía en la interacción con el núcleo, lo que les permite poder alcanzar la superficie desde zonas profundas del material.
2. 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.

En nuestro caso las imágenes se han obtenido fundamentalmente mediante el uso de *electrones secundarios*, empleando dos tipos de microscopio electrónico de barrido:

- Microscopio electrónico de barrido marca *JEOL* modelo *JSM 6300 LINK ISIS*, equipado con un emisor termo-iónico convencional. (Dpto. de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia).
- Microscopio electrónico de barrido marca *HITACHI* modelo *S-4100*, equipado con cañón de emisión de campo de cátodo frío (*Field Emission Gun*, FEG), detector *BSE AUTRATA*, y sistema de captación de imágenes *EMIP 3.0* (Dpto. de Microscopía de la Universidad de Valencia).

La diferencia fundamental entre ambos microscopios estriba en las características del haz de electrones de barrido, que vienen determinadas por la forma de arrancar los electrones del cátodo. Ambos microscopios poseen un filamento de W del cual se arrancan electrones por efecto termo-iónico al aplicar un campo eléctrico intenso. Sin embargo en el FEG, este filamento está cristalizado en una dirección determinada y se estrecha hasta dar lugar a una punta con un radio de unos 100 nm, en la cual la barrera energética para arrancar electrones es más baja y el efecto termo-iónico al aplicar el campo eléctrico se ve realzado. Esto permite obtener un haz de electrones de diámetro más pequeño, más coherente y con una intensidad de corriente de hasta 3 órdenes de magnitud superior que un emisor termo-iónico convencional, lo que permite obtener una mayor resolución de la imagen.

Con ambos microscopios se trabajó a un voltaje de 20 kV, colocando la muestra a una distancia de 7 ó 15 mm de la lente del microscopio *JEOL* o *HITACHI*, respectivamente.

Por otro lado, los microscopios de SEM que se han utilizado tienen incorporado un sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS)

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 las micro-imágenes de SEM. Generalmente, los análisis de EDS se realizaron en el Microscopio de SEM marca *JEOL* equipado con un sistema de microanálisis *Oxford LINK ISIS System* con el software *SEMQUANT* incorporado para el procesado 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 espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS ó EDX) es un método instrumental basado en la medida de la distribución de energías e intensidades de una señal de rayos-X procedente de una muestra y generada a partir de un haz de electrones focalizado sobre dicha muestra.

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 muestra generando átomos excitados (ionizados), que al volver a su estado fundamental mediante una serie de transiciones electrónicas, emiten radiación de rayos X. Estos rayos X tienen energía suficiente para llegar a la superficie del material desde zonas más profundas y son característicos de cada átomo, lo que permite, mediante el empleo de un detector adecuado, la determinación cualitativa (medida de la λ emitida) y cuantitativa (intensidad de energía de una determinada λ , por segundo) de los elementos que componen una muestra.

Los resultados de un EDS se representan automáticamente en un espectro compuesto por una serie de picos generados por el ajuste gaussiano de los datos obtenidos, donde el eje “x” tiene unidades de energía (keV) y el eje “y” representa la intensidad de energía. El análisis cualitativo y cuantitativo del espectro se puede realizar de forma automática o manual.

La muestra ha de ser fijada y deshidratada antes de introducirla en la cámara de vacío del microscopio SEM.

Para la preparación de la muestra se procedió de manera análoga en todos los casos: se pega una cinta adhesiva de doble cara sobre un porta-muestras de carbono, y se deposita una punta de espátula de la muestra (previamente deshidratada) sobre la cinta adhesiva. Entonces, con la ayuda de un porta de vidrio se distribuye la muestra y se retiran las partículas que no se hayan adherido.

Para asegurarnos de que se eliminan todas las partículas no adheridas se limpia la superficie con un flujo suave de aire seco. Lo que se pretende conseguir es una película de sólido lo más fina posible donde las partículas estén fijas y no se muevan cuando se hagan los barridos para obtener las imágenes en el microscopio.

Por último, antes de introducir la muestra en el microscopio se realiza un recubrimiento de oro o de carbono, mediante la técnica de deposición en fase vapor. Lo que se pretende en nuestro caso (óxidos metálicos semiconductores) es aumentar la conductividad de la superficie de la muestra, y así evitar calentamientos debido a la irradiación con el haz de electrones, que pueden producir movimientos de las partículas de sólido, disminuyendo la calidad de la imagen. El recubrimiento se hará con oro o carbono en función de que el objetivo del estudio sea sólo captar imágenes o realizar además análisis EDS, respectivamente.

Para más información sobre la microscopía electrónica de barrido y el microanálisis de rayos X se puede acudir a las referencias [230,238].

2.2.10.2 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM y HRTEM)

El primer microscopio TEM fue construido en 1931 por Max Knoll y Ernst Ruska, y su comercialización comenzó en 1939.

El funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión se basa en el hecho de que cuando un haz de electrones incide sobre una muestra

suficientemente delgada, gran parte de estos electrones son transmitidos o dispersados por los átomos del material. La detección o interacción de estos electrones, que atraviesan la muestra ultrafina, por un dispositivo adecuado, permite formar una imagen de contraste de la muestra con una resolución a escala nanométrica. La imagen puede ser magnificada y focalizada sobre una pantalla fluorescente o una lámina fotográfica, o puede ser detectada por un sensor como por ejemplo una cámara CCD (*charge-coupled device*). Trabajando a potenciales de hasta 100 kV, con los que se puede conseguir magnificación media-baja (1kX-80kX) y media-alta (80kX-200kX), las imágenes de contraste de TEM que se obtienen se deben a la absorción de electrones por el material, debido al espesor y composición del mismo. Sin embargo, a mayores potenciales (100-200 kV) tienen lugar complejas interacciones de onda que afectan sobre la imagen y requieren de un análisis y tratamiento de la imagen más exhaustivo. Los microscopios de transmisión capaces de trabajar a potenciales de 100-200 kV (algunos incluso hasta 300 kV), permiten obtener imágenes de alta magnificación (120kX-1000kX) y reciben el nombre de microscopios de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la actualidad, la máxima resolución que se ha conseguido con HRTEM es de 0.8 Å, con microscopios del *National Center for Electron Microscopy* (NCEM) en Estados Unidos.

El uso del TEM nos puede dar información sobre morfología y tamaños de cristal, y también permite estudiar al detalle la estructura de los mismos, como la orientación del cristal, intercrecimientos o defectos cristalinos, e incluso, si se dan las condiciones adecuadas, se puede observar hasta la disposición de los átomos mediante el uso combinado de HRTEM y análisis de imagen por *Trasformada de Fourier* (FT).

Para el presente estudio, las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de baja y media magnificación se obtuvieron con un microscopio electrónico de la marca *Philips*, modelo *CM10* con capacidad de operar a 100 kV,

mientras que las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) se tomaron con un microscopio *Tecnai G²* de emisión de campo con capacidad para operar hasta 200 kV (con una resolución de hasta 1 nm, aproximadamente), equipado con un sistema de análisis por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS).

La preparación de las muestras para ser estudiadas por TEM ó HRTEM se realizó mediante el siguiente procedimiento: se prepara una suspensión con una pequeña porción del sólido en polvo (previamente deshidratado y molturado en mortero de agata) en etanol puro y se somete a un tratamiento de ultrasonidos (2 minutos, aproximadamente), con el fin de disgregar la muestra. Posteriormente, la muestra disgregada (2-4 gotas) se deposita, con la ayuda de una *pipeta pasteur*, sobre una malla de cobre (de 300 rejillas) recubierta por una capa de carbono (sin agujerear, para TEM; agujereada, para HRTEM), y se evapora el disolvente, preferiblemente a vacío. Una vez la muestra está fijada y seca sobre la malla de cobre, ésta se deposita en el portamuestras y se introduce en la cámara de vacío del microscopio de TEM ó HRTEM.

2.2.11 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

En general, un experimento de desorción térmica programada (TPD) consiste en adsorber un gas sobre la superficie de un material a una temperatura dada.

La fracción adsorbida reversiblemente se evacúa, de modo que únicamente permanece el gas quimisorbido sobre la superficie del material. Después, se calienta la muestra, aumentando la temperatura (T) con el tiempo (t) siguiendo, normalmente, un programa lineal ($v = dT/dt$).

Durante la etapa de calentamiento, tanto la temperatura como las especies adsorbidas que pasan a la fase gas, son monitorizadas. El diagrama o curva

resultante de un experimento de TPD representa las variaciones en la velocidad de desorción del gas, previamente adsorbido, con la temperatura.

Los experimentos de TPD se pueden usar con fines cualitativos y/o cuantitativos. En 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 centros de adsorción por unidad de masa de 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 NH_3 se puede comportar como una base de lewis compartiendo 2 pares de electrones solitarios del nitrógeno y como una base de Bronsted aceptando un protón. Por esta razón los experimentos de TPD de NH_3 que se han llevado a cabo en este trabajo, tienen la finalidad de estudiar comparativamente las características ácidas de la superficie de los diversos catalizadores que se han preparado, como son el número de centros ácidos (Bronsted y Lewis), los diferentes tipos de centros ácidos o especies de adsorción y la fortaleza relativa de cada uno de ellos.

Los experimentos de desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH₃) que se han realizado para esta tesis se llevaron a cabo en un aparato de la marca *Micromeritics* modelo *TPD/2900* mediante el procedimiento que se describe a continuación:

Se pesa una cantidad de muestra aproximada de 0.3 g con una precisión de 4 cifras significativas. La muestra es pre-tratada en flujo de argón a 450 °C durante 1 h, 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 °C hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, hasta que la cantidad de NH₃ adsorbida irreversiblemente (a esa temperatura) permanece constante. Entonces, se hace pasar una corriente de He durante 15 minutos, tras lo cual, y manteniendo un caudal de He de 100 ml min⁻¹, se aumenta progresivamente la temperatura hasta llegar a los 500 °C, usando una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. 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 NH₃ adsorbido puede reaccionar químicamente con átomos de la superficie dando lugar a especies nitruro que pasan a formar parte del sólido y no se desorben. 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 producto de una reacción del sólido con el NH₃) que no se desprendieron durante el pre-tratamiento.

2.3 Ensayos catalíticos

2.3.1 Sistema de reacción

En la Figura 2.1 se puede ver un esquema del sistema de reacción que se ha empleado para llevar a cabo el estudio de las propiedades catalíticas, para la oxidación de alcanos ligeros (C_2-C_4), de los catalizadores estudiados en la presente Tesis. El sistema de reacción puede dividirse en tres zonas: i) alimentación, ii) reacción, y iii) análisis de reactivos y productos.

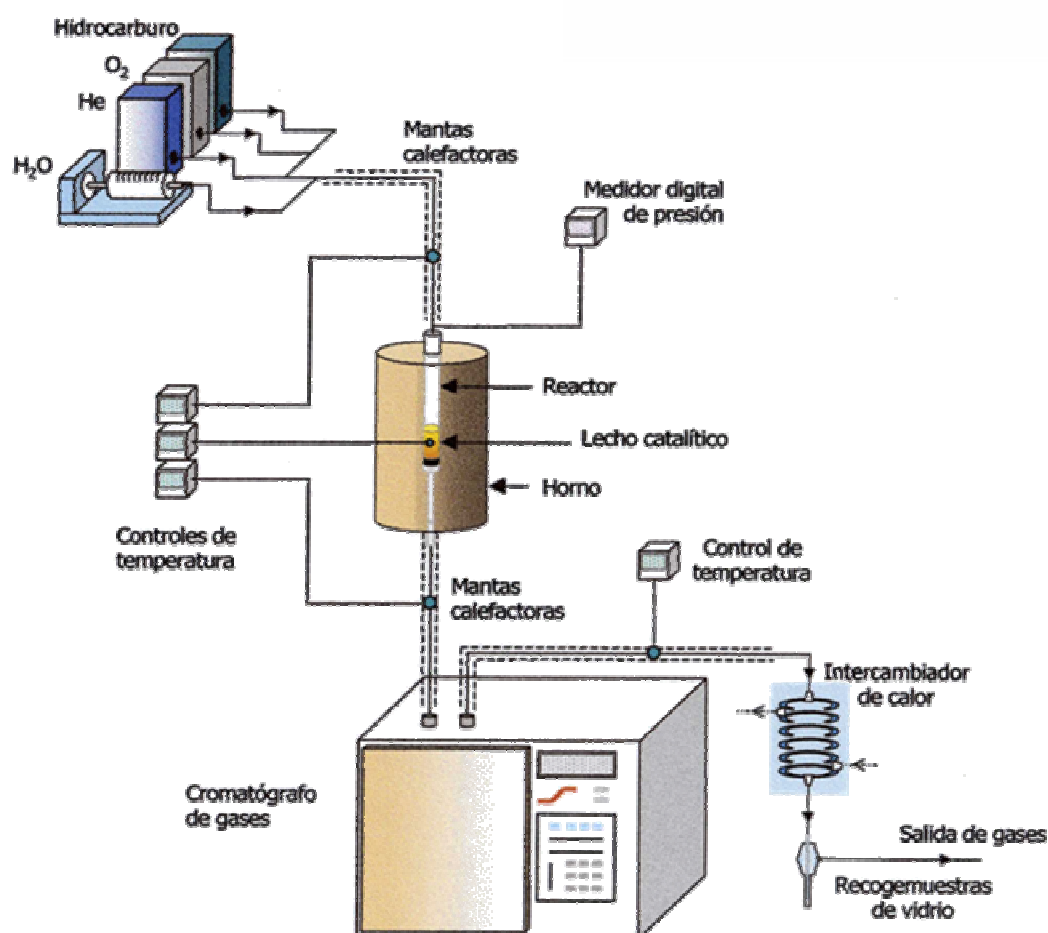


Figura 2.1 Esquema general del sistema de reacción empleado para llevar a cabo los ensayos catalíticos de oxidación parcial de alcanos ligeros.

i) Los gases de reacción (oxígeno y alcano correspondiente) y el gas portador (Helio) provienen de balas a presión. El caudal de cada uno de los gases que se alimenta se regula mediante un controlador de flujo másico conectado a un mando electrónico y a una pantalla digital. Además, el equipo está diseñado para que pueda ser comprobado el caudal de modo manual mediante un caudalímetro de vidrio para gases conectado a la salida del sistema.

En los experimentos donde se alimenta agua desionizada en la mezcla de reacción (oxidación parcial de propano), se emplea una bomba perfusora electrónica, la cual se programa para que alimente el caudal de agua deseado. Con el fin de alimentar el agua en fase gaseosa, se dispone de un precalentador (a 140 °C) y una línea calefactada a lo largo de toda la conducción que lleva la mezcla de reacción hasta el reactor.

ii) En los experimentos catalíticos se ha empleado un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, con una longitud de 330 mm, un diámetro interno de 10 mm y un diámetro externo de 12 mm. El reactor dispone en su interior de una placa porosa también de cuarzo (porosidad 2, equivalente a un diámetro de poro medio en el rango de 40-90 μm), colocada aproximadamente a media altura, perpendicular al eje longitudinal del reactor. Esta placa sirve como soporte del lecho catalítico, ya que su tamaño de poro es lo suficientemente pequeño como para impedir el paso de sólido, permitiendo el paso de la mezcla gaseosa de reactivos y productos de reacción. El reactor está diseñado de modo que una vaina de cuarzo hueca recorre longitudinalmente el interior del mismo, desde la zona superior donde presenta una abertura, hasta llegar a la altura de la placa porosa donde el extremo de la vaina está cerrado. Esto permite que se pueda introducir un termopar coaxial, con el fin de controlar el perfil de temperaturas en el interior del reactor, y a su vez, mantenerlo físicamente aislado, evitando el contacto con el catalizador y la mezcla de reacción.

Durante los ensayos catalíticos el reactor se encuentra colocado en el interior de la oquedad tubular (de diámetro ligeramente superior al diámetro externo del reactor) que atraviesa un horno cerámico también longitudinal (ver Figura 2.1), de modo que una pequeña parte del reactor sobresale por arriba y por abajo para poder realizar las conexiones correspondientes con el sistema de conducción. El horno dispone de una resistencia que se encarga de suministrar el calor necesario, y de un controlador de temperatura que regula este calor con el fin de alcanzar la temperatura, estable y homogénea, a la que se pretenda llevar a cabo la reacción en el interior del reactor.

iii) La salida del reactor está conectada a un cromatógrafo de gases, equipado con dos columnas cromatográficas colocadas en serie (Tamiz molecular y Porapak Q), con el que analizaremos, en continuo, los productos que se obtienen durante la reacción catalítica heterogénea, y los reactivos sin reaccionar.

Tanto el sistema de conducción a la salida del reactor como el sistema de válvulas y conducciones del cromatógrafo de gases se encuentran calefactados a 220 °C, para evitar la condensación de agua y la de otros productos de reacción con alta temperatura de ebullición, en especial el ácido acrílico (p.e. 141 °C) y el anhídrido maleico (p.e. 202 °C).

Todas las conducciones del sistema de reacción, excepto el reactor (de cuarzo), son de acero inoxidable S31600 (designación UNS).

2.3.2 Preparación del lecho catalítico

El catalizador se introduce en el reactor con un tamaño de partícula homogéneo comprendido entre 0.4 y 0.6 mm, con el fin de evitar problemas de difusión de gases y de sobre-presiones en las líneas.

Para ello, mediante el empleo de un troquel y una prensa hidráulica, se elabora una pastilla con el catalizador deseado, sometiendo el polvo del catalizador

colocado en el interior del troquel a una presión de 1 bar durante 30 s. Posteriormente se extrae la pastilla del troquel y se introduce en un mortero de porcelana donde con un mazo (también de porcelana) se rompe la pastilla suavemente en pedazos más pequeños. Estos pedazos se hacen pasar por un juego de dos tamices (de 0.4 y 0.6 mm de diámetro de rejilla, colocados uno encima del otro con el de menor diámetro debajo) donde las partículas con el tamaño dentro del rango deseado se quedan sobre el tamiz inferior, las partículas más pequeñas se recogen en un recipiente en el fondo, y las partículas más grandes se vuelven a introducir en el mortero para seguir rompiéndolas en tamaños más pequeños y poder así volver a repetir el proceso hasta obtener la cantidad de catalizador deseada para el experimento (entre 0.5 y 2.0 g).

En ocasiones es necesario mezclar físicamente el catalizador con carburo de silicio (inerte) para conseguir que el lecho de catalizador tenga siempre una altura constante en los experimentos cuyos resultados se pretendan comparar entre sí.

2.3.3 Descripción de un experimento o ensayo catalítico

Todos los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 320 y 420 °C, en el sistema de reacción que se muestra en la Figura 2.1.

En función del tiempo de contacto, W/F , en $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{HC}})^{-1}$, y de la relación molar de la mezcla de reacción que se quiera conseguir, se realizarán previamente los cálculos de la carga del catalizador y de los caudales de gases necesarios. Normalmente se utilizaron cantidades de catalizador entre 0.5 y 3.0 g, y caudales en el rango de 25-100 ml/min.

A continuación se van enumerar de manera esquemática los pasos seguidos para la realización de un ensayo catalítico:

- 1) Se carga el reactor con la cantidad de catalizador deseada (0.4-0.6 mm de tamaño de partícula), se introduce en el horno y se conecta al sistema por su entrada y su salida.
- 2) Se ajustan a temperatura ambiente los caudales de los gases que se van a alimentar para conseguir la relación molar deseada, y se hacen pasar por el sistema.
- 3) Se conectan el precalentador (140 C°) y los post-calentadores (180 °C).
- 4) Se enciende el horno y se programa para que alcance una temperatura de 200 °C con una velocidad de calentamiento moderada.
- 5) Si se alimenta agua en el experimento, nos cercioramos de que tanto el horno como el precalentador y las líneas de conducción han alcanzado una temperatura superior a los 120 °C (para evitar condensaciones). Una vez alcanzada esta temperatura podemos conectar la bomba perfusora, donde se encuentra acoplada una jeringa de vidrio (vol. 10 ml) con su salida conectada a la conducción principal, y que previamente hemos llenado de agua (miliQ) y eliminado las burbujas de aire.
- 6) Dependiendo de la velocidad de flujo seleccionada para el agua (en función de los requerimientos del ensayo) se deberá esperar más o menos hasta que llegue al reactor el caudal de agua constante. En estudios preliminares se ha determinado que esto ocurre cuando se han alimentado 0.2 ml de agua líquida.
- 7) Una vez el flujo de agua es constante, se realiza el primer ensayo con una temperatura en el interior del reactor de 200 °C. El resultado de este análisis nos servirá de blanco para el resto de los cálculos, ya que a esta temperatura no se ha obtenido reacción para ninguno de los catalizadores estudiados.
- 8) Se incrementa lentamente la temperatura del horno hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada en el lecho catalítico, tras lo cual se espera al menos 1h para que el sistema se estabilice y alcance el estado estacionario.

9) Se analiza la corriente gaseosa que sale del reactor mediante cromatografía de gases. Al menos dos veces para cada temperatura de reacción (más, si se observa en los resultados que no se ha alcanzado el equilibrio).

10) Se repiten los pasos 8 y 9 para cada una de las temperaturas a las que se desea estudiar la reacción.

2.3.4 Análisis de los productos de reacción

Como se ha venido decidiendo con anterioridad, el análisis de los productos de reacción y de los reactivos sin reaccionar se realizó mediante cromatografía de gases. Para ello se empleó un cromatógrafo de la marca *Heewlet Packard*, modelo *HP 6890*, equipado con dos columnas cromatográficas (para la separación de los compuestos de reacción) y un detector de conductividad térmica (TCD). A continuación se describen en detalle las dos columnas utilizadas:

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

Las dos columnas están dispuestas en serie en el interior del cromatógrafo, de modo que la muestra de gases a analizar, después de ser inyectada a través de una válvula de 10 vías (válvula 1), entra primero en la columna Porapak Q. Después, dependiendo de la posición programada de una segunda válvula (válvula 2) la mezcla en separación se dirige al detector o bien a la segunda columna (tamiz molecular) para terminar finalmente en el detector TCD.

En el caso particular de la oxidación de *n*-butano y 1-buteno, el análisis de reactivos y productos se realizó empleando, además del cromatógrafo en línea que se acaba de describir, otro cromatógrafo *offline* equipado con un detector de ionización en llama y una columna capilar (Plot Alumina, 50 m) para poder analizar correctamente las olefinas C₄. Además, también se empleó espectrometría de masas para detectar productos minoritarios.

En todos los casos se ha empleado He como gas portador para arrastrar la muestra a través del cromatógrafo, manteniendo un caudal constante de 40 ml/min. La temperatura del inyector y del detector se mantuvo fija a 250 °C.

Para una separación más rápida y eficiente (mayor resolución) de los compuestos, se optimizó en cada tipo de reacción (oxidación de propano, propeno, etano ó *n*-butano) el programa de la rampa de temperaturas del horno del cromatógrafo en línea y la secuencia de posiciones de las dos válvulas del cromatógrafo, en especial la válvula 2, que permite conectar las dos columnas en serie o en paralelo.

La separación por cromatografía de gases se fundamenta en la diferente velocidad de difusión de los distintos compuestos gaseosos de una mezcla a través de la columna cromatográfica. Por lo tanto, si se consigue una correcta separación, cada compuesto saldrá de la/s columna/s a un tiempo determinado (contado a partir de la entrada de la muestra en la primera columna), denominado *tiempo de retención*. El tiempo de retención es específico para cada compuesto químico de nuestra mezcla (para unas condiciones de análisis determinadas). Así, mediante el empleo de patrones podemos identificar cada uno de los compuestos de la muestra a analizar en función de su tiempo de retención. Una vez el compuesto ha salido de la/s columna/s entra en el TCD donde es detectado por diferencia de conductividad térmica, emitiendo una señal que es proporcional a la cantidad de dicho componente en la muestra. Esta señal la recoge un integrador que la digitaliza en la

pantalla de un ordenador (conectado en línea) donde se representa un pico para cada producto detectado a un tiempo de retención determinado.

Para relacionar la concentración de un componente en la muestra analizada con el área bajo su correspondiente pico cromatográfico, se necesita un factor de corrección o factor de respuesta:

$$C_i = A_i / F_i$$

Donde:

C_i , es la concentración del compuesto i .

A_i , es el área bajo el pico cromatográfico correspondiente al compuesto i .

F_i , es el factor de respuesta absoluto del compuesto i .

Normalmente, se suelen calcular los factores de respuesta relativos a un compuesto o estándar interno:

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

Así, F_{ij} es el factor de respuesta relativo del compuesto i respecto del compuesto j de referencia, mientras que al compuesto de referencia se le asigna el valor $F_{jj} = 1$.

Los factores de respuestas son diferentes para cada especie o compuesto, y dependen del detector utilizado. Sin embargo, son prácticamente independientes del caudal y tipo de gas portador, de la temperatura, de la presión y de la concentración del compuesto. En el caso del detector de conductividad térmica (TCD) existen tablas tabuladas de factores de respuesta para diversos compuestos. En este estudio los factores de respuesta de cada compuesto se han determinado experimentalmente, comprobando que existen mínimas diferencias con los factores tabulados.

2.3.5 Parámetros descriptores de las propiedades catalíticas

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

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

Donde:

j , se refiere al reactivo alimentado; i , denota producto de reacción.

A_i , es el área del pico cromatográfico correspondiente al compuesto i .

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

ω_i , es el número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular del producto i .

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

- La **selectividad** a un producto i respecto respecto del reactivo j (S_{ij}), se define como la proporción de reactivo j reaccionado que se ha convertido en el producto i . Es el cociente entre los moles de producto obtenidos y los moles de reactivo consumidos y se ha calculado utilizando la expresión:

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

- El **rendimiento** a un producto i respecto del reactivo j (R_{ij}), se define como la proporción inicial del reactivo j que se ha convertido en el producto i .

Puede calcularse multiplicando la conversión del reactivo j por la selectividad al producto i respecto al reactivo j .

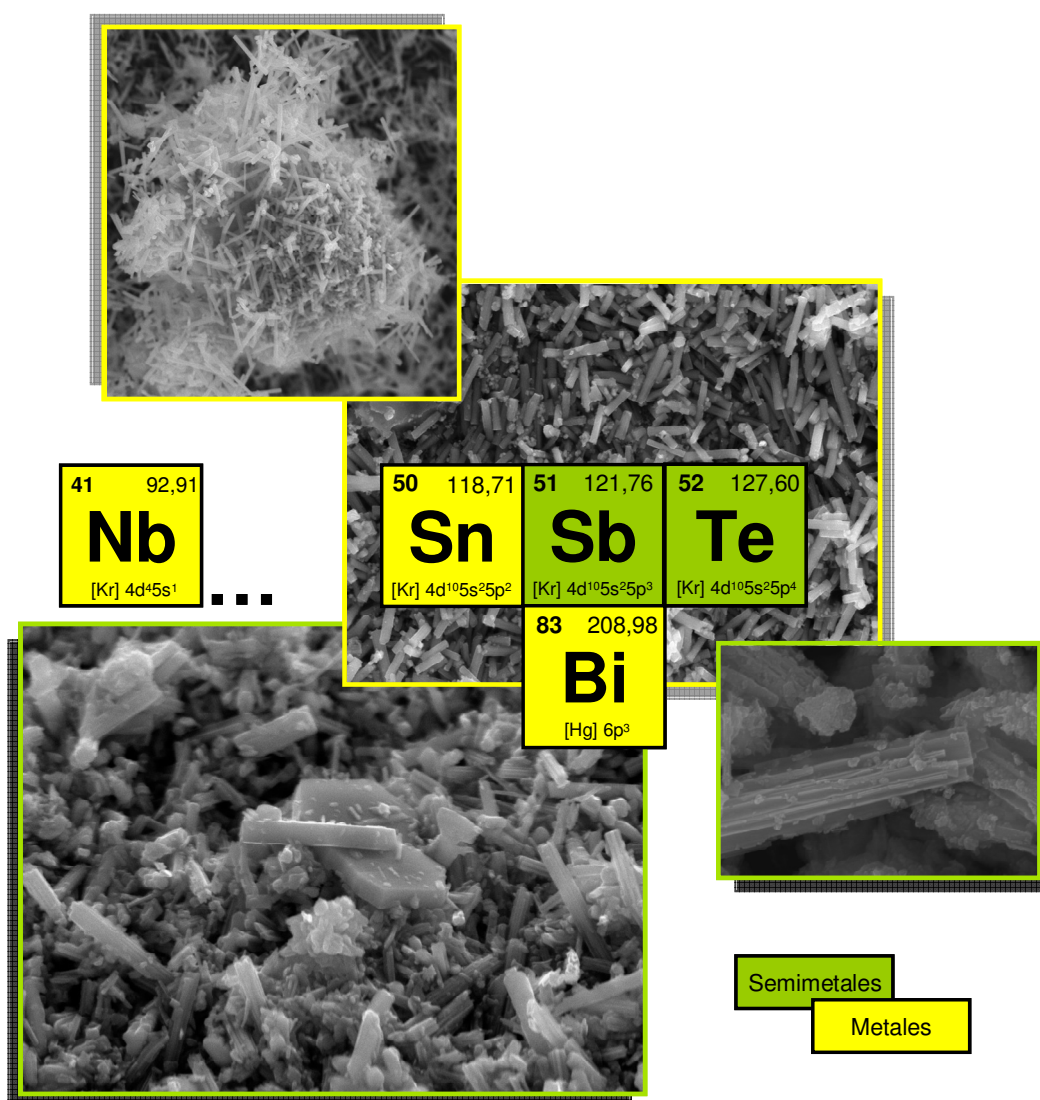
$$R_{ij} = \frac{A_i / F_{ij} \times \omega_i / \omega_j}{A_j + \sum_{\text{productos}} A_i / F_{ij} \times \omega_i / \omega_j} = X_j \times S_{ij}$$

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

2.3.6 Alcance de la reacción térmica u homogénea

Para determinar en que grado los procesos de oxidación parcial de alcanos que se han llevado a cabo en el presente estudio son consecuencia de una reacción catalítica, se realizó un estudio sobre la existencia y, en su caso, extensión de la reacción homogénea (térmica). Para ello, se operó en el sistema de reacción para cada una de las reacciones de oxidación de hidrocarburo estudiadas, con distintas alimentaciones (en el rango de las alimentaciones empleadas para los ensayos catalíticos) y temperaturas (450-550 °C), pero sin haber introducido catalizador alguno en el reactor.

De acuerdo con los resultados que se obtuvieron, se puede concluir que con el sistema de reacción empleado y bajo las condiciones de trabajo indicadas, el grado de alcance de la reacción homogénea para la oxidación de los distintos hidrocarburos estudiados (etano, propano o butano) fue menor al 0.3 % para temperaturas de 550 °C, y del 0.0 % para temperaturas inferiores a 450 °C, excepto para la oxidación de 1-buteno donde se observó una conversión de olefina del 1 % a 400 °C.



3. ÓXIDOS MIXTOS Mo-V-X CON Y SIN Nb

3.1 Catalizadores Mo-V-X (X= Sn, Sb, Bi ó Te)

3.1.1 Consideraciones generales

De acuerdo con lo expuesto en la introducción, la presencia de vanadio y molibdeno es fundamental para la formación de la estructura ortorrómbica de la fase M1, donde ambos elementos se combinan constituyendo centros activos capaces de activar el alcano (rompiendo el enlace C-H). Además, la incorporación de un tercer elemento, como Te ó Sb favorece la cristalización de la estructura M1, colocándose fundamentalmente en el interior de los canales hexagonales y dotándola de una mayor estabilidad. Pero la presencia de Te ó Sb también modifica las propiedades catalíticas del material, ya que debido a su adecuada configuración electrónica, se considera que el Te^{IV} y el Sb^{III} son especies capaces de abstraer un $\alpha\text{-H}$ del propileno [8,239], como paso previo para la inserción de oxígeno, la cual se lleva a cabo en centros del tipo $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$.

Existen otros elementos con características similares cuya incorporación podría dirigir a la formación de materiales isoestructurales con propiedades catalíticas interesantes. En este capítulo se van a explorar las posibilidades de incorporar un tercer elemento (Sn, Sb, Te ó Bi) en la síntesis de óxidos mixtos de Mo y V que presenten, fundamentalmente, la estructura M1. La elección de Sn, Sb, Te ó Bi, se basa en el hecho de que son elementos habituales en los óxidos metálicos mixtos que se vienen empleando como catalizadores efectivos en reacciones de oxidación y amoxidación selectiva de propeno [2,8,24,239-247].

Las síntesis de los materiales para este estudio se han llevado a cabo por el método hidrotermal, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.1. Como reactivos de molibdeno y vanadio se ha empleado en todos los casos heptamolibdato amónico y sulfato de vanadilo, respectivamente. El reactivo empleado para incorporar el tercer elemento en la síntesis ha variado en cada caso, empleando los óxidos de los correspondientes elementos, aunque también se han estudiado algunas sales de los mismos. Posteriormente, los sólidos obtenidos

hidrotermalmente fueron activados a 600 °C en N₂ según el procedimiento descrito en el apartado 2.1.3.2. En la Tabla 3.1 se muestran las características generales de los materiales sintetizados, antes (precursores) y después de la activación, junto con la nomenclatura asignada a dichos materiales.

Tabla 3.1 Características generales de los materiales Mo-V-X preparados por síntesis hidrotermal.

Catalizador	Reactivo X	Mo/V/X ^a	Fases cristalinas ^b	
			Precursor	Activado
Sn-1	SnO ₂	1/0.25/0.15	M1 (amorfa), SnO ₂	MoO ₃ -orto, Mo ₄ V ₆ O ₂₅ , SnO ₂
Sn-2	SnBr ₄	1/0.25/0.15	MoO ₃ -hexa	MoO ₃ -orto, (Mo _{0.93} V _{0.07}) ₅ O ₁₄
Sb-1	Sb ₂ O ₃	1/0.25/0.15	M2	MoO ₃ -orto, Mo ₄ V ₆ O ₂₅ , M2
Sb-2	SbBr ₃	1/0.25/0.15	M1, M2	M1 , M2
Sb-3	Sb ₂ (SO ₄) ₃	1/0.25/0.15	M1 > M2	M1 , M2
Te-1	TeO ₂	1/0.25/0.15	M1	M1 , M2, Mo ₄ V ₆ O ₂₅
Bi-1	Bi ₂ O ₃	1/0.25/0.15	(Bi,Mo) _x O _y	Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ , VOMoO ₄
Bi-2	Bi ₂ (SO ₄) ₃	1/0.25/0.15	(Bi,Mo) _x O _y , MoO ₃ -hex	M2

^{a)} Composición molar del gel de síntesis.

^{b)} Fases cristalinas mayoritarias detectadas por DRX en el sólido obtenido tras la síntesis hidrotermal (Precursor), y después de tratarlo a 600 °C en N₂ (Activado).

3.1.2 Resultados y discusión.

3.1.2.1 Caracterización físico-química de los materiales.

En la Figura 3.1 se muestran los diagramas de DRX de los materiales Mo-V-X sin activar (precursores) y activados a 600 °C en N₂, preparados a partir del óxido correspondiente en cada caso (SnO₂, Sb₂O₃, TeO₂, Bi₂O₃). Las fases cristalinas mayoritarias identificadas en cada material se resumen en la Tabla 3.1.

Los diagramas de DRX, tanto de los precursores (Fig. 3.1, izda.) como de los materiales activados (Fig. 3.1, dcha.), varían dependiendo del óxido empleado.

El número de fases cristalinas es menor en los DRX de los precursores, lo que sugiere que la activación a alta temperatura favorece reacciones en estado sólido que generan nuevas fases cristalinas, aumentando el número de reflexiones en los DRX de los materiales activados. En algunos casos, se transforma incluso por completo la fase cristalina de partida.

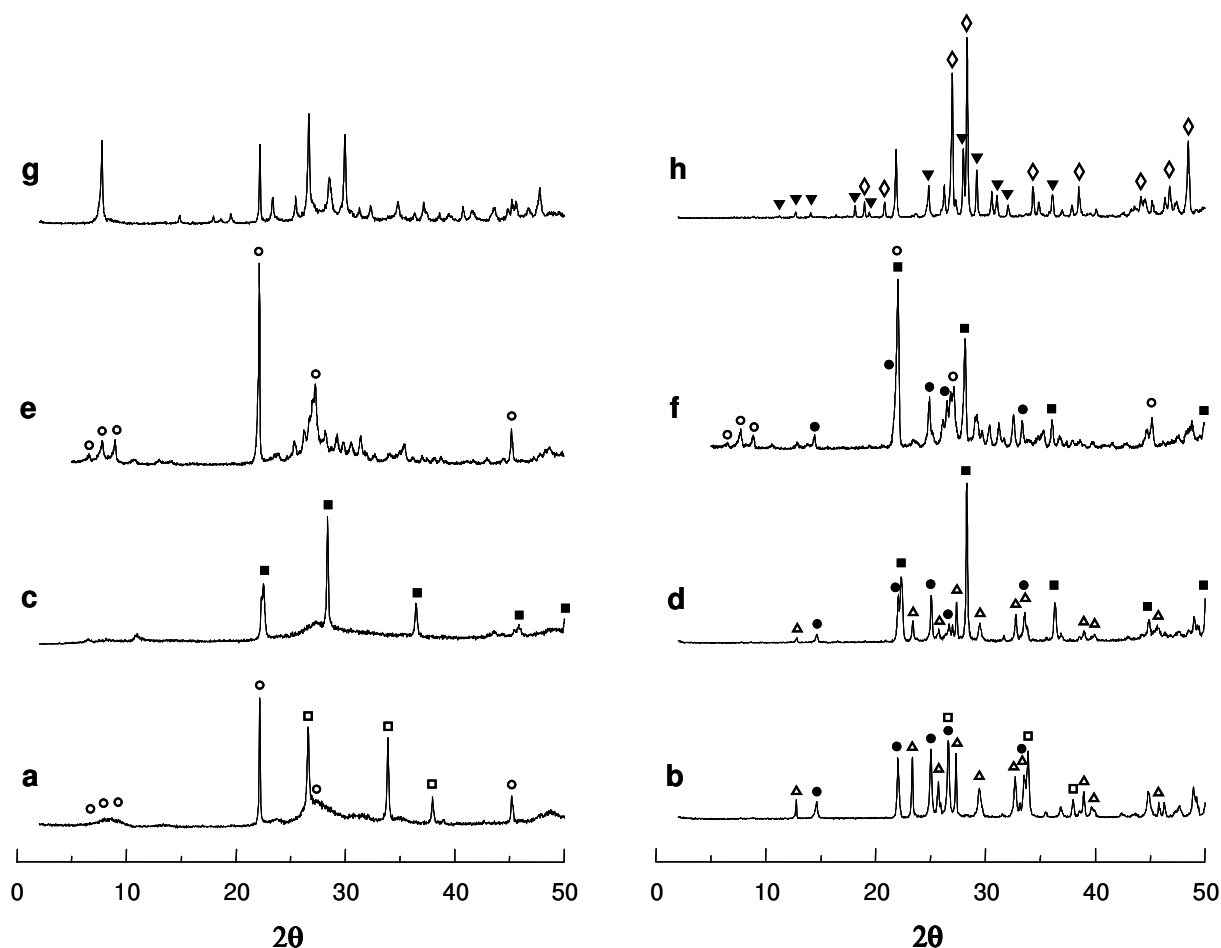


Figura 3.1 DRX de los sólidos Mo-V-X (X= Sn, Sb, Te ó Bi) preparados con SnO₂, Sb₂O₃, TeO₂, ó Bi₂O₃: **Sn-1** (a,b), **Sb-1** (c,d), **Te-1** (e,f), y **Bi-1** (g,h). Sólidos sin activar (izda.), y activados a 600 °C en N₂ (dcha.). Símbolos: (Δ) MoO₃-orto, (○) Fase M1, (■) Fase M2, (●) Mo₄V₆O₂₅, (□) SnO₂, (▼) Bi₂Mo₃O₁₂, (◇) VOMoO₄.

Tan sólo en la síntesis de **Sn-1** y **Te-1** se obtienen precursores con difracciones características de la estructura M1 (Fig. 3.1, difractogramas *a* y *e*). Así, en ambos difractogramas se observan dos picos estrechos a $2\theta = 22$ y 45° atribuidos a reflexiones $(0,0,l)$ (para $l = 1$ y 2 , respectivamente) típicas de bronce con estructura laminar [148]. Sin embargo, existen diferencias entre ambos precursores, ya que las difracciones a $2\theta = 27.2^\circ$ y a ángulos bajos ($2\theta < 10^\circ$) para **Sn-1** son muy anchas comparadas con las de **Te-1**, donde los picos son más estrechos y mejor definidos. Esto sugiere una baja cristalización del precursor de **Sn-1**. De hecho, en el DRX de la muestra **Sn-1** también se observan difracciones características al SnO_2 , lo que indica que dicho reactivo no se ha disuelto por completo durante la síntesis y, por lo tanto, no se ha podido incorporar correctamente todo el estaño introducido en el gel de síntesis.

Las reflexiones a $2\theta < 10^\circ$ se han relacionado con la presencia de superestructuras cristalinas, formadas a partir de fibras de fase M1 que se agregan de manera ordenada dando lugar a cristales más grandes (de mayor diámetro) [148,203]. En un primer momento, la formación de estas superestructuras se asoció al V y al Mo [148]. Sin embargo, las síntesis de fase M1 realizadas únicamente con V y Mo dan lugar, normalmente, a precursores con un difractograma caracterizado por una banda ancha a $2\theta < 10^\circ$ (Fig. 3.2), en lugar de los tres picos estrechos a $2\theta = 6.6$, 7.8 y 8.9° , característicos de las síntesis realizadas (en las condiciones adecuadas) con Te ó Sb [227]. La presencia de Te ó Sb formando cadenas en el interior de los canales hexagonales (paralelos a la dirección $[0,0,1]$) de la estructura de los monocristales de fase M1, favorece probablemente la organización de dichas superestructuras.

Por otro lado, las síntesis con Sb_2O_3 ó Bi_2O_3 favorecen la formación de precursores con estructura tipo M2 o de un molibdovanadato de bismuto, respectivamente, aunque éste último no se encuentra descrito en la bibliografía.

Tras la activación a 600 °C/N₂ el catalizador **Te-1** mantiene las reflexiones características de la fase M1, pero sus intensidades relativas han disminuido ligeramente debido a una descomposición parcial de fase M1 en las fases M2 y Mo₄V₆O₂₅ (Fig. 3.1, difractograma *f*). Sin embargo, la fase M1 del precursor con Sn parece menos estable, y la activación a alta temperatura provoca su descomposición total, transformándose en las estructuras tipo molibdita ortorrómbica (MoO₃-orto) y Mo₄V₆O₂₅ (Fig. 3.1, difractograma *b*). Las mismas fases cristalinas se obtienen tras la activación térmica del precursor del material **Sb-1** (formado mayoritariamente por fase M2), aunque en este caso no se observa descomposición de fase M2. Aparentemente, debe ser el sólido amorfo presente el que cristaliza durante el tratamiento térmico para transformarse en las correspondientes fases cristalinas (Fig. 3.1, difractograma *d*).

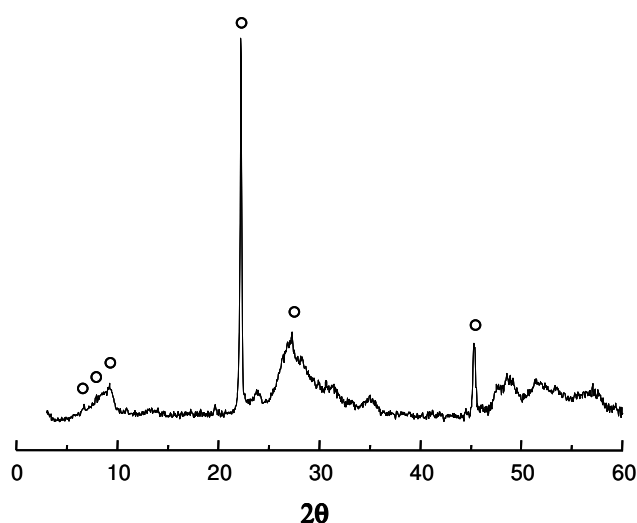


Figura 3.2 DRX de un sólido Mo-V sin activar obtenido por el método hidrotermal. Símbolos: (○) Fase M1 de baja cristalinidad.

Por último, el molibdovanadato de bismuto que compone el precursor obtenido con Bi₂O₃ se transforma principalmente en molibdato de vanadilo tetragonal (VOMoO₄) y un molibdato de bismuto monoclinico (Bi₂Mo₃O₁₂) tras la activación térmica en atmósfera inerte (Fig. 3.2, difractograma *h*).

En la Figura 3.3 se muestran algunas de las micrografías SEM de los materiales sin activar. En todas ellas se observan muestras bastante homogéneas. Para los materiales preparados con SnO_2 , TeO_2 y Bi_2O_3 (Fig. 3.3, imágenes *a*, *c* y *d*) se puede apreciar la presencia de cristales con forma de bastoncillo o varillas, mientras que para el material preparado con Sb_2O_3 se observan cristales de morfología irregular formando agregados (Fig. 3.3, *b*).

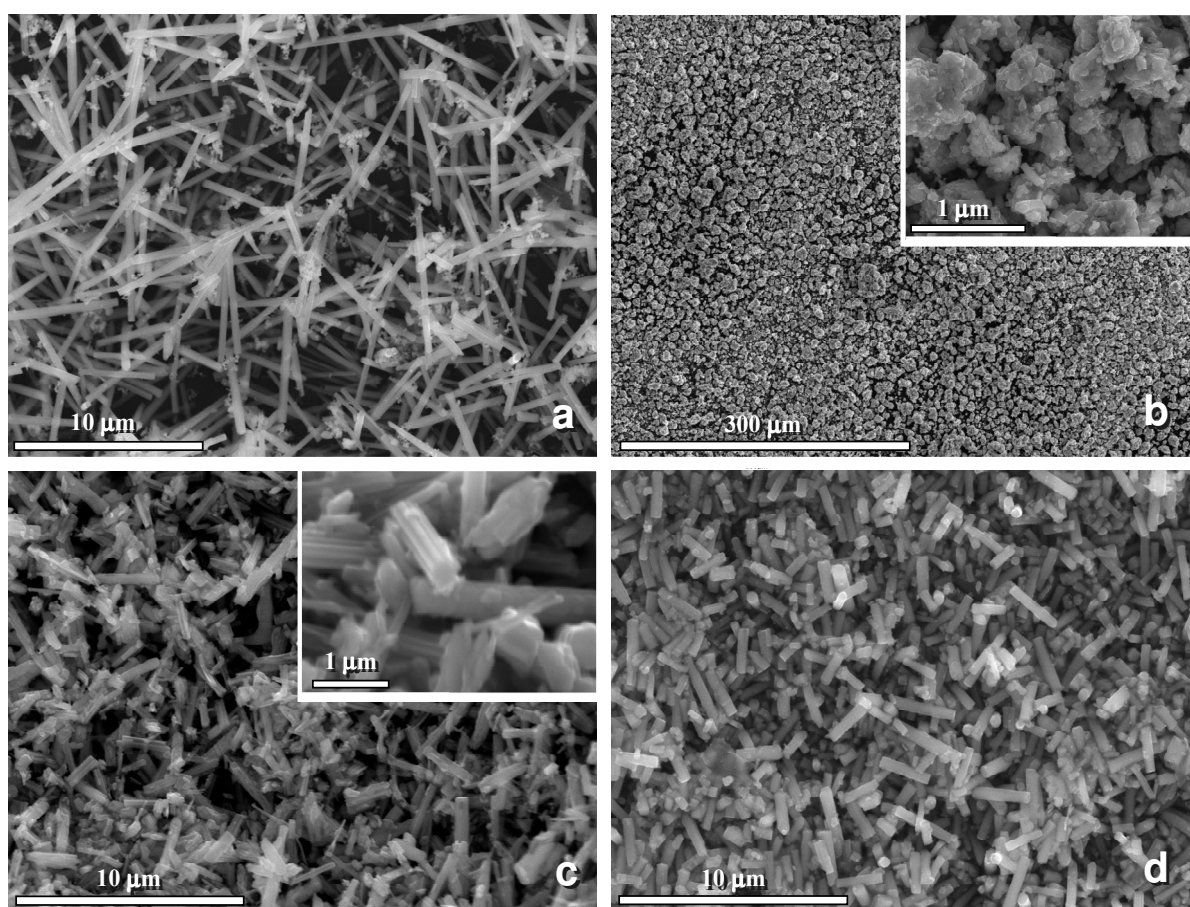


Figura 3.3 Imágenes SEM de los sólidos Mo-V-X sin activar ($X = \text{Sn}$, Sb , Te ó Bi), preparados con SnO_2 , Sb_2O_3 , TeO_2 ó Bi_2O_3 : (a) **Sn-1**; (b) **Sb-1**; (c) **Te-1**; (d) **Bi-1**.

Con un analizador EDS acoplado al microscopio de SEM se obtuvieron las composiciones químicas de los cristales mostrados en las micrografías de la Fig. 3.3. Los resultados de EDS obtenidos para los precursores **Te-1** y **Sn-1** son muy similares (Tabla 3.2), revelando relaciones atómicas Te/M y Sn/M en el rango 0.07-

0.11 ($M = \text{Mo}, \text{V}$), equivalentes a la estequiometría descrita para la fase M1, $X_2M_{20}O_{57}$, confirmando los resultados de DRX (Fig. 3.1, difractogramas *a* y *e*). Sin embargo, a pesar de tratarse en ambos casos de cristales con estructura M1, existen diferencias importantes entre los materiales con Te ó Sn. Así, los cristales del precursor **Sn-1** tienen una longitud media alrededor de los 10 μm y un diámetro de aproximadamente 270 nm, lo que supone un factor de forma medio ($F_f = \text{long}/\text{diam}$) de 37 (Fig. 3.3, *a*); mientras que en el precursor **Te-1** la longitud media de los cristales es menor ($\sim 4 \mu\text{m}$) y el diámetro medio es prácticamente el doble ($\sim 540 \text{ nm}$), resultando un $F_f \sim 7$ (Fig. 3.3, *c*).

Tabla 3.2 Resultados del análisis químico por EDX de los cristales que se observan en las fotografías de SEM

Síntesis	Reactivo X	Análisis EDX ^a		Imágenes SEM
		Mo/V/X	X/(Mo+V)	
Sn-1	SnO ₂	1/0.41-0.45/0.10-0.16 ^a	0.07-0.11	Fig. 3.3, a
Sn-2	SnBr ₄	<i>n.d.</i>	-	-
Sb-1	Sb ₂ O ₃	1/0.35-0.42/0.30-0.42 ^a	0.27-0.32	Fig. 3.3, b
Sb-2	SbBr ₃	1/0.31-0.35/0.25	0.19	Fig. 3.5, a
Sb-3	Sb ₂ (SO ₄) ₃	1/0.26-0.38/0.10-0.14 ^a	0.08-0.10	Fig. 3.5, b
Te-1	TeO ₂	1/0.42-0.47/0.12-0.16 ^a	0.08-0.11	Fig. 3.3, c
Bi-1	Bi ₂ O ₃	1/0.46-0.48/0.27-0.29 ^a	0.18-0.20	Fig. 3.3, d
Bi-2	Bi ₂ (SO ₄) ₃	1/0.22/0.29 ^b	0.24	^b

^a) Resultado de análisis químico por EDX de los cristales de las distintas imágenes de SEM.

^b) Resultado de análisis químico por AES-ICP del material precursor y activado.

n.d.: no determinado.

Además, si se atiende a la imagen ampliada del precursor **Te-1**, se observa claramente una topografía estriada del cristal, formando aristas paralelas en la dirección de máximo crecimiento $[0,0,1]$, frente a las texturas más bien lisas que

presentan los cristales de la imagen del precursor **Sn-1**. Estos datos confirman los resultados de DRX que indicaban la agregación de fibras de fase M1 formando superestructuras ordenadas en el caso del material **Te-1** sin activar ($2\theta = 6.6, 7.8, 8.9^\circ$), y la falta de este ordenamiento (asociada a la banda ancha a $2\theta < 10^\circ$) en el material **Sn-1** sin activar.

Por otro lado, los análisis de EDS para la imagen del sólido **Sb-1** sin activar (Fig. 3.3, **b**) dan como resultado una relación atómica Sb/M media de 0.30, muy próxima a la estequiometría descrita para la fase M2, $X_2M_6O_{19}$ (M= Mo, V), la cual se ha identificado por DRX como fase mayoritaria (Fig. 3.1, difractograma c).

Por último, los resultados del análisis EDS del sólido **Bi-1** sin activar (Tabla 3.2), junto con el análisis elemental de la muestra, sugieren que los cristales que aparecen en la imagen de SEM de este material (Fig. 3.3, **d**) presentan una estequiometría $(NH_4)_{2x}Bi_{0.2}(Mo_{0.7}V_{0.3})O_{3+x}\cdot H_2O$. Cabe señalar que en la bibliografía no se ha encontrado descrito ningún material que presente una composición similar. Tampoco se ha encontrado coincidencia alguna con su difractograma de rayos X; sin embargo, éste presenta los picos de difracción característicos de bronce con estructura laminar, a $2\theta = 22.2$ y 45.0° (correspondientes a una distancia interlaminar $d = 4.0 \text{ \AA}$), junto con reflexiones intensas a 2θ en torno a 26.7 y 30.0° , comunes todas ellas a la estructura hexagonal $Sb_2Mo_{10}O_{31}$. Además, la estequiometría de esta fase hexagonal coincide con la relación atómica $Bi/M = 0.2$ (M= Mo + V) observada en el análisis químico del sólido **Bi-1** sin activar.

Sin embargo, lo más característico de este material es su pico intenso y estrecho a $2\theta = 7.8^\circ$, que recuerda a difractogramas de molibdatos ácidos hexagonales con cationes monovalentes (*p.e.* NH_4^+) intercalados entre sus láminas [248-250], o de estructuras de ácido molibídico ($\alpha\text{-}MoO_3\cdot H_2O$) con aminas intercaladas [251], donde aparece siempre un pico intenso y estrecho a $2\theta < 10.0^\circ$. Estos materiales se caracterizan por formar cristales con forma de varilla o

bastoncillo de longitudes variables [249-251], similares a los que se observan en la imagen del material **Bi-1** sin activar (Fig. 3.3, *d*).

De cualquier modo, el hecho importante a destacar es que sólo se consiguió obtener un sólido activado con presencia mayoritaria de fase M1 para el caso del material preparado con TeO₂ (catalizador **Te-1**), mientras que para el resto de óxidos metálicos estudiados se obtuvieron catalizadores con diferentes estructuras cristalinas pero sin la formación de la fase M1.

Dada la dificultad de obtener la fase M1 con los óxidos de Sn, Sb y Bi, se modificó la naturaleza del reactivo empleado en la incorporación del tercer elemento. Así, se realizaron síntesis con SnBr₄, SbBr₃, Sb₂(SO₄)₃ ó Bi₂(SO₄)₃. En la Tabla 3.1 se resumen algunas de las características de las síntesis y de los materiales que se obtuvieron. Mediante la síntesis con SnBr₄ se obtuvo un precursor (**Sn-2** sin activar) compuesto prácticamente por estructura tipo molibdita (MoO₃) hexagonal (Fig. 3.4, difractograma *a*). Esta misma estructura se obtiene para la síntesis de **Bi-2** (empleando Bi₂(SO₄)₃), junto con los picos de difracción del molibdovanadato de bismuto (Fig. 3.4, difractograma *g*).

Sin embargo, la activación a 600 °C/N₂ de los precursores **Sn-2** y **Bi-2** dirige a la formación de materiales con fases muy diferentes. Así, en el caso de **Sn-2**, óxido de molibdeno hexagonal (MoO₃-hexa) se descompone transformándose principalmente en las estructuras tipo (Mo_{0.93}V_{0.07})₅O₁₄ y molibdita ortorrómbica (MoO₃-orto) (Fig. 3.4, difractograma *b*), mientras que el precursor **Bi-2** (formado por MoO₃-hexa y molibdovanadato de bismuto) se transforma prácticamente en fase M2 (Fig. 3.4, difractogramas *h*). El análisis químico por AES-ICP del material **Bi-2** antes y después de la activación, muestra una composición Mo/V/Bi= 1/0.22/0.29 idéntica en ambos casos, lo que sugiere que no se producen pérdidas de ninguno de los 3 elementos durante el tratamiento térmico que induce la transición de fases. La relación atómica Bi/M de 0.24 ($M = Mo+V$) en el catalizador

monofásico con estructura M2, es menor que la teórica ($\text{Bi}/M= 0.33$), lo que indica una ocupación parcial de los canales hexagonales de dicha estructura por átomos de Bi. A pesar de no formarse fase M1 en la síntesis **Bi-2**, los resultados obtenidos tienen cierta relevancia, pues no se ha descrito todavía en la bibliografía la fase M2 de Mo-V, con Bi formando parte de su estructura.

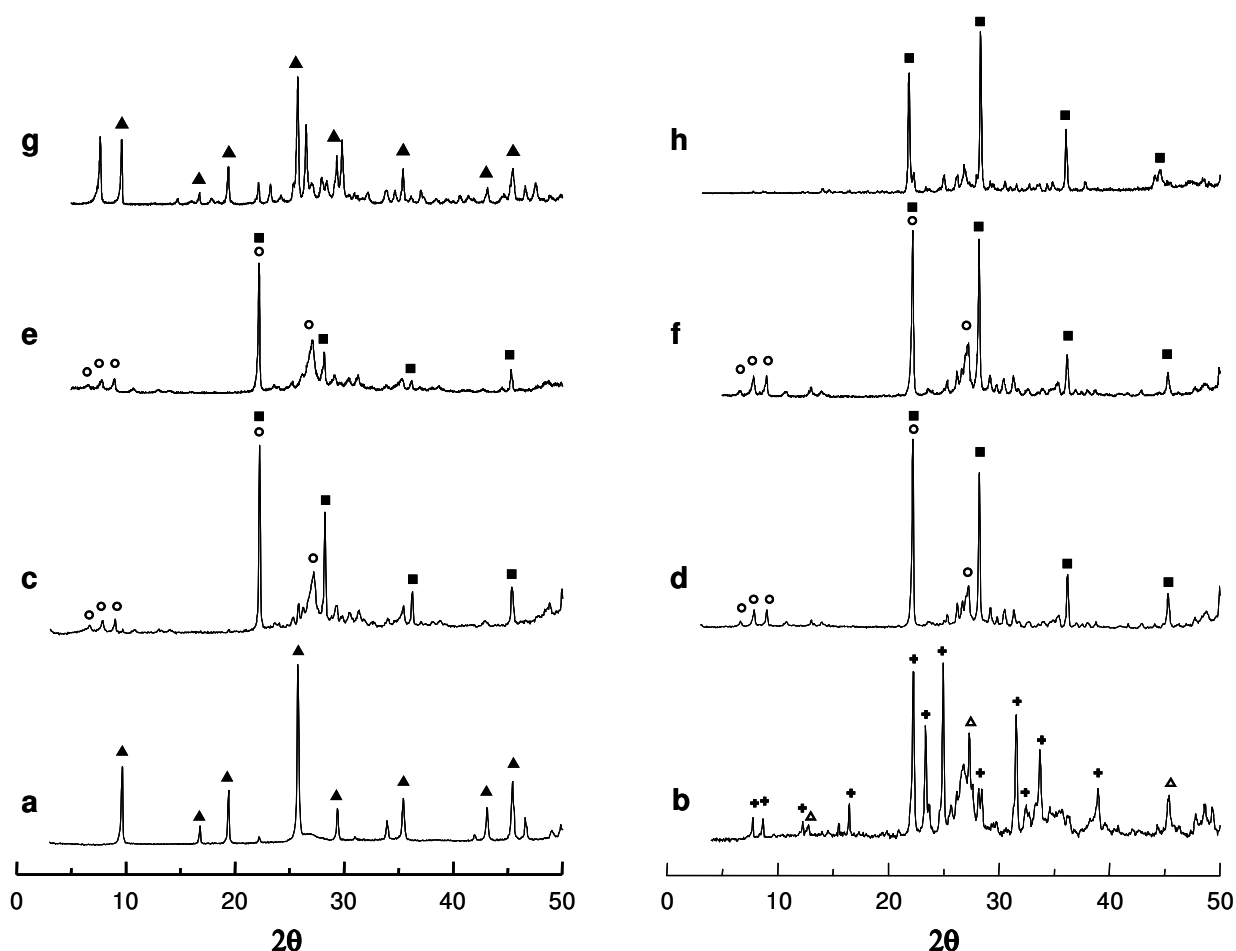


Figura 3.4 DRX de los sólidos Mo-V-X sin activar (izda.), y activados a 600 °C en N_2 (dcha.), preparados con SnBr_4 , SbBr_3 , $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ó $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$: **Sn-2** (a, b), **Sb-2** (c, d), **Sb-3** (e, f), y **Bi-2** (g, h). Símbolos: (▲) MoO_3 hexagonal, (△) MoO_3 ortorrómbica, (○) Fase M1, (■) Fase M2, (+) $(\text{Mo}_{0.93}\text{V}_{0.07})_5\text{O}_{14}$.

Únicamente se obtuvo presencia apreciable de fase M1 en los precursores preparados a partir de sales de Sb (síntesis **Sb-2** y **Sb-3**), tal y como se observa en la Fig. 3.4 (difractogramas *c* y *e*). Ambos difractogramas son similares y muestran

un material compuesto por una mezcla de fases M1 y M2, aunque las intensidades relativas de los picos de difracción sugieren que la proporción de fase M2 en el material preparado con SbBr_3 (**Sb-2** sin activar) es mayor que en el preparado con $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ (**Sb-3** sin activar).

Tras la activación térmica a 600 °C de ambos materiales en atmósfera inerte de nitrógeno, se obtienen difractogramas muy similares (con mezcla de fases M1 y M2) donde se observa un aumento en la intensidad relativa de los picos de difracción de la fase M2 (Fig. 3.4, difractogramas *d* y *f*) respecto a los materiales sin activar, que puede deberse a una descomposición parcial de fase M1 y/o a la cristalización de sólido amorfo presente en el material sin activar.

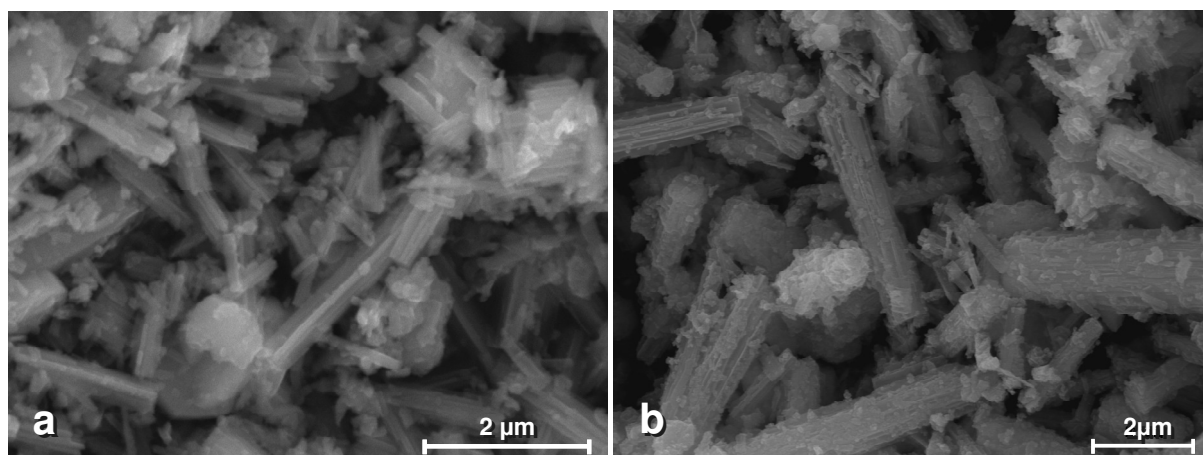


Figura 3.5 Imágenes SEM de los sólidos de Mo-V-Sb **sin activar**, preparados con SbBr_3 ó $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$: **Sb-2** (a) y **Sb-3** (b), respectivamente.

En Figura 3.5 se muestran las micrografías SEM de los precursores (sólidos sin activar) **Sb-2** y **Sb-3** preparados a partir de SbBr_3 y $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, respectivamente. En ambos sólidos se observa, mayoritariamente, la presencia de cristales alargados con una superficie estriada, que corresponden a la fase M1. También aparecen, en menor proporción, otros cristales con forma de placa o pastilla de contorno irregular y de textura más bien lisa, aparentemente más abundantes en el precursor **Sb-2**, y que corresponden a la fase M2, de acuerdo con los resultados de DRX (Fig.

3.4). Además, se puede apreciar la presencia de partículas nanométricas sobre la superficie de los cristales de fase M1 y M2, algunas de las cuales también corresponden a estructuras M1 (se observa más claramente) y M2 en un estado de crecimiento mucho menor; aunque otras, probablemente, correspondan a sólido amorfo. Pero a pesar de estas y otras similitudes, como las observadas en los resultados de DRX (Fig. 3.4); en las imágenes de SEM se aprecian diferencias importantes en cuanto a la morfología de los cristales de fase M1 de uno y otro precursor. Así, en el precursor **Sb-2** los cristales de fase M1 presentan un nivel de crecimiento menor al observado en el precursor **Sb-3**, donde los cristales de fase M1 se encuentran más agregados formando superestructuras tridimensionales de mayor sección. Es conocido que el diámetro de los cristales de fase M1 varía en función del heteroátomo introducido en el gel con Mo y V [148]. Sin embargo, los resultados que aquí se presentan revelan que también se obtiene un efecto similar al variar el reactivo utilizado de un mismo heteroátomo. Esto podría deberse a la distinta naturaleza de los contraíones y/o a diferencias de solubilidad.

En la Figura 3.6 se muestran las micrografías de los sólidos **Te-1** y **Sb-3** activados a 600 °C/N₂, donde se observa la presencia de fase M1 tras la activación térmica. Si se compara cada una de estas micrografías con la del respectivo material sin activar (Figuras 3.3, c; 3.5, b, respectivamente), no se aprecian cambios morfológicos importantes, salvo un ligero aumento del tamaño medio de los cristales, especialmente los relacionados con la fase M1, lo que está de acuerdo con los resultados de DRX que muestran un aumento de la cristalinidad tras la activación térmica a alta temperatura.

Es importante comentar que se realizaron más síntesis (no incluidas en la tesis) donde se modificaron distintos parámetros por separado, como la relación atómica de los elementos, la concentración y el tiempo de síntesis, entre otros, para intentar obtener catalizadores basados en fase M1 con Sn o Bi en su estructura; pero no tuvieron éxito y los resultados fueron similares a los discutidos anteriormente.

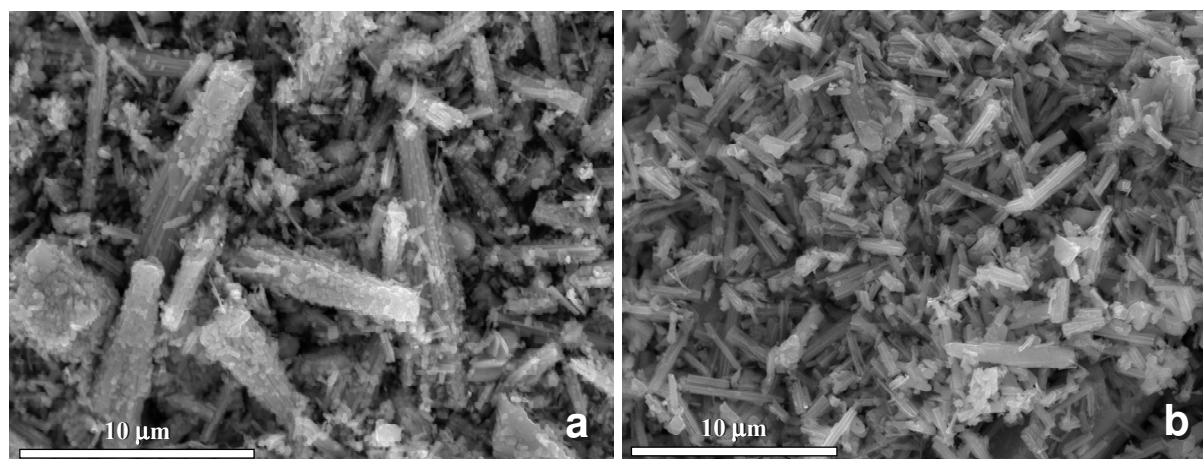


Figura 3.6 Imágenes SEM de los sólidos Mo-V-X (X= Te ó Sb) **activados** a 600 °C/N₂, preparados con Sb₂(SO₄)₃ ó TeO₂: **Sb-3** (a) y **Te-1** (b), respectivamente.

3.1.2.2 Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propano.

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de propano a 380 °C y un tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{Cat.} h (mol C₃H₈)⁻¹ sobre los catalizadores basados en óxidos mixtos de MoV-X activados a 600 °C/N₂ que mostraron ser selectivos a ácido acrílico (X= Sb ó Te).

Tabla 3.3 Resultados para la oxidación de propano sobre los catalizadores óxidos Mo-V-X activados a 600 °C/N₂ que presentan la estructura tipo M1. (X= Sn, Sb, Te ó Bi).

Catalizador	Conv. (%) ^a	Selectividad (%) ^a				
		AA	Propeno	HAc	CO	CO ₂
Sb-2	17.2	14.3	12.7	14.5	28.6	29.1
Sb-3	23.2	15.4	10.4	13.2	28.3	31.8
Te-1	25.8	41.1	6.9	9.1	19.2	21.8

^a) Conversión de propano (Conv.) y selectividad a ácido acrílico (AA), propeno, ácido acético (HAc) y óxidos de carbono (CO y CO₂), obtenidas durante la oxidación de propano a 380 °C y un tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{Cat.} h (mol C₃H₈)⁻¹.

Para el resto de materiales, en las mismas condiciones de reacción, no se observó la formación de ácido acrílico y la conversión de propano no fue superior

al 5%. Por lo tanto, se puede concluir que sólo los catalizadores con fase M1 (**Te-1**, **Sb-2** y **Sb-3**) fueron capaces de activar el propano y de presentar selectividades a ácido acrílico significativas. En general, la conversión de propano es bastante similar para estos tres catalizadores, si bien para el catalizador **Sb-2** (preparado con SbBr_3) es ligeramente inferior. Sin embargo, se observan diferencias importantes en la selectividad a ácido acrílico, siendo ésta mucho mayor para el catalizador **Te-1** que para los catalizadores preparados con antimonio.

En la Figura 3.7 se presenta la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano para estos catalizadores. En todos los casos se observa que la mayor selectividad a ácido acrílico se obtiene para una conversión de propano alrededor del 25 %, lo que supone que a conversiones más altas se favorecen las reacciones consecutivas de descomposición del ácido acrílico hacia la formación de CO y CO_2 , aunque tanto éstas como las reacciones paralelas de formación de ácido acético están mucho más minimizadas para el catalizador **Te-1** que para los catalizadores **Sb-2** y **Sb-3** (Tabla 3.3), los cuales no muestran diferencias significativas en su comportamiento catalítico (Fig. 3.7).

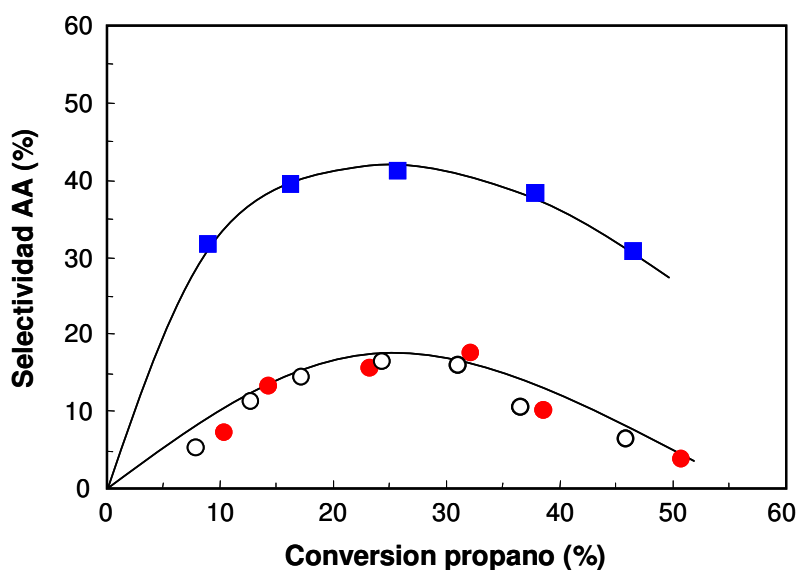


Figura 3.7 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores activados a 600 °C/ N_2 : Te-1 (■), Sb-2 (○) y Sb-3 (●).

3.2 Estudio preliminar sobre la incorporación de Nb en catalizadores Mo-V-X (X= Te ó Sb).

3.2.1 Consideraciones generales

Aunque los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de Mo-V-Sb, y especialmente Mo-V-Te, son capaces de mostrar una actividad y selectividad considerables durante la oxidación de propano a ácido acrílico, los rendimientos que se obtienen no son suficientes, si se piensa en una aplicación a nivel industrial.

Hasta el momento, la incorporación de Nb a estos sistemas catalíticos Mo-V-X-Nb (X = Te ó Sb), parece ser la vía más adecuada para la obtención de materiales que proporcionen rendimientos a ácido acrílico superiores a los alcanzados con los sistemas ternarios Mo-V-X (X = Te ó Sb).

En la introducción se ha comentado de manera más extensa que el aspecto clave del buen comportamiento catalítico de estos sistemas, para la oxidación selectiva de propano, reside en la presencia de la fase ortorrómbica $Te_2M_{20}O_{57}$ (donde $M = Mo, V$), también llamada M1. Sin embargo, las propiedades catalíticas de la fase M1 dependen, entre otros factores, de la composición química del material y, especialmente, de la presencia o ausencia de niobio en el catalizador [138,180,252,253]. La incorporación de Nb en la síntesis parece estabilizar la formación de la fase M1; pero también, su incorporación en la estructura cristalina favorece la disminución drástica de centros ácidos Brønsted y Lewis en la superficie del material [149,197], responsables de la oxidación no selectiva. Este efecto se ha observado también en el caso de los catalizadores Mo-V-Sb con o sin Nb [149]. Sin embargo, la efectividad de los catalizadores con telurio, MoVTeNbO, es superior (se han alcanzado rendimientos a ácido acrílico del 53 % [146]) que la obtenida con los catalizadores MoVSbNb (máximo rendimiento a ácido acrílico obtenido no supera el 35 % [94]). Este hecho podría estar relacionado con la menor acidez superficial que presentan en general los catalizadores que contienen Te (con o sin Nb) respecto a los equivalentes con Sb [149,197].

Los métodos de preparación más empleados para la síntesis de este tipo de catalizadores, son el método hidrotermal y el de co-precipitación (ver apdo. 2.1.1). Sin embargo, la obtención de la estructura tipo M1 y sus propiedades catalíticas se ven sensiblemente afectadas por los parámetros de síntesis. Además, dichos parámetros pueden influir de forma muy diferente dependiendo del método de síntesis empleado, de la naturaleza del heteroátomo (Te ó Sb), y de la presencia o ausencia de niobio [254]. En este sentido, resulta ilustrativo el hecho de que el procedimiento de preparación de catalizadores Mo-V-X (X= Te ó Sb) con Nb que se describe habitualmente en la bibliografía sea el método de co-precipitación [94,133-135,138,146,149,165,255], mientras que el método hidrotermal es el más empleado para la síntesis de catalizadores Mo-V-X sin Nb [148-150,255]. Este hecho es especialmente llamativo para el caso de los catalizadores con Sb, ya que en la bibliografía tan sólo se encuentra alguna mención esporádica al uso del método hidrotermal para la síntesis de materiales MoVSbNb, y hay muy pocos resultados empleando el método de co-precipitación para la síntesis de materiales MoVSb sin Nb [255].

Otro de los parámetros importantes en este tipo de síntesis, es la naturaleza de los reactivos empleados (como se ha comprobado en el apartado anterior), que también influye, sobre las características del material final, de modo diferente dependiendo del método de síntesis empleado. Respecto a la incorporación de vanadio, los catalizadores Mo-V-X-Nb se han preparado típicamente con metavanadato amónico (reactivo de V^V) cuando se emplea el método de co-precipitación [94,133,136,164,170-172,205], o con sulfato de vanadilo (reactivo de V^{IV}) cuando se utiliza el procedimiento hidrotermal [170,186,226,254,256,257].

Por último, en el caso de materiales con telurio es conocido que el empleo de diferentes fuentes de Te y métodos de síntesis, dirigen a la formación de materiales con diferentes estructuras cristalinas y por lo tanto, diferentes comportamientos catalíticos [147,153,258].

Sobre la base de todo esto, uno de los propósitos de este trabajo ha sido realizar un estudio preliminar sobre cómo afecta la incorporación de Nb en la síntesis de óxidos mixtos de Mo-V-X (X= Te ó Sb), en función del método de preparación y de los reactivos de vanadio, y telurio o antimonio empleados. Para ello, se han realizado 5 series de síntesis de materiales óxidos de MoV-X-Nb (X= Te o Sb), variando algunos de estos parámetros:

Serie 1: Síntesis hidrotermal (según procedimiento del apartado 2.1.1.1) empleando sulfato de vanadilo (VOSO_4) y, dióxido de telurio o sulfato de antimonio (III). Relación molar Mo/V/X/Nb en el gel de 1/0.25/0.15/0.12. Los sólidos obtenidos han sido nombrados como **X-Nb1** (X= Te ó Sb).

Serie 2: Síntesis hidrotermal (según procedimiento del apartado 2.1.1.1) empleando (VOSO_4) y, ácido telúrico ($\text{Te}(\text{OH})_6$) o ácido antimónico ($(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$). Relación molar Mo/V/X/Nb en el gel de 1/0.25/0.15/0.12. Los sólidos obtenidos han sido nombrados como **X-Nb2** (X= Te ó Sb).

Serie 3: Síntesis por co-precipitación (según procedimiento del apartado 2.1.1.2) empleando metavanadato amónico y, ácido telúrico ($\text{Te}(\text{OH})_6$) o ácido antimónico ($(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$). Relación molar Mo/V/X/Nb en el gel de 1/0.25/0.15/0.12. Los sólidos obtenidos han sido nombrados como **X-Nb3** (X= Te ó Sb).

Serie 4: Síntesis por co-precipitación (según procedimiento del apartado 2.1.1.2) empleando metavanadato amónico (NH_4VO_3) y sulfato de antimonio (III). Relación molar Mo/V/Sb/Nb en el gel de 1/0.25/0.15/**0.06**. El sólido obtenido ha sido nombrado como **Sb-Nb4**.

Serie 5: Síntesis por co-precipitación (según procedimiento del apartado 2.1.1.2) empleando sulfato de vanadilo y ácido telúrico. Relación molar Mo/V/Te/Nb en el gel de 1/0.25/0.15/0.12. El sólido obtenido ha sido nombrado como **Te-Nb5**.

En todas las síntesis la composición molar Mo/V/X del gel coincide con la utilizada en las síntesis de los materiales **Te-1** y **Sb-3** (apartado 3.1). Como reactivos de Nb y Mo se ha empleado oxalato amónico de niobio y heptamolibdato amónico, respectivamente, con una relación molar Mo/Nb en el gel de 1/0.12 en todos los casos excepto en la **serie 4** (exclusiva de Sb), donde la cantidad de Nb ha sido menor (Mo/Nb= 1/0.06).

Como reactivos de vanadio se han empleado los convencionales VOSO₄ (sulfato de vanadilo) y NH₄VO₃ (metavanadato amónico) para las síntesis por método hidrotermal y por co-precipitación, respectivamente, salvo en el caso de la **serie 5** (exclusiva de Te), donde se ha realizado una síntesis por co-precipitación empleando VOSO₄.

Todos los sólidos obtenidos en cada una de las series fueron activados a 600 °C/N₂ siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.3.2.

En la Tabla 3.4 se enumeran los catalizadores preparados para este estudio, junto con sus principales características.

3.2.2 Caracterización físico-química de los materiales

En la Figura 3.8 se muestran los DRX de los sólidos MoV-Te-Nb sin activar (Fig. 3.8, izda.) y activados a 600 °C/N₂ (Fig. 3.8, dcha.), mientras que en la Tabla 3.4 se resumen las fases cristalinas mayoritarias presentes en los materiales activados, identificadas por DRX.

En general, los DRX de los materiales MoV-Te-Nb sin activar destacan, sobre todo, por la presencia de bandas anchas, características de sólidos con baja cristalinidad. Esto contrasta con el DRX del material Mo-V-Te sin activar presentado anteriormente (Fig. 3.1, e), donde se observa claramente la presencia de picos estrechos de difracción característicos de la fase cristalina M1. Por lo tanto, la formación de sólido amorfo en el material con niobio debe estar relacionada con la incorporación de oxalato de Nb en el gel de síntesis.

Tabla 3.4 Características generales de los materiales Mo-V-X-Nb (X= Te ó Sb) obtenidos.

Material	Método ^a	Mo/V/X ^b	Reactivo ^c		Fases cristalinas ^d
			V	X	
Sb-Nb1	HT	1/0.25/0.15/0.12	V ^{IV}	Sb ^{III}	M ₅ O ₁₄ y M2
Sb-Nb2	HT	1/0.25/0.15/0.12	V ^{IV}	Sb ^V	M ₅ O ₁₄ , Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁ y M2
Sb-Nb3	C-ppn	1/0.25/0.15/0.12	V ^V	Sb ^V	M ₅ O ₁₄ y M2
Sb-Nb4	C-ppn	1/0.25/0.15/0.06	V ^V	Sb ^{III}	M1 , M2 y MoO ₃ -orto
Sb-Nb5	<i>n.p.</i>	-	-	-	-
Te-Nb1	HT	1/0.25/0.15/0.12	V ^{IV}	Te ^{IV}	M1 y M2
Te-Nb2	HT	1/0.25/0.15/0.12	V ^{IV}	Te ^{VI}	M1
Te-Nb3	C-ppn	1/0.25/0.15/0.12	V ^V	Te ^{VI}	M1
Te-Nb4	<i>n.p.</i>	-	-	-	-
Te-Nb5	C-ppn	1/0.25/0.15/0.12	V ^{IV}	Te ^{VI}	M1 y M ₅ O ₁₄

^a) Método hidrotermal (HT) y de co-precipitación (C-ppn). *n.p.*: no preparado. ^b) Composición molar del gel de síntesis (X= Sb o Te). ^c) Reactivos: V^{IV} (sulfato de vanadilo, VO(SO)₄), V^V (metavanadato amónico, NH₄VO₃), Sb^{III} (Sulfato de antimonio (III), Sb₂(SO₄)₃), Sb^V (ácido antimónico, (H₃O)₂Sb₂O₅(OH)₂), Te^{IV} (dióxido de telurio, TeO₂), Te^{VI} (ácido telurico, Te(OH)₆). ^d) Fases cristalinas mayoritarias detectadas por DRX en el material activado a 600 °C en N₂. (M₅O₁₄: Mo_{5-x}(V/Nb)_xO₁₄).

Además, también se observan diferencias entre los materiales Mo-V-Te-Nb sin activar obtenidos hidrotermalmente y los preparados por el método de co-precipitación. Así, en los primeros (Fig. 3.8, difractogramas *a* y *c*) las bandas son más intensas y están mejor definidas que en los segundos (Fig. 3.8, difractogramas *e* y *g*), y se observa la presencia de un pico de reflexión bien definido alrededor de $2\theta = 22.2^\circ$, característico de bronce laminar, prácticamente ausente en los materiales sin activar preparados por co-precipitación. Sin embargo, independientemente del método de síntesis, todos los precursores tienen en común una banda ancha centrada alrededor de $2\theta = 27.0^\circ$ y otra banda a $2\theta < 10.0^\circ$.

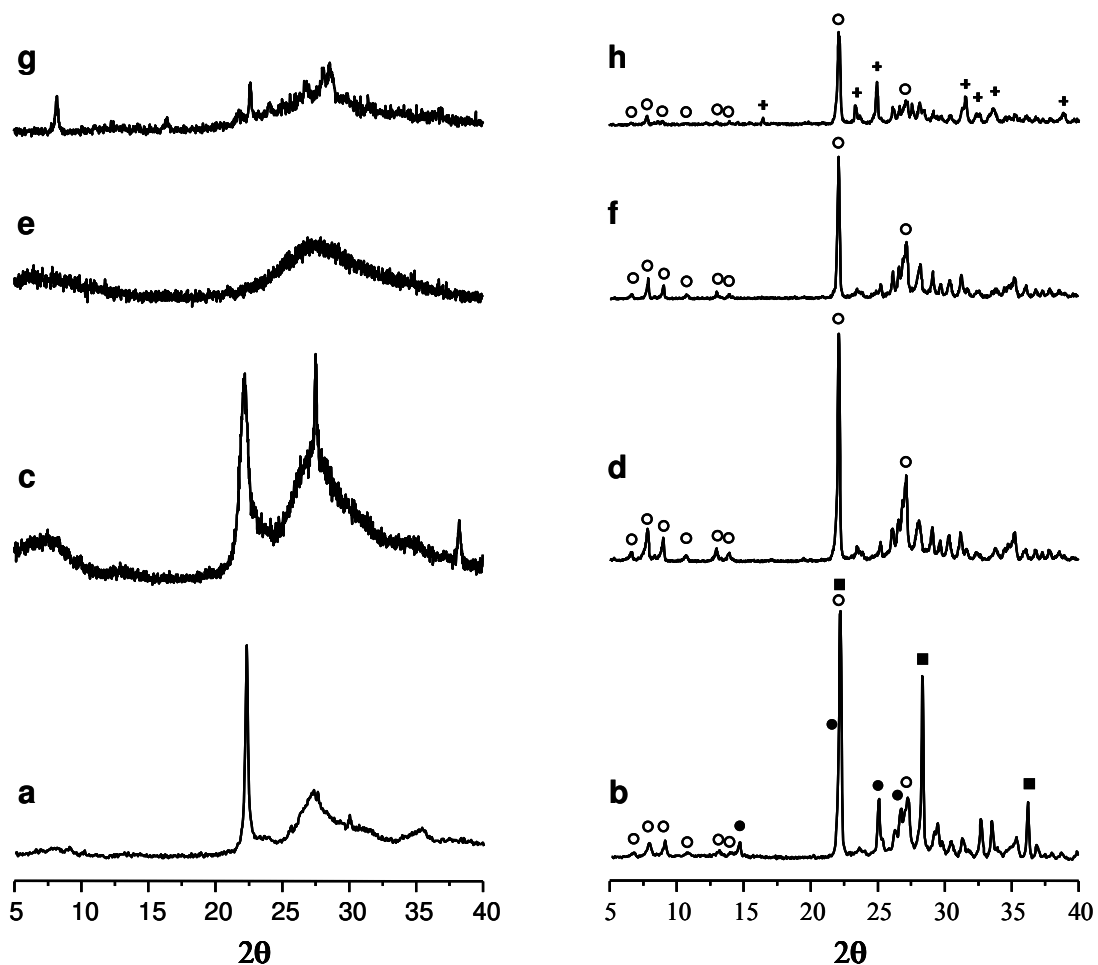


Figura 3.8 DRX de los óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb sin activar (izda.), y activados a 600 °C en N₂ (dcha.): **Te-Nb1** (a, b), **Te-Nb2** (c, d), **Te-Nb3** (e, f), y **Te-Nb5** (g, h). Símbolos: (○) Fase M1, (■) Fase M2, (+) Mo_{5-x}(V/Nb)_xO₁₄ . (●) Mo₄V₆O₂₅.

En cuanto a los DRX de los materiales Mo-V-Te-Nb activados a 600 °C/N₂, tanto los preparados por co-precipitación como hidrotérmicamente (Fig. 3.8, dcha.), muestran mayoritariamente las reflexiones características de la fase M1, aunque en algunos casos se observe también la presencia de otras fases cristalinas. En efecto, en el catalizador **Te-Nb1** (hidrotérmal) se observan también las fases M2 (mayoritaria) y Mo₄V₆O₂₅ (minoritaria); mientras que en el catalizador **Te-Nb5** (co-precipitación) se observa también la presencia de estructura tipo Mo_{5-x}(V/Nb)_xO₁₄ [JCPDS: 31-1437, 27-1310].

Es importante indicar que estos dos catalizadores no se han preparado con los reactivos generalmente empleados para la síntesis de estos materiales Mo-V-Te-

Nb. Así, en la síntesis hidrotérmal de **Te-Nb1** se ha utilizado TeO_2 (Te^{IV} no se suele usar con ninguno de los dos métodos), mientras que en la síntesis de **Te-Nb5** por co-precipitación se ha utilizado sulfato de vanadilo (cuando en general se emplea metavanadato amónico).

Por contra, en los catalizadores **Te-Nb2** (método hidrotérmal) y **Te-Nb3** (método co-precipitación), preparados con los reactivos de vanadio y telurio empleados convencionalmente en síntesis de materiales Mo-V-Te-Nb (V^{IV} para el método hidrotérmal; V^{V} para el método por co-precipitación; y Te^{6+} para ambos métodos) se ha observado la presencia prácticamente exclusiva de fase M1.

En la Figura 3.9 se muestran los difractogramas de rayos X (DRX) de los materiales MoV-Sb-Nb sin activar (Fig. 3.9, izqda.) y activados a $600\text{ }^\circ\text{C}/\text{N}_2$ (Fig. 3.9, dcha.). Al igual que ocurre en los materiales con Te, los DRX de los sólidos sin activar tienen en común una banda ancha e intensa a $2\theta \sim 27^\circ$ y otra banda débil a $2\theta < 10^\circ$, excepto en el sólido **Sb-Nb3** cuyo DRX se caracteriza por la presencia de numerosos picos de difracción poco intensos, algunos de ellos solapados con la banda ancha a $2\theta \sim 27^\circ$, y en lugar de una banda débil a $2\theta < 10^\circ$ presenta 3 difracciones a 2θ alrededor de 7, 8 y 9° .

Los DRX de los sólidos **Sb-Nb1** y **Sb-Nb2** sin activar, preparados hidrotérmalmente, (Fig. 3.9, a y c) son similares a los equivalentes con Te (Fig. 3.8, a y c), aunque con diferencias en las intensidades relativas de las bandas de difracción. Sin embargo, el DRX del sólido **Sb-Nb3** sin activar, preparado por co-precipitación, presenta numerosas reflexiones, en contraste con el DRX del sólido de la misma serie, **Te-Nb3** sin activar, en el que sólo se observan las dos bandas anchas ($2\theta \sim 27^\circ$ y $2\theta < 10^\circ$).

Los DRX de los sólidos Mo-V-Sb-Nb sin activar (Fig. 3.9, izqda.) también muestran una menor cristalinidad que los precursores MoV-Sb preparados sin Nb, del apartado anterior (Fig. 3.1 y 3.4), de acuerdo con lo observado en los materiales con telurio.

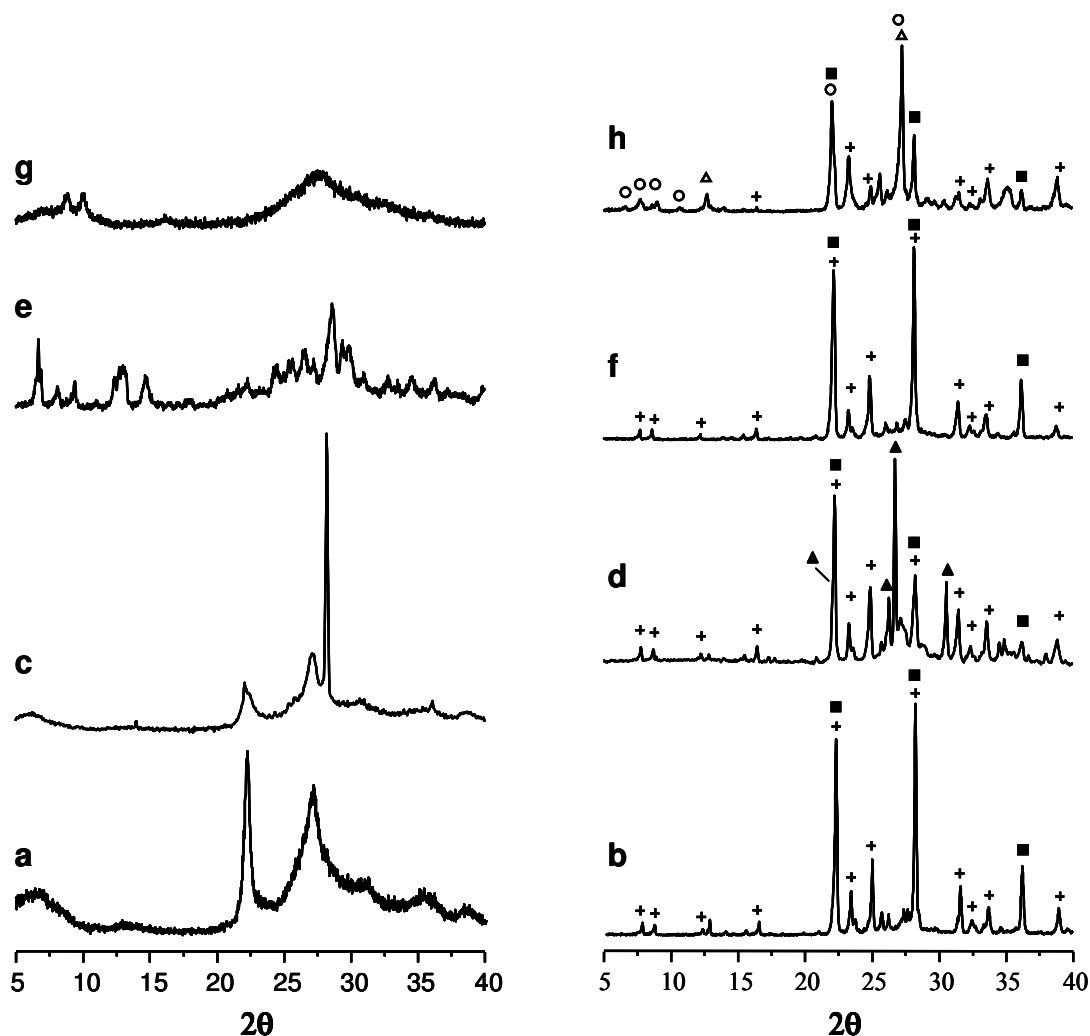


Figura 3.9 DRX de los óxidos mixtos de Mo-V-Sb-Nb sin activar (izda.), y activados a 600 °C en N₂ (dcha.): **Sb-Nb1** (a, b), **Sb-Nb2** (c, d), **Sb-Nb3** (e, f), y **Sb-Nb4** (g, h). Símbolos: (○) Fase M1, (■) Fase M2, (+) Mo_{5-x}(V/Nb)_xO₁₄ [JCPDS: 31-1437, 27-1310], (Δ) MoO₃ ortorrómbica, (▲) Sb₂Mo₁₀O₃₁.

Sin embargo, la activación de los sólidos de Mo-V-Sb-Nb no ha dirigido, en la mayoría de los casos, a la formación de estructura tipo M1, a pesar de las similitudes entre los materiales Mo-V-X-Nb sin activar preparados con Te ó Sb.

En efecto, los difractogramas de rayos-X de los materiales Mo-V-Sb-Nb activados muestran la presencia de las fases cristalinas M2 y Mo_{5-x}(V/Nb)_xO₁₄.

Tan sólo en la **serie 5** (exclusiva para Sb) se ha obtenido un material activado (**Sb-Nb5**) donde además se observa la presencia de estructura tipo M1. Hay que recordar que la síntesis de la **serie 5** (por co-precipitación) ha sido realizada específicamente para Sb, y se caracteriza porque la cantidad de Nb incorporada al gel de síntesis es inferior, aproximadamente la mitad, respecto al contenido de niobio en el resto de las series de síntesis estudiadas (Tabla 3.4).

3.2.3 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano

En la Figura 3.10 se representa la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores del tipo Mo-V-X-Nb (X= Te ó Sb). En la misma figura se han incluido como referencia las curvas de tendencia de los resultados obtenidos sobre los catalizadores sin Nb: catalizador **Te-1** (línea-punto en azul) y catalizador **Sb-3** (línea-línea en rojo).

De los materiales con Sb tan sólo el catalizador **Sb-Nb5** aparece en la Fig. 3.10, ya que es el único de los óxidos mixtos de MoV-Sb-Nb preparados, que ha mostrado una selectividad apreciable a ácido acrílico. De hecho, la incorporación de Nb al sistema Mo-V-Sb, ha conseguido mejorar la selectividad a ácido acrílico obtenida sobre el óxido mixto sin Nb (catalizador **Sb-3**).

En cambio, todos los catalizadores preparados del tipo Mo-V-Te-Nb son activos y selectivos para la formación de ácido acrílico a partir de propano. Sin embargo, se observan notables diferencias dependiendo del método y de la naturaleza de los reactivos empleados en la síntesis. Así, los catalizadores **Te-Nb2** (método hidrotermal con VOSO_4) y **Te-Nb3** (método co-precipitación con NH_4VO_3), ambos preparados con $\text{Te}(\text{OH})_6$, han sido los más selectivos a ácido acrílico, mostrando un comportamiento muy similar entre sí, y llegando casi a duplicar la selectividad obtenida sobre el catalizador sin Nb (catalizador **Te-1**). Mientras que el catalizador **Te-Nb1** (método hidrotermal con VOSO_4 y TeO_2), sólo

aumenta ligeramente la selectividad a ácido acrílico a altas conversiones de propano respecto al catalizador si niobio **Te-1** (también preparado con TeO_2), (Fig. 3.10).

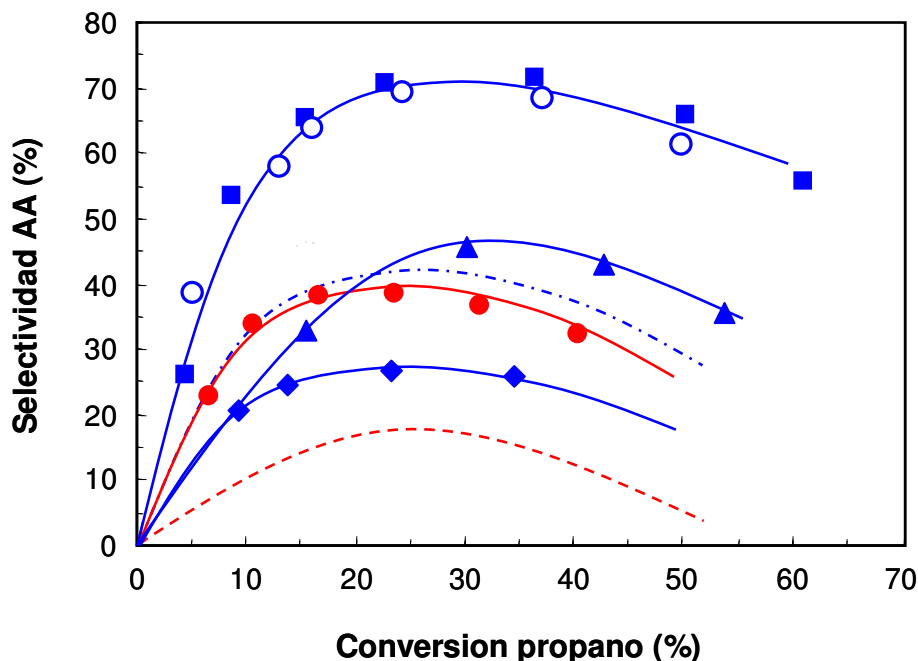


Figura 3.10 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano para la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-X-Nb activados a 600 °C/N₂ (X= Te (azul) ó Sb (rojo)): **Te-Nb1** (▲), **Te-Nb2** (■), **Te-Nb3** (○), **Te-Nb5** (◆) y **Sb-Nb4** (●). Se incluyen las líneas de tendencia de los resultados de los catalizadores sin Nb: **Te-1** (línea-punto) y **Sb-3** (línea-línea).

Por último, el catalizador **Te-Nb5** preparado por co-precipitación empleando VO_2 , en lugar de NH_4VO_3 (usado convencionalmente para este tipo de síntesis), presenta un comportamiento catalítico peor que el catalizador sin Nb (**Te-1**), con una menor selectividad a ácido acrílico y una menor actividad catalítica. En efecto, fue necesario emplear tiempos de contacto, W/F , más altos (en el rango de 1000-2000 $\text{g}_{\text{Cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$) para poder obtener conversiones de propano comparables con el resto de catalizadores, para los cuales se emplearon tiempos de contacto, W/F , en el rango de 200-500 $\text{g}_{\text{Cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$.

3.2.4 Discusión

De acuerdo con los resultados de DRX, es posible obtener materiales basados en óxidos mixtos Mo-V-Te-Nb con fase M1 mediante diferentes métodos de síntesis y/o variando la naturaleza de los reactivos, tras una activación de los materiales a 600 °C en atmósfera inerte. Para ello, aparentemente sólo es necesario que el precursor pseudo-amorfo presente la característica de exhibir dos bandas de difracción a $2\theta \sim 27^\circ$ y $2\theta < 10^\circ$ (Fig. 3.8). Sin embargo, la aparición de otras fases cristalinas no deseadas (M2 y $\text{Mo}_{5-x}(\text{V/Nb})_x\text{O}_{14}$, mayoritariamente) está más o menos favorecida dependiendo de las condiciones de síntesis.

En el caso de las síntesis del tipo Mo-V-Sb-Nb, la conclusión es muy distinta. Independientemente del método y/o los reactivos empleados, la misma activación a alta temperatura favorece la formación de estructuras cristalinas no deseadas, tipo fase M2 y $\text{Mo}_{5-x}(\text{V/Nb})_x\text{O}_{14}$, y la ausencia de fase M1. Esto supone que la incorporación de Nb tiene un comportamiento diferente cuando se realiza sobre el gel de síntesis con antimonio en lugar de telurio, pese a obtenerse sólidos pseudo-amorfos con DRX similares a los obtenidos con telurio. Por lo tanto, aunque partir de un precursor con un ordenamiento adecuado es aparentemente un requisito indispensable, no parece ser el único requisito necesario para la formación de la fase M1. En este sentido, parece lógico pensar que el estado de oxidación de Sb y Te, y la diferente capacidad que tiene cada uno para modificar su estado de oxidación (tanto durante la síntesis como durante el periodo de activación) sea un factor clave en la formación de la fase M1. Además, no es de extrañar que los estados de oxidación de los elementos implicados se vean afectados por la presencia de agentes reductores como son los iones oxalato (provenientes del oxalato amónico de Nb) o los iones amonio (provenientes de alguno de los reactivos).

La síntesis de un catalizador óxido Mo-V-Sb-Nb con presencia de fase M1 (catalizador **Sb-Nb4**), usando la misma relación molar Mo/V/Sb que en la síntesis

del catalizador sin niobio, **Sb-3**, tan sólo fue posible por el método de co-precipitación, empleando $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ y NH_4VO_3 (reactivos de Sb^{III} y V^{V} , respectivamente), y reduciendo el contenido de Nb respecto al empleado en la síntesis de catalizadores con telurio. Esto sugiere que la incorporación de niobio está menos favorecida en los materiales Mo-V-**Sb**. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que; optimizando ciertos parámetros de síntesis como la relación molar de los elementos en el gel, concentraciones, empleo de reactivos de diferente naturaleza, presencia de agentes oxidantes, entre otros; se puedan obtener catalizadores Mo-V-**Sb**-Nb con mayor contenido de Nb.

Por tanto, podemos concluir que las condiciones más adecuadas para la formación de fase M1 se han dado en las síntesis con Te, y especialmente en la preparación de los catalizadores **Te-Nb2** y **Te-Nb3** (Fig. 3.8, *d* y *f*). Ambas síntesis tienen en común el empleo de un reactivo de Te^{VI} el cual, de acuerdo con resultados de caracterización para sistemas similares, se transforma a Te^{IV} durante la etapa de activación del catalizador [136,258,259]. Esto lo confirmaría el hecho de que en el caso de materiales MoVTe, la síntesis se lleva a cabo con éxito empleando un reactivo de Te^{IV} . Hay que tener en cuenta que los iones oxalato presentes en la síntesis de los materiales MoVTeNb son capaces de reducir el Te^{VI} proporcionando el Te^{IV} necesario para la formación de la estructura M1.

En este sentido, se debe señalar que la incorporación de Nb (como oxalato amónico de niobio) en una síntesis donde se emplea reactivo de Te^{IV} , ha dirigido a la formación de un catalizador (**Te-Nb1**) que además de la fase M1 presenta otras fases cristalinas más reducidas (Fig. 3.8, *b*). Probablemente, esto es debido a que la ausencia de Te^{VI} favorece una mayor reducción de otras especies, principalmente Te^{IV} a Te^0 ($E_0 = +0.57$ eV) y/o Mo^{6+} a Mo^{V} ($E_0 = +0.43$ eV), en presencia de iones oxalato. Es importante indicar que, según un estudio de nuestro grupo recientemente publicado [260], la reducción excesiva de Te^{VI} ó Te^{IV} a telurio metálico (Te^0), por parte de un alto contenido de oxalato, provoca pérdidas

considerables de telurio en el sólido durante la etapa de activación térmica, lo que genera la formación de fases amorfas pobres en telurio.

Por otra parte, de todos los catalizadores MoVTeNb preparados, tan sólo el catalizador **Te-Nb5** (preparado por co-precipitación empleando VOSO_4) ha mostrado una selectividad menor que el catalizador MoVTe sin niobio (**Te-1**).

Esto podría deberse, probablemente, al mayor tiempo de contacto empleado para la oxidación de propano sobre este catalizador con respecto al resto, lo que favorecería la descomposición del ácido acrílico.

La caracterización de este material (**Te-Nb5**), por medio de microscopía electrónica de alta resolución y difracción de electrones de un área seleccionada (HRTEM/SAED), ha mostrado la presencia de bronce con tamaños de partícula nanométricos, correspondientes a la fase cristalina $M_{17}O_{47}$ ($M = \text{Mo, V, Te, Nb}$; parámetros de celda calculados: $\mathbf{a} = 2.16 \text{ nm}$, $\mathbf{b} = 1.96 \text{ nm}$, y $\mathbf{c} = 0.39 \text{ nm}$) y una estructura tipo bronce de tungsteno tetragonal (TTB; con parámetros de celda: $\mathbf{a} = \sqrt{2}a_{\text{TTB}}$, y $\mathbf{c} = c_{\text{TTB}}$), las cuales muestran estequiometrías $\text{Te}_{1.6}(\text{Mo}_{0.63}\text{Nb}_{0.28}\text{V}_{0.09})\text{O}_{47}$ y $\text{Te}_{0.6}(\text{Mo}_{0.68}\text{Nb}_{0.23}\text{V}_{0.09})_{11}\text{O}_{47}$, respectivamente [170].

Estas estructuras tipo TTB no se han observado en materiales MoVTeNb preparados por síntesis hidrotérmica (empleando VOSO_4) o por el método de co-precipitación (empleando NH_4VO_3). Estos bronce son inactivos para la oxidación de propano, y parecen específicos de los materiales MoVTeNb preparados por co-precipitación empleando VOSO_4 , lo que explicaría la baja actividad catalítica observada sobre el catalizador **Te-Nb5**.

Finalmente, podemos concluir que únicamente los catalizadores que presentan la fase M1 han resultado ser activos y selectivos durante la oxidación de propano a ácido acrílico, siendo aquellos donde además no se observa la presencia de otras fases (catalizadores **Te-Nb2** y **Te-Nb3**) los que han presentado una selectividad a ácido acrílico significativamente superior al resto.

3.3 Efecto de la incorporación de Nb y/o ácido oxálico en la síntesis hidrotermal de catalizadores Mo-V-Te

3.3.1 Consideraciones generales

De acuerdo con los resultados del apartado anterior, la presencia de niobio en los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-X (X= Te ó Sb) parece ser determinante a la hora de obtener alta selectividad a ácido acrílico durante la oxidación parcial de propano. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores [94,136,137,152,154,170,186,225,226,256,261].

Típicamente, la incorporación de niobio en este tipo de síntesis se lleva a cabo empleando oxalato amónico de niobio. Estudios previos han demostrado que la presencia de oxalato [97,154,262] o de otros agentes reductores en el gel de síntesis, tales como sulfato de hidracina, hidrato de hidracina, hidroxiacetona [94,97] o cloruro amónico [263], tienen una fuerte influencia sobre la distribución de fases cristalinas y el comportamiento catalítico, durante la oxidación parcial de propano, del catalizador final. Sin embargo, esta influencia únicamente es positiva cuando está presente la cantidad óptima de reductor en el gel de síntesis.

Por lo tanto, teniendo en cuenta todo lo anterior, parece interesante estudiar el efecto de la presencia de ácido oxálico (o lo que es lo mismo, de iones oxalato, $C_2O_4^{2-}$) en la síntesis de catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te con o sin la presencia de niobio. Para ello, y con el fin de poder determinar por separado la influencia de dos parámetros clave, el Nb y los iones oxalato, en la síntesis de estos materiales, se han preparado dos series de catalizadores (con o sin Nb en el gel de síntesis) por el método hidrotermal descrito previamente (apartado 2.1.1.1) variando la cantidad de ácido oxálico en el gel de síntesis. Los geles, se han obtenido a partir de soluciones acuosas de heptamolibdato amónico, ácido telúrico, sulfato de vanadilo, ácido nióbico y ácido oxálico, con una relación molar Mo/V/Te/Nb/ $C_2O_4^{2-}$ de 1/0.20/0.17/x/y (donde: x= 0 ò 0.17; y= 0 a 1). Los materiales obtenidos hidrotermalmente se activaron a 600 °C en flujo de N_2 durante

dos horas (apartado 2.1.3.2). Las características generales de los catalizadores, así como la nomenclatura empleada, se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Características generales de los catalizadores MoVTe con o sin Nb, preparados hidrotermalmente con diferentes contenidos de ácido oxálico.

Catalizador	Oxalato/Mo ^a	Composición química ^b	
		Precursor	Activado
Te-Ox0	0.00	Mo ₁ V _{0.15} Te _{0.16}	Mo ₁ V _{0.11} Te _{0.16}
Te-Ox2	0.20	Mo ₁ V _{0.09} Te _{0.15}	Mo ₁ V _{0.08} Te _{0.15}
Te-Ox4	0.42	Mo ₁ V _{0.12} Te _{0.19}	Mo ₁ V _{0.17} Te _{0.14}
Te-Ox6	0.59	Mo ₁ V _{0.15} Te _{0.19}	Mo ₁ V _{0.22} Te _{0.14}
Te-Ox10	1.00	Mo ₁ V _{0.13} Te _{0.22}	Mo ₁ V _{0.08} Te _{0.11}
TeNb-Ox0	0.00	Mo ₁ V _{0.08} Te _{0.23} Nb _{0.20}	Mo ₁ V _{0.07} Te _{0.17} Nb _{0.21}
TeNb-Ox1	0.10	Mo ₁ V _{0.20} Te _{0.19} Nb _{0.20}	Mo ₁ V _{0.19} Te _{0.16} Nb _{0.18}
TeNb-Ox2	0.20	Mo ₁ V _{0.22} Te _{0.19} Nb _{0.19}	Mo ₁ V _{0.23} Te _{0.16} Nb _{0.20}
TeNb-Ox4	0.42	Mo ₁ V _{0.27} Te _{0.22} Nb _{0.21}	Mo ₁ V _{0.24} Te _{0.14} Nb _{0.22}
TeNb-Ox6	0.59	Mo ₁ V _{0.27} Te _{0.22} Nb _{0.19}	Mo ₁ V _{0.21} Te _{0.10} Nb _{0.20}
TeNb-Ox8	0.77	Mo ₁ V _{0.22} Te _{0.22} Nb _{0.21}	Mo ₁ V _{0.17} Te _{0.05} Nb _{0.20}
TeNb-Ox10	1.00	Mo ₁ V _{0.22} Te _{0.21} Nb _{0.20}	Mo ₁ V _{0.16} Te _{0.03} Nb _{0.19}

^a) Relación molar en el gel de síntesis.

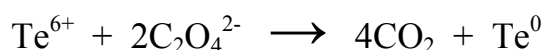
^b) Composición química determinada por ICP-AES del sólido obtenido tras la síntesis hidrotermal (Precursor), y después de tratarlo a 600 °C en N₂ (Activado).

3.3.2 Caracterización físico-química de los materiales

En la Tabla 3.5 se muestran los análisis químicos de todos los catalizadores antes (precursor) y después de ser activados, realizados mediante espectroscopía de emisión atómica (AES-ICP). La composición atómica media de los catalizadores sin activar no cambia de modo significativo con la cantidad de ácido

oxálico en el gel de síntesis, excepto en la muestra sin ácido oxálico, donde sí que es apreciable la presencia de un menor contenido de vanadio.

Por el contrario, entre las muestras activadas se aprecian diferencias importantes en la composición de modo que, al aumentar la concentración de iones oxalato en el gel de síntesis, disminuye el contenido de Te en el catalizador final. Esto se debe, probablemente, a la fusión de telurio metálico producido durante la etapa de activación térmica. En efecto, si tenemos en cuenta que el análisis termogravimétrico de los sólidos sin activar no muestra restos de depósitos de carbono, se puede decir que el Te^0 se forma durante la síntesis hidrotérmica por reducción de Te^{6+} con los aniones oxalato, según la reacción:



En la Figura 3.11 se muestra como varía la relación atómica Te/Mo en los catalizadores activados Mo-V-Te con o sin niobio, con la relación molar oxalato/Mo introducida en el gel de síntesis.

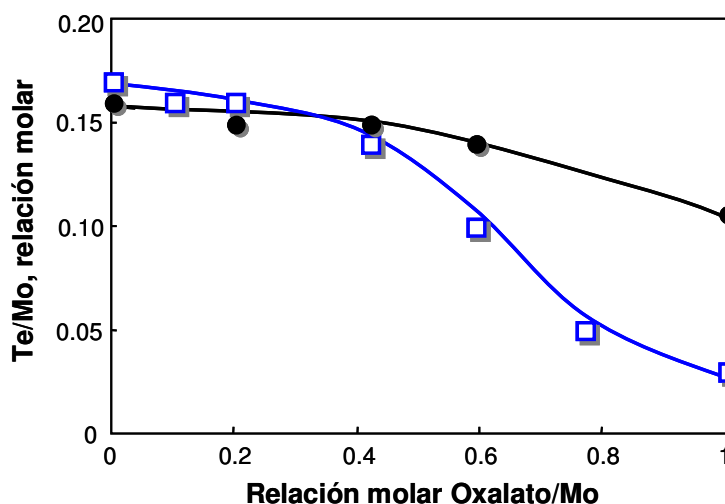


Figura 3.11 Variación del contenido de telurio en los catalizadores Mo-V-Te (●) y Mo-V-Te-Nb (□), activados a 600 °C/N₂, con la relación molar oxalato/Mo en el gel de síntesis hidrotérmica.

Se puede observar como en ambos casos el contenido de telurio en el catalizador disminuye al aumentar la relación molar oxalato/Mo empleada para la síntesis hidrotérmal, aunque esta disminución es más acusada para relaciones oxalato/Mo por encima de 0.4 molar, y en especial para los catalizadores preparados con niobio. Hay que recordar que en todas las síntesis se empleó la misma relación atómica Te/Mo= 0.17 en el gel hidrotérmal.

En la Figura 3.12 (izqda.) se muestran los difractogramas de DRX de los precursores Mo-V-Te (materiales sin activar) sin Nb. En ella se puede observar como en ausencia de oxalato (muestra **Te-Ox0**) se obtiene un precursor cristalino con reflexiones, principalmente, a $2\theta = 8.2, 16.4, 21.7, 22.6, 26.7, 28.0, 28.6$ y 29.8° (Fig. 3.12, a). Este difractograma es muy diferente de los obtenidos para los teluromolibdatos con y sin vanadio descritos anteriormente [264,265], y no se ha podido determinar su estructura todavía.

La introducción de ácido oxálico en el gel de síntesis lleva asociada la progresiva reducción de este precursor cristalino y la formación de una fase de baja cristalinidad (Fig. 3.12, izqda.) caracterizada por picos estrechos a $2\theta = 22.3, 27.6, 38.4, 40.5$ y 45.4° , una banda ancha a $2\theta = 27.1^\circ$, y una banda poco intensa a 2θ alrededor de 10° . Esta fase pseudo-amorfa es el precursor de la fase cristalina ortorrómbica M1, como ya se ha descrito previamente [148,152,196,266].

En los materiales Mo-V-Te preparados con Nb en el gel de síntesis, se observa un efecto similar que en el caso anterior cuando se incorporan cantidades crecientes de ácido oxálico (Fig. 3.12, dcha.). Así, en ausencia de oxalato (muestra **TeNb-Ox0**) también se obtiene la misma fase cristalina que en el material Mo-V-Te equivalente sin Nb (Fig. 3.12, *f* y *a*, respectivamente). Sin embargo, en los materiales preparados con Nb, es menor la cantidad de ácido oxálico necesaria para la formación del precursor pseudo-amorfo (Fig. 3.12, dcha.).

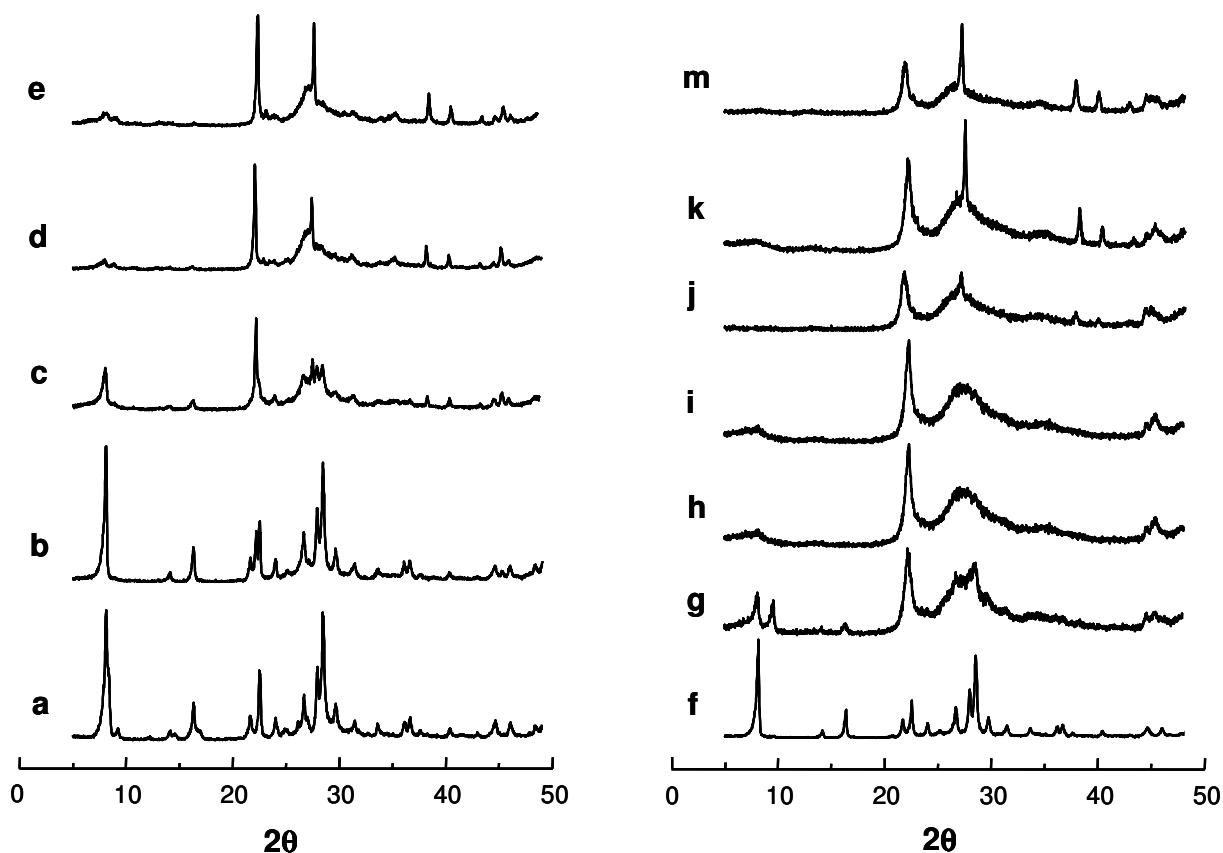


Figura 3.12 DRX de los óxidos mixtos de Mo-V-Te (izqda.) y Mo-V-Te-Nb (dcha.) **sin activar**, obtenidos hidrotermalmente con distintas relaciones oxalato/Mo en el gel de síntesis (ver Tabla 3.5): **Te-Ox0** (a), **Te-Ox2** (b), **Te-Ox4** (c), **Te-Ox6** (d), **Te-Ox10** (e), **TeNb-Ox0** (f), **TeNb-Ox1** (g), **TeNb-Ox2** (h), **TeNb-Ox4** (i), **TeNb-Ox6** (j), **TeNb-Ox8** (k), y **TeNb-Ox10** (m).

En la Figura 3.13 se exponen los difractogramas de DRX de los catalizadores activados térmicamente. En el caso de los catalizadores sin Nb (Fig. 3.13, izqda.) se observa claramente como la muestra sin oxalato (Fig. 3.13, diagrama **a**) presenta mayoritariamente la fase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ (JCPDS: 31-1437), con reflexiones a $2\theta = 21.7, 24.6, 26.2, 26.7, 30.5$ y 34.9° , además de otras fases minoritarias como $\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{14}$ (JCPDS: 31-1437 y 12-5179 9) con picos a $2\theta = 7.7, 8.6, 12.3, 16.4, 22.2, 23.4, 24.9$ y 31.5° , y la fase pseudo-ortorrómbica M2 ($\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$; $M = \text{Mo}, \text{V}$) [164,165,185].

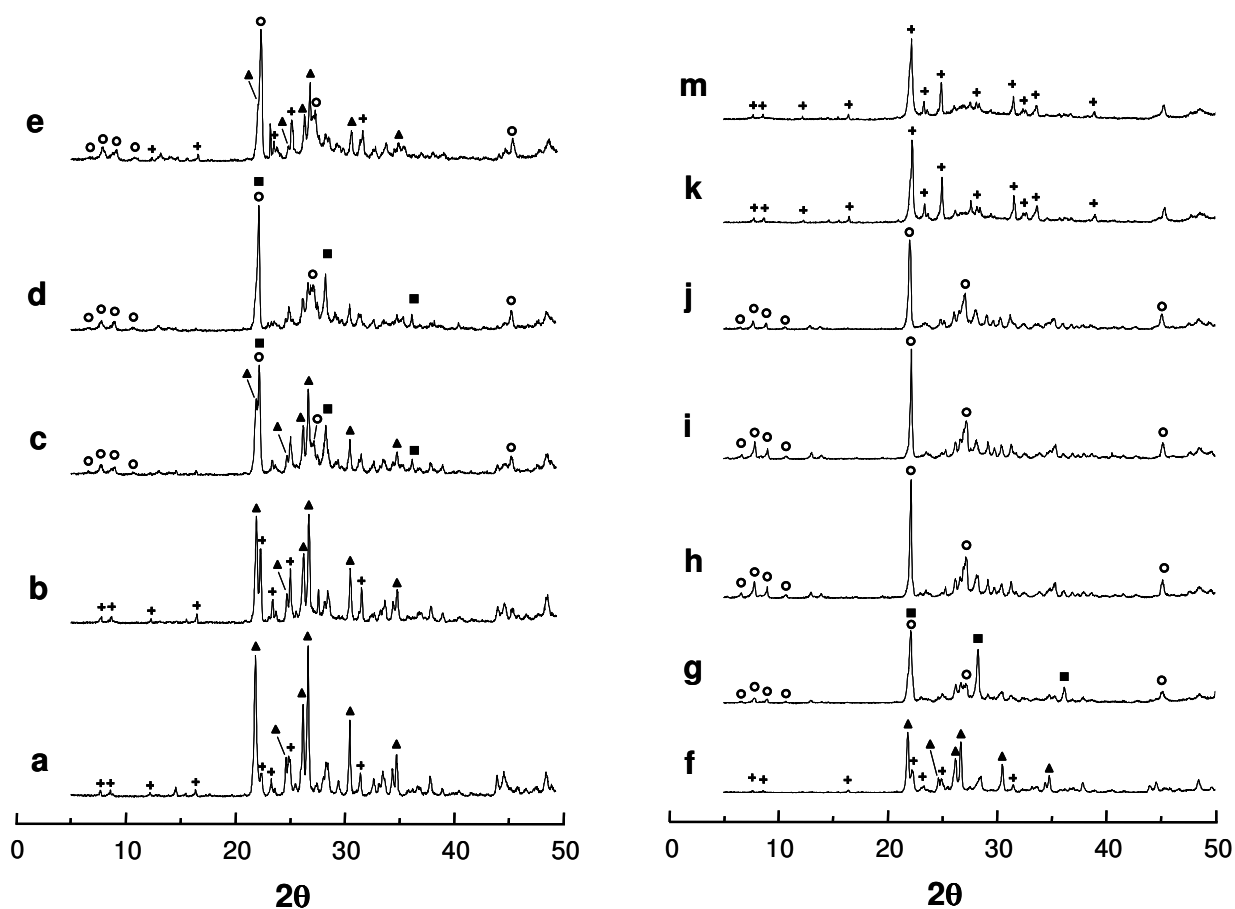


Figura 3.13 DRX de los sólidos Mo-V-Te (izqda.) y MoV-Te-Nb (dcha.) activados a 600 °C/N₂: **Te-Ox0** (a), **Te-Ox2** (b), **Te-Ox4** (c), **Te-Ox6** (d), **Te-Ox10** (e), **TeNb-Ox0** (f), **TeNb-Ox1** (g), **TeNb-Ox2** (h), **TeNb-Ox4** (i), **TeNb-Ox6** (j), **TeNb-Ox8** (k), y **TeNb-Ox10** (m). Símbolos: (▲) TeMo₅O₁₆; (+) (Mo_{0.93}V_{0.07})₅O₁₄; (○) fase M1 (Te₂M₂₀O₅₇); (■) fase M2 (Te_{0.33}MO_{3.33}). M= Mo, V, Nb.

Cuando aumenta la relación oxalato/Mo, disminuye la intensidad de las reflexiones correspondientes a TeMo₅O₁₆ y al mismo tiempo aparecen nuevas reflexiones a $2\theta = 6.6, 7.7, 8.9, 10.7, 22.1, 27.2, 29.2$ y 35.4° que corresponden a la presencia de la fase M1 (Te₂M₂₀O₅₇; M= Mo, V, Nb) [164,165]. La presencia de esta fase es máxima para la relación molar oxalato/Mo= 0.6 (catalizador **TeNb-Ox6**; Fig. 3.13, diagrama *j*). Sin embargo, para mayores cantidades de oxalato en el gel de síntesis, se observa la desaparición de las fases M1 y M2 y la presencia mayoritaria de óxidos mixtos con estructura tipo TeM₅O₁₆ y M₅O₁₄ (M= Mo, V, Nb) (catalizador **TeNb-Ox10**; Fig. 3.13, diagrama *m*). Al mismo tiempo se observa

una excesiva formación de agujas de telurio metálico (p.f.= 450 °C) en la salida del reactor donde se ha realizado la activación térmica a 600 °C.

Aunque Ueda y col. [252] han descrito que es posible obtener la fase M1 por síntesis hidrotermal con Mo y V, sin la presencia de telurio; aparentemente, el Te^{IV} situado en el interior de los canales hexagonales juega un importante papel en la estabilización de esta fase M1 [136,148,258,259], quizás aumentando también su velocidad de cristalización.

Para los catalizadores activados que contienen Nb se observa un comportamiento similar a los materiales MoVTe sin Nb. Sin embargo, en este caso, la fase con estructura tipo M1 aparece en mayor proporción y a contenidos más bajos de oxalato en el gel de síntesis (Fig. 3.13, dcha.). Pero, del mismo modo que en la serie sin Nb, relaciones molares oxalato/Mo mayores de 0.6 favorecen la desaparición de la fase M1 durante la etapa de activación térmica (muestras **TeNb-Ox8** y **TeNb-Ox10**; Fig. 3.13, diagramas *k* y *m*).

La forma y el tamaño de los cristales que componen los catalizadores activados se ha estudiado por microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que mediante un analizador por dispersión de energía de rayos-X (EDAX o EDS), acoplado al SEM (SEM-EDS) se ha determinado también la composición química local y global de los materiales (Figura 3.14 y Tabla 3.6). Las imágenes de SEM muestran diferencias significativas entre los catalizadores Mo-V-Te y Mo-V-Te-Nb preparados en presencia o ausencia de iones oxalato en el gel de síntesis. En el caso del catalizador sin Nb y sin oxalato (Fig. 3.14, a) se observa la presencia de cristales de forma alargada, con una longitud media entre 1 y 5 μm, que presentan estrías en la dirección del eje de crecimiento del cristal [001]. Según los resultados de DRX, estos cristales deben corresponder a estructuras tipo (Mo_{0.93}V_{0.07})₅O₁₄ (tetragonal) y/o TeMo₅O₁₆ (monoclínica) aunque de composiciones químicas muy diferentes. En efecto, los resultados de EDS (Tabla 3.6) muestran que todos los cristales contienen Mo, V y Te, pero presentan diferencias en el contenido de

vanadio. Así, se observan cristales con un contenido de vanadio bajo (V/Mo entre 0.03-0.07), intermedio (V/Mo de 0.14-0.30) y alto (V/Mo de 0.56-0.60).

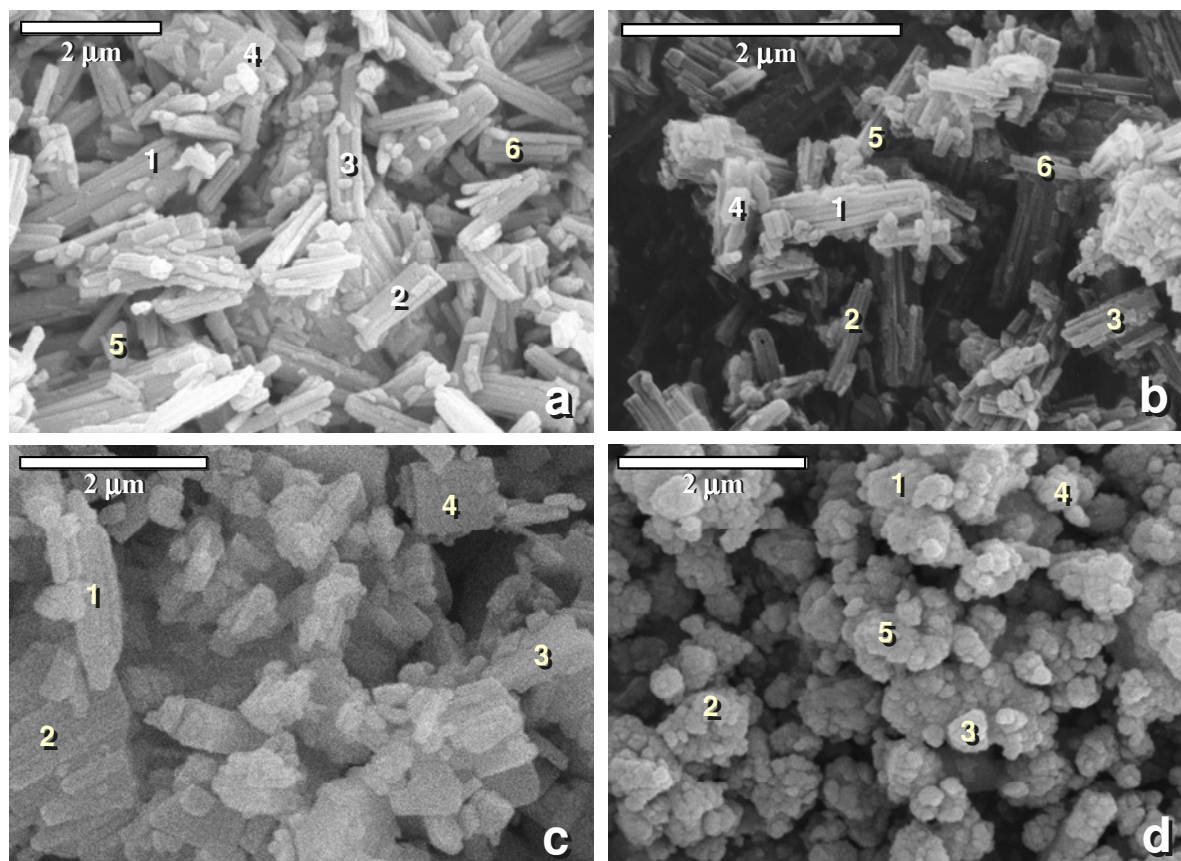


Figura 3.14 Imágenes SEM de los catalizadores activados de Mo-V-Te (a, b) y Mo-V-Te-Nb (c, d), preparados sin oxalato (a, c) o con oxalato (b, d) en el gel de síntesis: **Te-Ox0** (a), **Te-Ox6** (b), **TeNb-Ox0** (c), y **TeNb-Ox6**. Los números corresponden a localizaciones de análisis por EDS (ver Tabla 3.6).

Cuando el catalizador del tipo Mo-V-Te se prepara con ácido oxálico en el gel de síntesis (Fig. 3.14, b) se mantiene el aspecto y la forma de los cristales del material activado, pero su longitud media disminuye (1-2 μm). Sin embargo, según los resultados de DRX la estructura cristalina se corresponde con una fase tipo M1 (Fig. 3.13, diagrama *d*), la cual no se observa para el catalizador MoVTe preparado sin oxalato. En general, la morfología que se observa en las micrografías *a* y *b* (Fig. 3.14) es típica de óxidos de molibdeno laminares con una distancia interlaminar de

aproximadamente 4 Å (DRX con 2θ alrededor de 22.2°) (ver apartado. 1.8.2). En este sentido, la morfología de estos cristales es similar a las observadas por Ueda y Oshihara [148] para la estructura tipo $\text{Mo}_6\text{V}_2\text{Me}_1\text{O}_x$ (Me= Te, Sb ó Al), y por Graselli y col. [171,172] para una fase M1 con estequiometría $\text{Mo}_{7.8}\text{V}_{1.2}\text{Te}_{0.937}\text{NbO}_{28.9}$ (ambas con DRX diferentes), aunque en nuestro caso la longitud media de los cristales es unas 10 veces más pequeña.

Tabla 3.6 Análisis EDS de catalizadores Mo-V-Te y Mo-V-Te-Nb preparados en presencia o ausencia de ácido oxálico.

Catalizador	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Mo}$ ^a	Análisis EDS		
		Global	Loc. ^b	Composicion
Te-Ox0	0.00	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.11}\text{Te}_{0.16}$	1, 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.03-0.07}\text{Te}_{0.05-0.18}$
			2, 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.56-0.60}\text{Te}_{0.11-0.21}$
			5, 6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.14-0.31}\text{Te}_{0.18-0.20}$
Te-Ox6	0.59	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Te}_{0.12}$	1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.07}\text{Te}_{0.19}$
			2-6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.27-0.29}\text{Te}_{0.06-0.10}$
TeNb-Ox0	0.00	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.08}\text{Te}_{0.21}\text{Nb}_{0.06}$	1-4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.02-0.07}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.03-0.05}$
TeNb-Ox6	0.59	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.23}\text{Te}_{0.11}\text{Nb}_{0.22}$	1-5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21-0.22}\text{Te}_{0.10-0.13}\text{Nb}_{0.22-0.24}$

^{a)} Relación molar en el gel de síntesis.

^{b)} Localización en la imagen de SEM correspondiente (ver Fig. 3.14).

En el caso de los catalizadores MoVTeNb, la incorporación de Nb en la estructura del catalizador reduce drásticamente el tamaño de cristal, especialmente en el material preparado en presencia de ácido oxálico (Fig. 3.14, d). En la micrografía del catalizador MoVTeNb preparado en ausencia de oxalato (Fig. 3.14, c) se observa la presencia de cristales con una morfología más irregular y tamaños más pequeños (0.5-2 μm de longitud) que en el caso del catalizador sin Nb (Te-

Ox0), aunque según los resultados de DRX ambos sólidos se corresponden con las mismas estructuras cristalinas (Fig. 3.13, diagramas *a* y *f*).

En la micrografía del catalizador preparado con Nb y en presencia de ácido oxálico (Fig. 3.14, d) se observan cristales mucho más pequeños (0.1-0.2 μm) aglomerados en forma de racimo, que según los resultados de DRX corresponden a una estructura cristalina tipo fase M1. En este sentido, se ha propuesto que tanto los iones oxalato como el Nb^{V} retardan el crecimiento cristalino durante la síntesis hidrotermal [152,226,256]. Este hecho podría explicar el aumento de la superficie específica que tiene lugar para los catalizadores preparados con Nb en presencia de ácido oxálico (catalizadores **TeNb-Ox1** a **TeNb-Ox10**, con áreas BET de 9-15 m^2g^{-1}) respecto al catalizador preparado en ausencia de oxalato en el gel de síntesis (catalizador **TeNb-Ox0**, con un área BET de 2.7 m^2g^{-1}), y justifica el cambio de morfología de los cristales manteniendo la estructura cristalina de fase M1.

La composición química total obtenida por EDS a partir de las imágenes de los materiales activados que se muestran en la Figura 3.14 concuerda relativamente bien con la composición global de los mismos materiales determinada por ICP-AES. Por lo tanto, se puede considerar que las imágenes de SEM expuestas son suficientemente representativas de la totalidad de cada uno de los materiales analizados. Por otro lado, el análisis EDS puntual de distintos cristales confirma la homogeneidad de los materiales, salvo en el caso del catalizador preparado sin Nb y en ausencia de ácido oxálico, donde los cristales presentan una composición muy heterogénea, a pesar de mostrar una apariencia muy similar (Tabla 3.6).

Se han estudiado los estados de oxidación de los elementos en la superficie de los catalizadores empleando espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). Los resultados (Tabla 3.7) muestran notables diferencias entre los catalizadores preparados en presencia o ausencia de iones oxalato en el gel de síntesis. Así, en los catalizadores preparados con ácido oxálico, los espectros de Mo 3d se ajustan en todos los casos a la presencia de dos componentes, con energías de enlace a

231.7 y 232.7 eV, asociadas a Mo^{V} y Mo^{VI} , respectivamente [226,267]. Además, no se observan diferencias significativas en las relaciones atómicas $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ entre los catalizadores con (**TeNb-Ox6**) o sin Nb (**Te-Ox6**) preparados a partir de geles con oxalato.

Tabla 3.7 Análisis XPS de los catalizadores MoVTeO con o sin Nb, preparados hidrotérmicamente con o sin ácido oxálico, y activados a 600 °C.

Catalizador	Análisis XPS	Estados de oxidación en la superficie		
		$\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$	$\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$	$\text{Te}^{\text{VI}}/\text{Te}^{\text{IV}}$
Te-Ox0	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Te}_{0.16}$	0.58/0.38 ^(a)	0.17/0.83	0.15/0.84
Te-Ox6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.15}\text{Te}_{0.06}$	0.64/0.36	0.21/0.79	0.00/1.00
TeNb-Ox0	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.11}\text{Te}_{0.26}\text{Nb}_{0.05}$	0.47/0.45 ^(b)	0.16/0.74 ^(c)	0.06/0.94
TeNb-Ox6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.18}\text{Te}_{0.21}\text{Nb}_{0.21}$	0.57/0.43	0.16/0.84	0.00/1.00

^{a)} Se observan especies $\text{Mo}^{\text{n+}}$ con estado de oxidación menor de 5+ (relación molar $\text{Mo}^{\text{n+}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ de 0.04/0.38). ^{b)} Se observan especies $\text{Mo}^{\text{n+}}$ con estado de oxidación menor de 5+ (relación molar $\text{Mo}^{\text{n+}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ de 0.08/0.45). ^{c)} Se observan especies V^{III} (relación molar $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{IV}}$ de 0.10/0.74).

Por el contrario, catalizadores preparados sin oxalato (**Te-Ox0** y **TeNb-Ox0**) muestran menor proporción de especies Mo^{VI} y además se detecta una nueva componente a energía de enlace más baja (230.7 eV), que corresponde a especies Mo con estado de oxidación menor que 5+ ($\text{Mo}^{\text{n+}}$, $n < 5$).

Debemos señalar que las relaciones atómicas $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ en estos catalizadores son menores que las descritas por Millet y col. para las fases tipo $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ y $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ ($M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) [120]. Sin embargo, esto se debe probablemente al diferente tratamiento térmico de activación al que se han sometido los catalizadores por estos autores (tratamiento con aire a 250 °C previo al tratamiento a 600 °C en atmósfera inerte).

Los espectros del nivel interno $2p_{3/2}$ del vanadio para estos materiales se ajustan principalmente para dos componentes a 516.2 y 517.3 eV, las cuales están

asociadas a especies V^{IV} y V^V , respectivamente [268]. La relación atómica V^V/V^{IV} es muy similar en todos los catalizadores (Tabla 3.7), excepto una componente adicional a energía de enlace más baja (515.3 eV) encontrada para el catalizador **TeNb-Ox0**, que indica la presencia de V^{III} .

Las mayores diferencias de composición superficial entre los catalizadores preparados con o sin ácido oxálico, corresponden al espectro del nivel interno $3d_{5/2}$ del Te. En el primer caso, los catalizadores **Te-Ox6** y **TeNb-Ox6** (Tabla 3.7) presentan un espectro de Te $3d_{5/2}$ que se ajusta a una sola componente a 576.2 eV, la cual está relacionada con la presencia de cationes Te^{IV} [268]. Sin embargo, en los catalizadores preparados en ausencia de oxalato, aparece una nueva componente a 577.1 eV debido a la presencia de especies Te^{VI} . Como ya se ha comentado antes, la presencia de ácido oxálico en el gel de síntesis permite la reducción de especies Te^{VI} (provenientes del ácido telúrico) [226,256,258,259]. La presencia de Te^{VI} en los catalizadores preparados sin ácido oxálico (**Te-Ox0** y **TeNb-Ox0**) favorece la estabilización de especies V^{III} y Mo^{IV} (Tabla 3.7), de acuerdo con resultados publicados [258].

3.3.3 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano

En las Figuras 3.15 (a) y 3.15 (b) se representa la variación de la conversión de propano y de la selectividad a ácido acrílico, respectivamente, durante la oxidación de propano (condiciones en el pie de Figura) sobre los catalizadores MoVTe con y sin Nb, en función de la relación molar oxalato/Mo introducida en el gel de síntesis empleado para preparar el catalizador. Los catalizadores preparados sin ácido oxálico son prácticamente inactivos para la oxidación de propano (Fig. 3.15, a), independientemente de la presencia o ausencia de niobio. Por otro lado, la presencia de ácido oxálico en el gel de síntesis dirige a la formación de catalizadores capaces de activar el propano, aumentando la actividad según aumenta la relación molar oxalato/Mo, siendo los catalizadores más activos

aquellos preparados con una relación molar entre 0.40 y 0.60. Sin embargo, una relación oxalato/Mo mayor supone la pérdida de actividad del catalizador. Esta tendencia es igual en los catalizadores preparados con o sin Nb, aunque la presencia de Nb supone la obtención de catalizadores con una mayor actividad catalítica.

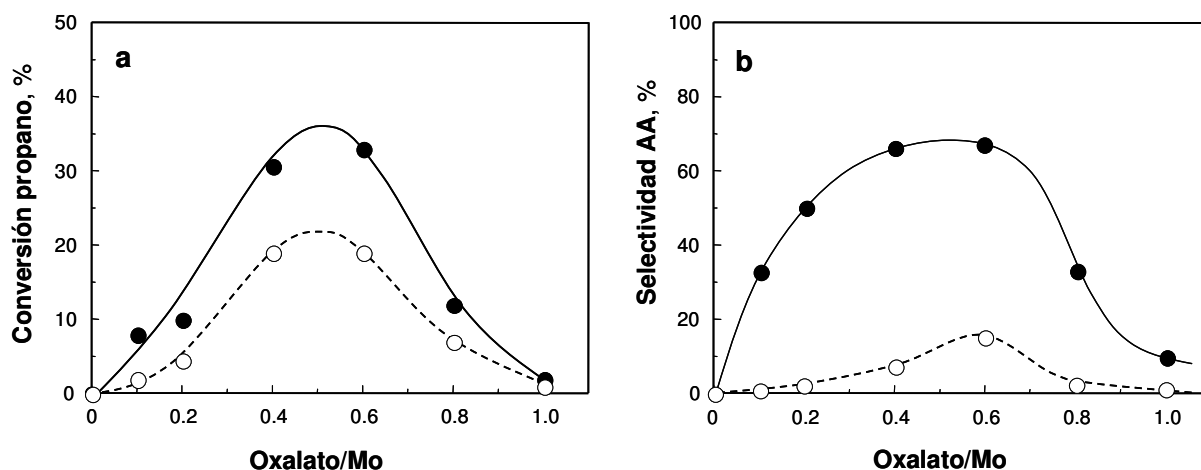


Figura 3.15 Variación de la conversión de propano (a) y de la selectividad a ácido acrílico (AA) (b) con la relación molar oxalato/Mo empleada en el gel de síntesis del catalizador. Ambas obtenidas durante la oxidación de propano sobre los catalizadores activados resultantes: Mo-V-Te (○) y Mo-V-Te-Nb (●). Condiciones de reacción: tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{cat} h (mol_{C₃H₈})⁻¹; T^a= 380 °C; relación molar C₃H₈/O₂/He/H₂O de 4/8/58/30.

Por otro lado, tanto la presencia de ácido oxálico como de Nb en el gel, tienen una fuerte influencia en la selectividad a ácido acrílico obtenida sobre los materiales activados (Fig. 3.15, b), mostrando la misma tendencia que la observada para la actividad. Así, los catalizadores más selectivos durante la oxidación de propano a ácido acrílico se han obtenido con niobio y usando una relación molar oxalato/Mo en el gel de síntesis comprendida entre 0.4 y 0.6, alcanzando selectividades a ácido acrílico del 70 % y. En los catalizadores preparados sin niobio las selectividades a ácido acrílico fueron inferiores al 20 %.

3.3.4 Discusión

Los difractogramas de rayos-X no muestran cambios estructurales importantes entre los materiales sin activar que se obtienen a partir de un gel de síntesis con o sin Nb. Por el contrario, la incorporación de pequeñas cantidades de ácido oxálico en geles con o sin Nb, sí genera cambios, permitiendo la formación de una fase pseudo-amorfa durante la síntesis hidrotermal, precursora de la fase M1 que se observa en los catalizadores finales (térmicamente activados) mayoritaria para una relación oxalato/Mo entre 0.4 y 0.6; mientras que la fase con estructura monoclinica tipo $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ es mayoritaria en los catalizadores, con o sin Nb, preparados sin ácido oxálico.

Por otro lado, los resultados de caracterización indican que la incorporación de ácido oxálico en el gel de síntesis favorece una mayor reducción de Te^{VI} a Te^{IV} , pero también a Te^0 , lo que se deduce por la pérdida de Te por fusión durante la activación térmica (Fig. 3.11). Esta pérdida está más favorecida para altos contenidos de ácido oxálico (oxalato/Mo > 0.40) en el gel de síntesis y sobretodo en los catalizadores con Nb. Una pequeña pérdida de Te parece optimizar la formación de fase M1 favoreciendo la obtención de catalizadores con mejor comportamiento catalítico, mientras que pérdidas mayores dirigen a la formación de las fases $\text{TeMo}_{5-x}(\text{V/Nb})_x\text{O}_{16}$ y $\text{Mo}_{5-x}(\text{V/Nb})_x\text{O}_{14}$ y consecuentemente a la pérdida de las propiedades catalíticas durante la oxidación de propano a ácido acrílico.

Por lo tanto, queda claro que la presencia de aniones oxalato influye en el estado de oxidación del Te durante la síntesis hidrotermal, pero también en el contenido de Te y en la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el catalizador después de la activación térmica. Se ha observado que, mediante un método hidrotermal y sin emplear Nb, se puede obtener la fase tipo $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ ($M = \text{Mo}, \text{V}$) si existe una cantidad adecuada de iones Te^{IV} en el gel de síntesis [148,258,259,269]. Por lo tanto, es lógico pensar que el reactivo de Te empleado sea un factor clave en la síntesis de fase $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ [259]. En este sentido, si se

emplea un reactivo con Te^{VI} , podemos concluir que la presencia de un agente reductor como son los aniones oxalato favorece la formación de Te^{IV} , convirtiéndose en un factor clave para la síntesis de fase $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ con y sin Nb ($M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$).

En paralelo a los resultados de caracterización, se ha observado que el funcionamiento catalítico de estos materiales durante la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico, está estrechamente relacionado con la presencia de fase M1, $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$. En este sentido, se ha observado que los catalizadores que contienen Nb tienen una proporción mayor de fase M1 mostrando una actividad catalítica más alta respecto a los correspondientes catalizadores sin Nb. A su vez, los más activos y los que más cantidad de fase M1 presentan en ambos casos (Mo-V-Te y Mo-V-Te-Nb), son los catalizadores obtenidos con una relación molar oxalato/Mo entre 0.4 y 0.6. A este respecto, se ha descrito que en la estructura M1 conteniendo Te, aproximadamente el 20 % de los átomos de Mo están reducidos a Mo^{V} [256,259], mientras que el Te y el V son mayoritariamente 4+. Si se tiene en cuenta el estado de oxidación de los metales en los reactivos de partida (Te^{VI} , V^{IV} y Mo^{VI}) y sus cantidades relativas, se necesitan 0.5-0.6 electrones por átomo de Mo para llevar a cabo la reducción total a Te^{IV} y parcial a Mo^{V} (20 %) durante la síntesis. Como cada molécula de ácido oxálico cede $2 e^-$, se necesita una relación estequiométrica oxalato/Mo de 0.25-0.3. Sin embargo, la relación experimental óptima, aunque próxima, es superior a la teórica. Este exceso de oxalato se justifica porque parte del Te también se reduce a Te metálico y además, parte del oxalato puede descomponerse en las condiciones hidrotermales de síntesis.

La selectividad a ácido acrílico durante la oxidación de propano sobre los catalizadores MoVTeO depende fuertemente tanto de la cantidad de ácido oxálico como de la presencia/ausencia de Nb en el gel de síntesis. Así, los catalizadores conteniendo Nb y con una relación molar oxalato/Mo de 0.4-0.6 fueron los más

efectivos, mientras los preparados sin Nb mostraron selectividades a ácido acrílico menores del 20 %.

Estos resultados confirman resultados anteriores sobre el efecto positivo del Nb en este tipo de catalizadores con Te [97,149,154,197,226,256]. Ueda y col. propusieron que la presencia de Nb suprime la oxidación posterior del ácido acrílico, mientras Millet y col. [149] observaron que la incorporación de Nb disminuye el número de centros ácidos Brønsted y Lewis, los cuales están relacionados con la formación de óxidos de carbono por reacciones paralelas y consecutivas [149,197].

En cuanto al efecto del ácido oxálico, ya se ha comentado antes que la presencia de aniones oxalato permite la reducción de Te^{VI} a Te^{IV} durante la síntesis hidrotermal, lo que favorece la formación de la fase tipo $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$. Y que también reducen el exceso de Te^{IV} a Te^0 , el cual será eliminado por sublimación durante la etapa de activación térmica. De este modo, el agente reductor controla la concentración de cationes Te^{IV} en el gel hidrotermal, lo que es imperativo para conseguir una composición óptima de la fase M1. En este sentido, se ha descrito recientemente que la composición química de la fase M1 puede cambiar con las condiciones de síntesis y el procedimiento de preparación empleado, siendo ésta determinante para conseguir un buen comportamiento catalítico [170]. Así, se observó que los catalizadores más efectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico presentaban una estructura tipo M1 con una estequiometría $\text{Te}_{0.32}(\text{Mo}_{0.79}\text{Nb}_{0.11}\text{V}_{0.10})_5\text{O}_{14+x}$; mientras que los catalizadores que presentaban una composición $\text{Te}_{0.60}(\text{Mo}_{0.72}\text{Nb}_{0.14}\text{V}_{0.13})_5\text{O}_{14+x}$ de la fase M1, eran los menos activos y selectivos. El resto de los catalizadores estudiados presentaban relaciones atómicas Te/M intermedias (donde $M = \text{Mo} + \text{V} + \text{Nb}$) con comportamientos catalíticos intermedios.

Esto efecto negativo del exceso de Te, parece estar relacionado con el llenado de los canales de la estructura M1 (ver apdo 1.8.2). Así, relaciones molares Te/M de 0.1 (donde $M = \text{Mo} + \text{V} + \text{Nb}$) suponen la ocupación total de los canales

hexagonales de la estructura por los átomos de Te, permaneciendo vacíos los canales heptagonales, mientras que relaciones Te/M mayores implican la localización de los átomos de Te extra en el interior de los canales heptagonales. Ambos casos parecen influir de forma negativa en el funcionamiento catalítico de esta fase cristalina. Sin embargo, una excesiva pérdida de Te por sublimación (como se observa en las muestras preparadas con relaciones molares oxalato/Mo altas) disminuye la estabilidad de la fase $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$, favoreciendo la formación de fases cristalinas menos efectivas.

3.4 Conclusiones

La preparación de materiales basados en óxidos terciarios de Mo-V-X (X= Bi, Sn, Sb ó Te) con estructura tipo fase M1 no es una tarea fácil. La síntesis de estos materiales depende fuertemente del tercer elemento, distinto a Mo y V, que se incorpora, así como de la naturaleza química del reactivo empleado para su incorporación en el gel de síntesis, entre otros factores. En función de ambos parámetros se obtienen materiales compuestos por diferentes fases cristalinas. Además, la morfología y tamaño de los cristales de algunas fases, en especial la fase M1, también puede verse fuertemente afectada por dichos parámetros.

En el presente estudio se han logrado obtener estructuras tipo M1 con Sn, Sb y Te, aunque tan sólo los materiales con Sb y Te fueron capaces de cristalizar formando superestructuras que permanecieron estables tras la activación térmica a 600 °C/N₂, transformándose en catalizadores activos y selectivos para la oxidación de propano a ácido acrílico.

A pesar de los numerosos intentos, no se consiguió incorporar el Bi en una estructura de fase M1, aunque en la bibliografía se ha descrito que es posible la obtención de óxidos ternarios Mo-V-Bi con dicha estructura [227] empleando como reactivo $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ y mediante el mismo procedimiento de síntesis que aquí se ha seguido. Esto pone de manifiesto la falta de reproducibilidad entre distintos

laboratorios en cuanto a las síntesis de este tipo de materiales, como ya se comentó en la introducción.

La presencia o ausencia de Nb, el tipo de sistema catalítico ($X = \text{Te}$ ó Sb), y la naturaleza de los reactivos empleados en la síntesis de catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-X ($X = \text{Te}$ o Sb), son parámetros interrelacionados entre sí, que influyen fuertemente y de modo diferente, en función del método de síntesis empleado, sobre la distribución de fases cristalinas y el comportamiento catalítico, durante la oxidación de propano a ácido acrílico, del catalizador final.

En este sentido, se han conseguido preparar catalizadores Mo-V-Te-Nb con presencia de fase M1 tanto por síntesis hidrotermal como por co-precipitación, empleando diferentes reactivos de síntesis. Sin embargo, en la síntesis de materiales Mo-V-Sb-Nb tan sólo ha sido posible obtener fase M1 por el método de co-precipitación y disminuyendo la cantidad de niobio incorporada en el gel.

En general, la presencia de niobio en catalizadores Mo-V-X-Nb ($X = \text{Te}$ o Sb) con estructura tipo M1 mejora la selectividad a ácido acrílico y/o disminuye la descomposición del mismo a altas conversiones de propano. Sin embargo, los catalizadores Mo-V-Te-Nb compuestos únicamente por fase M1, presentan una selectividad a ácido acrílico muy superior a los catalizadores que muestran además otras fases cristalinas en su composición.

Por otro lado, se ha demostrado que la preparación por síntesis hidrotermal de catalizadores del tipo Mo-V-Te-Nb que muestren altos rendimientos en la oxidación de propano a ácido acrílico, requiere un estricto control de la concentración de oxalato en el gel de síntesis empleado para su preparación.

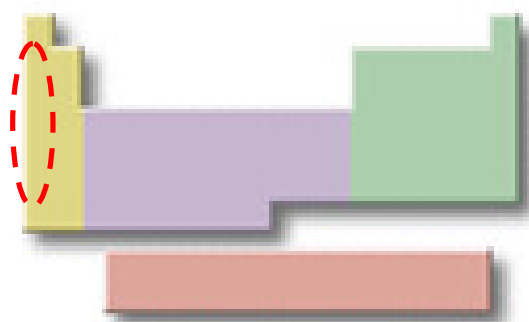
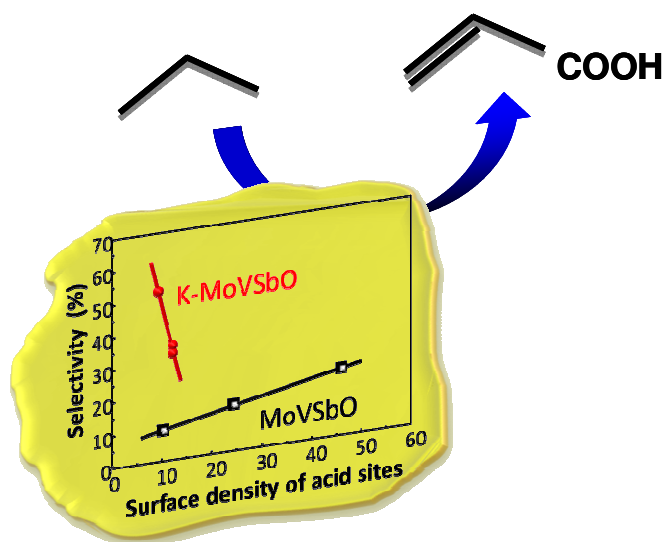
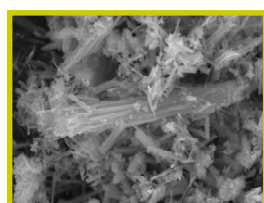
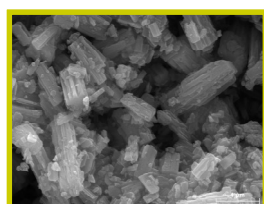
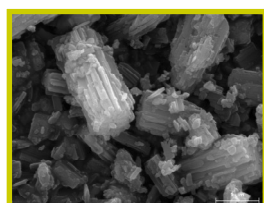
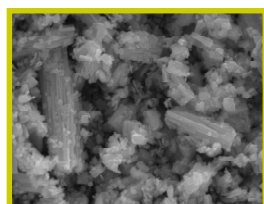
La reducción de Te^{VI} a Te^{IV} (por aniones oxalato) es un requisito indispensable para la formación de la fase ortorrómbica M1 ($\text{Te}_2M_{20}\text{O}_{57}$; $M = \text{Mo}, \text{V}$ y Nb), activa y selectiva en la oxidación de propano a ácido acrílico.

La pérdida de telurio metálico por fusión (p.f. $\text{Te}^0 = 450\text{ °C}$) durante la etapa de activación térmica a 600 °C influye sobre las propiedades catalíticas, para la oxidación parcial de propano, del catalizador final.

La composición óptima de telurio en la fase M1 para los catalizadores Mo-V-Te con y sin Nb, se consigue para una relación molar oxalato/Mo dentro del rango 0,4-0,6. Un exceso de oxalato en el gel de síntesis dirige a una pérdida excesiva de Te que reduce la formación de fase M1.

Por último, la presencia niobio y especialmente de iones oxalato en el gel de síntesis, disminuye el tamaño de partícula de la fase M1, aumentando el área superficial del catalizador y con ello su actividad catalítica.

El catalizador Mo-V-Te-Nb preparado con una relación molar oxalato/Mo de 0,6 es el que mejores rendimientos ha mostrado durante la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.



4. ÓXIDOS MIXTOS Mo-V-Sb PROMOVIDOS CON METALES ALCALINOS

Teniendo en cuenta los resultados del capítulo anterior, la incorporación de niobio en óxidos mixtos Mo-V-Sb preparados por el método hidrotermal, para obtener una estructura tipo M1, no parece un procedimiento muy efectivo, y aun cuando se consigue, en general, el comportamiento catalítico de los materiales MoVSbNbO sigue siendo menos efectivos que el de los catalizadores con telurio, MoVTeNbO, de acuerdo con resultados previamente descritos [149,154].

Por otra parte, se ha observado que la incorporación de potasio a catalizadores del tipo Mo-V-Sb, mejora la selectividad a ácido acrílico de estos materiales para la oxidación parcial de propano [150,151,270]. Se ha sugerido que este efecto podría deberse a la disminución de centros ácidos (Brønsted y/o Lewis) en la superficie del catalizador [197], de la misma forma que se ha propuesto para el efecto promotor del niobio en catalizadores MoVTe(Sb)O [149,197]. Por tanto, se podría pensar que el empleo de otros metales alcalinos, con propiedades similares al potasio, podría ejercer un efecto promotor en la misma dirección sobre los materiales MoVSbO.

En general, se ha observado que la presencia de los metales alcalinos en la superficie de catalizadores basados en óxido de vanadio o molibdeno tiene una influencia importante en el comportamiento catalítico de los mismos para las reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos, tales como la oxidación de propileno a acroleína [203,205] o la deshidrogenación oxidativa de propano [271,272].

Para la oxidación de propeno a acroleína, Martin y col. [273] observaron que la incorporación de cationes Na^+ ó K^+ sobre la superficie de un catalizador de MoO_3 soportado disminuía la actividad del catalizador, pero además provocaba la desaparición de centros Brønsted $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-OH}$ responsables de la formación de acetona a partir de propileno; y la aparición de especies $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{=O}$ responsables de la oxidación alílica de la olefina para formar acroleína [274], aumentando así la selectividad a acroleína. Por su parte, Akimoto y Echigova [275] propusieron la existencia de otros dos efectos derivados de la adición de cationes de metales

alcalinos sobre un catalizador de óxido de molibdeno soportado. Uno de estos efectos estaría relacionado con la influencia de la electronegatividad del catión alcalino sobre la reactividad de los dobles enlaces $\text{Mo}^{\text{VI}}=\text{O}$ terminales de la superficie del catalizador involucrados en la oxidación alílica de la olefina. En este sentido, observaron que la reactividad del oxígeno del doble enlace aumenta según disminuye la electronegatividad del ión de Mo, la cual se modifica en función del óxido de metal alcalino incorporado. El segundo efecto estaría relacionado con la formación de compuestos inactivos (bronces A_xMoO_3) por reacción ácido-base entre un óxido alcalino AO_2 y el MoO_3 , más favorecida según disminuye la electronegatividad del metal alcalino. La predominancia de uno u otro efecto vendría determinada por la concentración de metal alcalino en el material. Así, a concentraciones bajas, la formación de bronces sería minoritaria, predominando el efecto de la electronegatividad en el doble enlace y la reactividad frente a la oxidación parcial de propeno seguiría el orden $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$; mientras que a altas concentraciones de metal alcalino la formación de bronces inactivos determina la reactividad del material siguiendo el orden opuesto $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$.

En cuanto a la DHO de propano se ha observado que la incorporación de metales alcalinos disminuye la acidez de los catalizadores basados en óxidos VO_x y MoO_x soportados, lo que favorece la desorción de propeno y evita que continúe oxidándose, aumentando así la selectividad de la DHO de propano [271,276,277]

Otros autores han propuesto que los metales alcalinos afectan no sólo a la transformación del propileno sobre este tipo de catalizadores de molibdeno o vanadio, sino también a la interacción del catalizador con el hidrocarburo saturado, alterando o modificando de algún modo la etapa de activación del alcano [272,278]. Así, en el caso de la deshidrogenación oxidativa (DHO) de propano, la actividad catalítica del material decrece al aumentar la basicidad del óxido alcalino que se forma en la superficie: (menos básico) $\text{Li} > \text{K} > \text{Cs}$ (más básico), mientras que la selectividad a propeno sigue una tendencia opuesta [272,278]. Este efecto se

ha explicado en función de la modificación de la acidez débil de Lewis de los cationes Mo^{VI} en la superficie del catalizador, debido a la presencia de especies AO_2 (A= metal alcalino) fuertemente básicas que aumentan la densidad electrónica de los centros Mo^{VI} , volviéndolos menos reducibles y por tanto menos reactivos para la activación del enlace C-H en la oxidación tanto de propano como de propeno [272].

En resumen, todos los autores coinciden en afirmar que la incorporación de metales alcalinos como promotores en óxidos de Mo o V varía sus propiedades catalíticas durante la oxidación parcial de hidrocarburos ligeros ($\text{C}_2\text{-C}_4$), aumentando la selectividad a productos de oxidación parcial. Sin embargo, el efecto de la naturaleza del metal alcalino incorporado, sobre la reactividad de los óxidos de Mo o V no sigue la misma tendencia en todos los casos. Esta tendencia puede invertirse en función del hidrocarburo, del tipo de reacción estudiada, de la concentración de metal alcalino en la superficie del material, y del tipo de centro activo involucrado en la reacción, entre otros aspectos.

Por lo tanto, la incorporación de metales alcalinos a materiales del tipo MoVSbO parece ser una vía de estudio interesante para mejorar las propiedades catalíticas de este tipo de catalizadores.

En este capítulo se va a estudiar el efecto de la incorporación de diferentes cationes de metales alcalinos sobre las propiedades catalíticas y físico-químicas de materiales basados en óxidos mixtos de **Mo-V-Sb** sintetizados por el método hidrotermal.

La incorporación de estos cationes se ha realizado mediante dos métodos diferentes: i) por incorporación directa sobre la superficie del catalizador activado, empleando un método de impregnación húmeda; y ii) por incorporación en el gel de síntesis hidrotermal. El efecto de cada uno de los métodos de incorporación empleados se analizará en detalle y por separado en sendos apartados.

Además, se estudiará también, de forma comparativa, el efecto de diferentes procedimientos de activación térmica de materiales MoVSbO con y sin promotor.

4.1 Incorporación de metales alcalinos sobre catalizadores Mo-V-Sb mediante impregnación.

4.1.1 Consideraciones generales.

En un estudio previo llevado a cabo por nuestro grupo, se puso de manifiesto que la incorporación de cationes potasio sobre la superficie de un catalizador del tipo Mo-V-Sb, tiene un efecto positivo sobre las propiedades catalíticas del mismo para la oxidación de propano a ácido acrílico [150,270]. Aparentemente, la incorporación de potasio en la superficie del catalizador podría modificar las propiedades ácido-base del material, lo que tendría un efecto importante en el mecanismo de reacción y/o las velocidades de desorción de los intermedios de reacción en estos catalizadores.

En efecto, es conocido que la incorporación de cationes potasio en la superficie de un óxido metálico mixto puede disminuir la formación de productos provenientes de un mecanismo de ruptura oxi-hidrativa de la olefina (acetona y ácido acético), asociados a la presencia de centros Brønsted [273,274], favoreciendo no sólo la formación de productos mediante un mecanismo de oxidación alílica de propileno (acroleína y en mayor medida ácido acrílico), sino también disminuyendo la formación de óxidos de carbono, CO_x [150,197,270].

Por lo tanto, parece evidente la necesidad de realizar un estudio más detallado sobre la influencia de otros cationes de metales alcalinos. Así, en este apartado se va a estudiar el efecto de la incorporación de Li, Na, K y Cs como promotores sobre materiales óxidos de Mo-V-Sb (preparados hidrotermalmente y activados a 600 °C en flujo de N₂ durante 2 h). Además, se estudiará la influencia de la temperatura de activación final, de los materiales una vez dopados.

En este estudio se van a intentar correlacionar las características y propiedades físico-químicas de estos materiales con sus propiedades catalíticas durante la oxidación de propano a ácido acrílico. Además, también se estudiarán las propiedades catalíticas de estos materiales en la oxidación selectiva de propileno

(producto intermedio primario en la oxidación selectiva de propano) con el objetivo de obtener información complementaria para detallar un posible esquema reactivo.

Los catalizadores dopados con metales alcalinos se prepararon a partir de fracciones del catalizador **Sb-3** (apartado 3.1, Tabla 3.1), mediante un método de impregnación húmeda (según se describe en el apdo. 2.1.4.1) con una solución acuosa del respectivo carbonato alcalino y empleando una relación A^+/Mo de 0.0025 molar ($A^+ = Li, Na, K$ ó Cs). Los materiales dopados fueron activados durante 1 h a 500 ó 600 °C en flujo de N_2 . Estos catalizadores se han denominado con la nomenclatura **Sb-i-AT**, donde “**A**” es el catión impregnado (Li, Na, K ó Cs) y “**T**” es la temperatura a la que ha sido activado el sólido dopado con el respectivo catión alcalino.

Es importante señalar que la relación A^+/Mo de 0.0025 se determinó como la óptima para el caso del K en un estudio previo en el que se prepararon catalizadores con relaciones A^+/Mo comprendidas entre 0.001 y 0.005 molar.

Además, con fines comparativos se prepararon sendos catalizadores sometidos al mismo tratamiento que los dopados, pero empleando únicamente agua destilada (sin metal alcalino), los cuales fueron activados también a 500 ó 600 °C en flujo de N_2 ; con el fin de determinar si existen cambios en el catalizador sólo por el hecho de ser sometidos a un tratamiento de estas características. Estos catalizadores se han nombrado como **Sb-i-500** y **Sb-i-600**, respectivamente.

4.1.2 Caracterización físico-química de los materiales

Mediante el análisis de estos materiales por espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES), se han obtenido relaciones atómicas $Mo/V/Sb/A$ ($A = Li, Na, K$ ó Cs) de 1/0.26/0.16/0 (para los catalizadores sin promotor) y de 1/0.26/0.16/0.002 (para los catalizadores con promotor alcalino) independientemente de la temperatura de activación final a la que se sometió cada catalizador.

En la Tabla 4.1 se presentan las principales características de los catalizadores promovidos con metales alcalinos, en los cuales el catión de metal alcalino se ha incorporado empleando un método de impregnación. Además, con fines comparativos, se incluyen las características del catalizador original sin impregnar, **Sb-3**.

Tabla 4.1 Características de los catalizadores MoVSb promovidos con metales alcalinos (por impregnación).

Catalizador	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	TPD- NH_3		T_{max}^c ($^{\circ}\text{C}$)	Fases cristalinas ^d
		Centros ácidos ^b			
		($\mu\text{mol/g}$)	($\mu\text{mol/m}^2$)		
Sb-3	14.0	320.6	22.9	214	M1, M2
Sb-i-500	13.2	-	-	-	M1, M2
Sb-i-Li500	11.3	87.7	7.8	173	M1, M2
Sb-i-Na500	11.1	-	-	-	M1, M2
Sb-i-K500	10.8	91.6	8.5	187	M1, M2
Sb-i-Cs500	10.7	65.0	6.1	171	M1, M2
Sb-i-600	9.5	-	-	-	M1, M2, $\text{Sb}_2\text{M}_{10}\text{O}_{31}$
Sb-i-Li600	4.9	8.8	2.0	175	M1, M2, $\text{Sb}_2\text{M}_{10}\text{O}_{31}$
Sb-i-Na600	6.8	68.0	10.0	175	M1, M2, $\text{Sb}_2\text{M}_{10}\text{O}_{31}$
Sb-i-K600	10.5	108.5	10.3	191	M1, M2, $\text{Sb}_2\text{M}_{10}\text{O}_{31}$
Sb-i-Cs600	7.5	77.1	10.3	182	M1, M2

^{a)} Áreas determinadas por isotermas (tipo BET) de adsorción de N_2 ; ^{b)} Cantidad de amoníaco adsorbido a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante el experimento de TDP- NH_3 , por gramo o por área superficial de catalizador (medido en condiciones estándar de presión y temperatura). ^{c)} Temperatura a la que se observa el máximo de la curva de desorción de amoníaco en los experimentos de TPD- NH_3 . ^{d)} Fases cristalinas mayoritarias observadas por DRX: M1, $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$; M2, $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{19}$; $\text{Sb}_2\text{M}_{10}\text{O}_{31}$ [JCPDS: 33-105]. $M = \text{Mo}, \text{V}$.

En primer lugar, se observa que los catalizadores promovidos presentan un área superficial menor que el catalizador de partida **Sb-3**, y que las áreas

superficiales de los catalizadores activados a 600 °C son menores que las de los activados a 500 °C, con excepción de los materiales con potasio, para los que se obtienen áreas similares independientemente de la temperatura de activación empleada.

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de rayos-X (DRX) de los catalizadores activados a 500 °C (Fig. 4.1, izqda.) y de los activados a 600 °C (Fig. 4.1, dcha.). Los picos de difracción a $2\theta = 6.6, 7.8, 8.9, 10.7, 22.2, 27.1$ y 29.2° corresponden a la fase M1 [176], mientras que los picos observados a $2\theta = 22.3, 28.2, 36.2, 45.4$ y 50.0° corresponden a la fase M2 [176]. En este sentido, se puede concluir que los catalizadores activados a 500 °C presentan mayoritariamente las fases cristalinas $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ y $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{18}$ (fases M1 y M2, respectivamente, donde $M = \text{Mo}$ y V), sin que se observen cambios apreciables en la distribución de las fases cristalinas en función del catión de metal alcalino incorporado.

Sin embargo, cuando se comparan los DRX de los catalizadores activados a 600 °C, se observan diferencias importantes en la distribución de las fases cristalinas presentes en cada catalizador. En general, se observa una disminución de la intensidad relativa de los picos de difracción relacionados con las fases $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ y $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{18}$, respecto a los catalizadores activados a 500 °C; y la aparición de nuevos picos de difracción a $2\theta = 22.0, 26.4, 26.7, 30.6$ y 34.9° , los cuales se corresponden con la fase cristalina tipo $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ [JCPDS: 33-105]. La intensidad relativa de las reflexiones de las fase M1 y M2 disminuye en función del catión de metal alcalino incorporado, según la tendencia: **Sb-i-Cs600** > **Sb-i-K600** > **Sb-i-Na600** > **Sb-i-Li600**; mientras que la intensidad de las reflexiones correspondientes a la fase $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ sigue una tendencia opuesta (Figura 4.1, b). Este hecho parece estar asociado a una descomposición parcial de las fases cristalinas M1 y M2, por reacción en estado sólido durante la activación térmica, para formar una fase con estructura $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$.

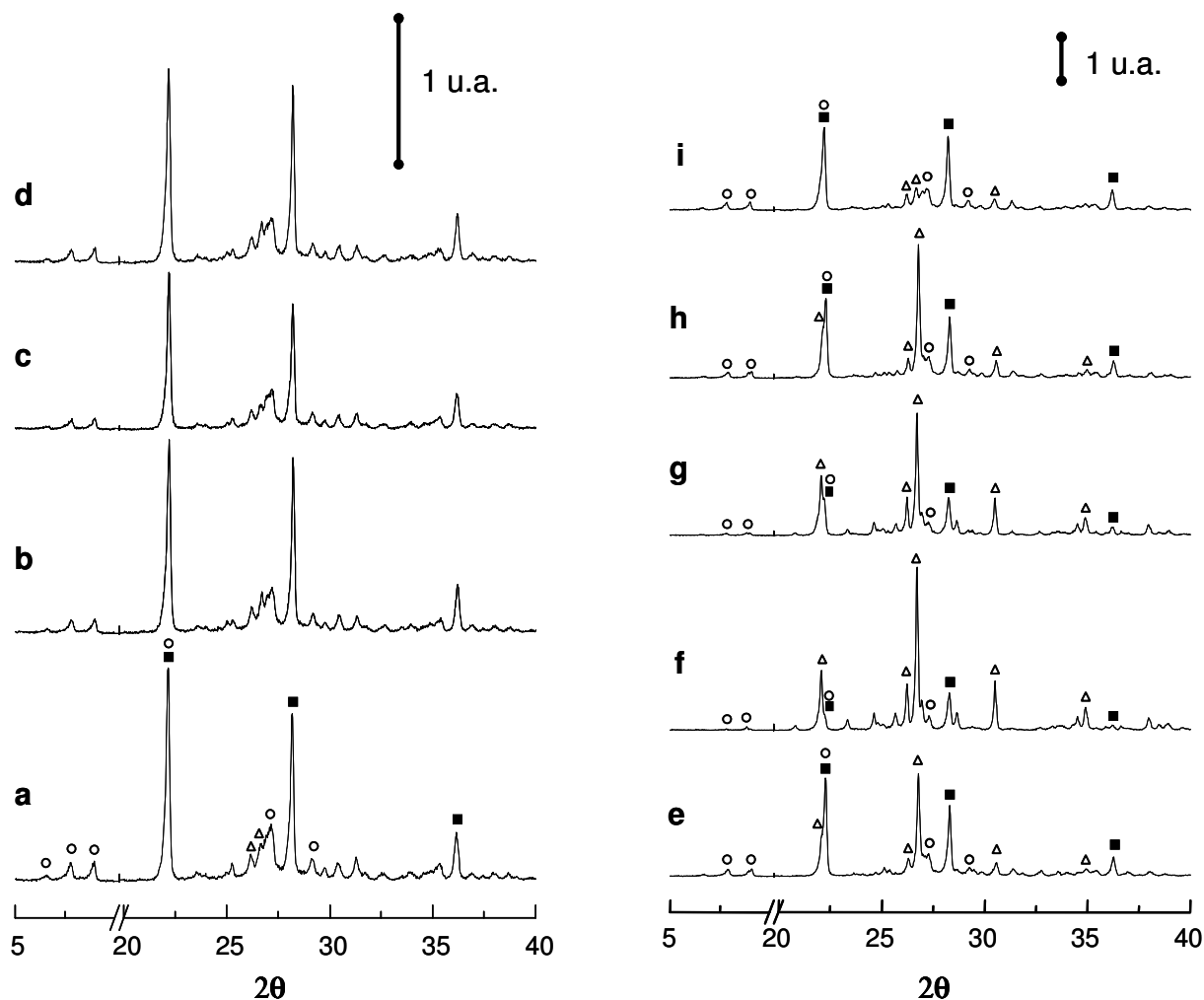


Figura 4.1 DRX de los catalizadores MoVSbO sin dopar y dopados con metal alcalino activados a 500 °C (izqda.) ó a 600 °C (dcha.). Catalizadores: (a) **Sb-i-500**; (b) **Sb-i-Li500**; (c) **Sb-i-K500**; (d) **Sb-i-Cs500**; (e) **Sb-i-600**; (f) **Sb-i-Li600**; (g) **Sb-i-Na600**; (h) **Sb-i-K600**; (i) **Sb-i-Cs600**. Símbolos: (○) Fase M1, (■) Fase M2 y (Δ) $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$.

En la Figura 4.2 se muestran los resultados de los experimentos de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3) para los catalizadores promovidos con metales alcalinos y activados a 500 (Fig. 4.2, a) ó 600 °C (Fig. 4.2, b), así como para el catalizador original. Así mismo, en la Tabla 4.1 se muestra la cantidad de amoníaco absorbida durante los experimentos de TPD- NH_3 (medida en condiciones estándar), por unidad de masa o por unidad de área de cada catalizador, así como las temperaturas de los máximos de desorción de NH_3 (obtenidas a partir de las curvas normalizadas de la Fig. 4.2). Estos resultados indican que la

incorporación de los cationes de metales alcalinos sobre la superficie del catalizador MoVSbO favorece en todos los casos una drástica disminución de la adsorción de NH_3 respecto al material original (**Sb-3**), lo que sugiere una importante eliminación del número de centros ácidos presentes en la superficie de estos catalizadores.

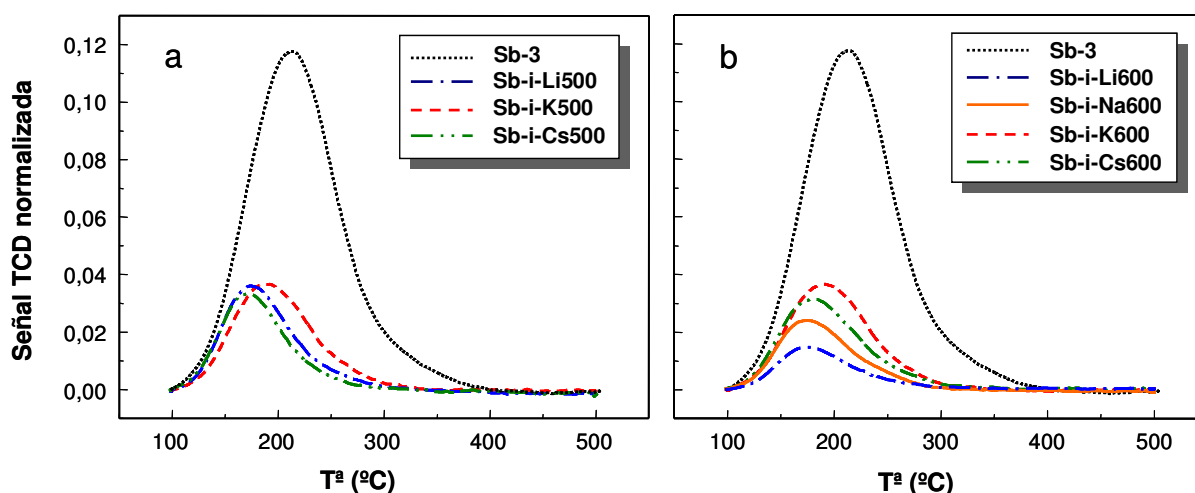


Figura 4.2 Curvas de TPD- NH_3 normalizadas por unidad de masa de catalizador, obtenidas para los catalizadores MoVSb promovidos con diferentes cationes de metales alcalinos (por impregnación) y activados a $500^\circ\text{C}/\text{N}_2$ (a), ó $600^\circ\text{C}/\text{N}_2$ (b). Comparativamente se incluye la curva del catalizador de partida sin promotor, **Sb-3**.

Si se analizan las curvas de TPD- NH_3 se observa que el catalizador sin dopar (**Sb-3**) presenta un máximo de desorción alrededor de 214°C (Tabla 4.1), mientras que los catalizadores promovidos con metales alcalinos y activados, tanto a 500°C como a 600°C , presentan un máximo de desorción de amoníaco dentro del rango de temperaturas $170\text{-}190^\circ\text{C}$. Esto indica que los centros ácidos presentes en el catalizador sin promotor tienen una fortaleza ácida superior a la que se observa para los centros ácidos de los catalizadores con promotor.

Por otra parte, los catalizadores con promotor activados a $500^\circ\text{C}/\text{N}_2$ presentan pocas diferencias en las curvas de TPD- NH_3 , mientras que en los catalizadores activados a 600°C se observan cambios significativos en las curvas de desorción de

amoniaco dependiendo del metal alcalino incorporado. Así, la temperatura del máximo y especialmente el área de la curva de desorción aumentan siguiendo la tendencia: **Sb-i-Li600** < **Sb-i-Na600** < **Sb-i-Cs600** < **Sb-i-K600**. Esto sugiere que durante la activación a 600 °C/N₂ se modifican tanto el número de centros ácidos como las propiedades de los mismos en función del metal alcalino incorporado.

Sin embargo, las limitaciones de esta técnica no nos permiten obtener mayor información sobre las propiedades ácidas de uno u otro catalizador dopado con diferente catión de metal alcalino.

Estos resultados se corresponden con los ya publicados para experimentos de TDP-NH₃ [151] ó FTIR de NH₃ adsorbido sobre catalizadores MoVSbO dopados con potasio [149,150,197,270], en los que se observó una drástica disminución del número de centros ácidos (Lewis y/o Brönsted) al incorporar cationes potasio en la superficie de un catalizador MoVSbO.

4.1.3 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano

En la Tabla 4.2 se resumen los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación selectiva de propano (a una temperatura de reacción de 380 °C y un tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{cat.} h mol⁻¹_{C₃H₈}) con los catalizadores MoVSbO promovidos con metales alcalinos, y activados a 500 ó 600 °C. Con fines comparativos se han incluido los resultados obtenidos con el catalizador original, **Sb-3**. Los principales productos de reacción obtenidos fueron ácido acrílico (AA), ácido acético (HAc), propileno, CO y CO₂. Aunque también se identificaron trazas de acroleína y acetona durante los análisis por cromatografía de gases.

No se aprecian variaciones importantes en la conversión de propano entre el catalizador **Sb-3** y los catalizadores (con o sin promotor) activados a 500 °C, excepto en el caso del catalizador dopado con cesio que muestra una conversión de propano menor. Sin embargo, los catalizadores activados a 600 °C presentan, en general, una conversión de propano más baja que los activados a 500 °C (Tabla

4.2). Esto podría estar relacionado con la menor área superficial de los catalizadores activados a 600 °C (Tabla 4.1), pero también con la descomposición parcial de la fase M1 y la aparición de otras fases cristalinas.

Tabla 4.2 Resultados catalíticos de la oxidación de propano sobre catalizadores MoVSb promovidos con cationes de metales alcalinos (por impregnación).

Catalizador	Conv. (%) ^a	Selectividad (%) ^a				A.C.E. ^b	STY ^c
		AA	C ₃ H ₆	HAc	CO _x		
Sb-3	23.2	15.4	10.4	13.2	60.1	0.08	10.7
Sb-i-500	21.3	12.6	10.7	13.9	61.6	0.08	9.7
Sb-i-Li500	19.0	24.6	15.5	7.4	51.4	0.08	16.8
Sb-i-Na500	21.0	30.0	14.4	7.0	42.9	0.09	22.7
Sb-i-K500	22.1	35.2	13.4	6.8	43.6	0.10	28.0
Sb-i-Cs500	15.0	15.4	20.2	8.6	54.4	0.07	8.3
Sb-i-600	9.6	7.2	28.6	7.6	54.5	0.05	2.5
Sb-i-Li600	8.8	26.9	37.8	1.5	31.5	0.09	8.5
Sb-i-Na600	13.5	46.8	23.7	2.3	25.6	0.10	22.7
Sb-i-K600	20.2	55.2	15.9	4.1	24.6	0.10	40.1
Sb-i-Cs600	16.5	39.8	18.5	6.0	34.2	0.11	23.6

^a) Conversión de propano (Conv.) y selectividades a ácido acrílico (AA), propeno (C₃H₆), ácido acético (HAc) y CO + CO₂ (CO_x) a temperatura de reacción de 380°C y tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{cat} h mol⁻¹_{C₃H₈}. También se detectaron trazas de acetona, acroleína, acetaldehído y ácido propanoico, (selectividad < 1 %). Resto de condiciones en apartado 2.4. ^b) Actividad catalítica específica (A.C.E.) expresada en mmol_{C₃H₈} h⁻¹ m⁻². ^c) Velocidad de formación de ácido acrílico (STY_{AA}) expresada en g_{AA} h⁻¹ kg_{Cat.}⁻¹.

Sin embargo, si se comparara la actividad catalítica específica (en mmol_{C₃H₈} h⁻¹ m⁻²) de cada catalizador, las diferencias que se observan entre ellos son muy pequeñas, excepto en el caso del catalizador de referencia **Sb-i-600** cuya actividad es aproximadamente la mitad que para el resto de catalizadores (Tabla 4.2).

Es importante indicar que después de 24 h de reacción, a una temperatura de 380 °C, no se observó desactivación en ninguno de los catalizadores estudiados.

Por otro lado, en la Tabla 4.2 también se observa que los catalizadores dopados con cationes de metal alcalino presentan una selectividad a ácido acrílico mayor que los catalizadores sin dopar, mientras que la selectividad a ácido acético y a óxidos de carbono sigue una tendencia opuesta.

Estos resultados se confirman en la Figura 4.3, donde se presenta la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano, durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores impregnados y activados a 500 °C (Fig. 4.3, a) ó 600 °C (Fig. 4.3, b).

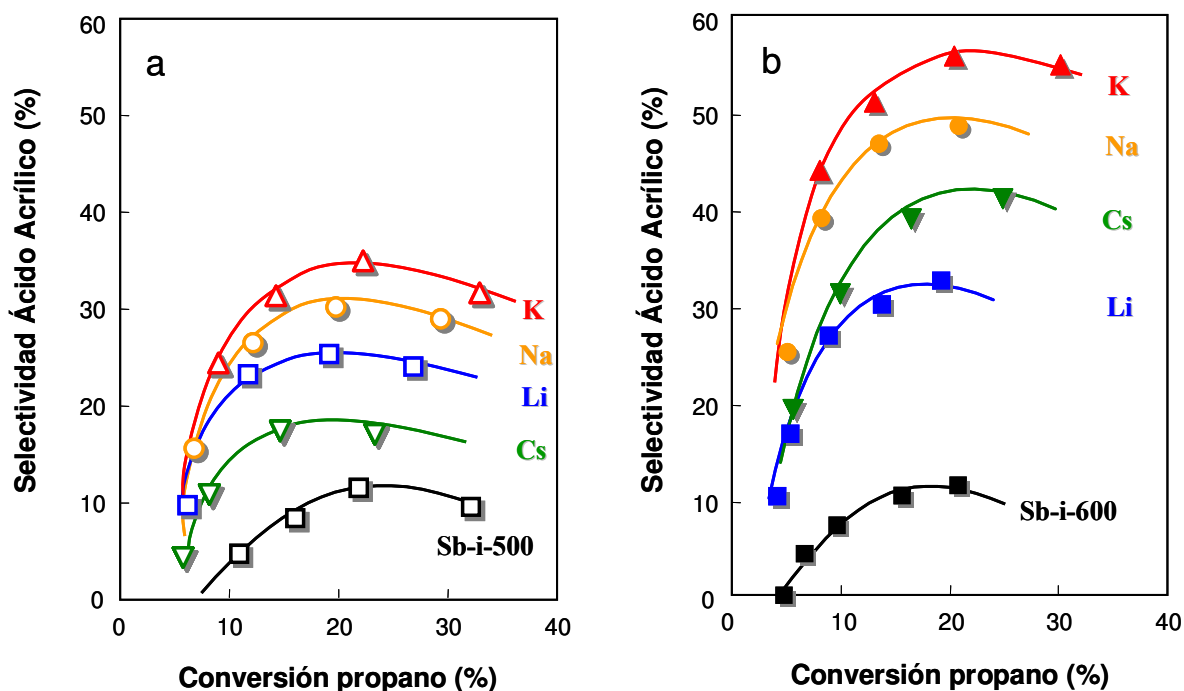


Figura 4.3 Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano, durante la oxidación de propano sobre los catalizadores impregnados y tratados a 500 °C, Sb-i-A500 (a), ó 600 °C, Sb-i-A600 (b). (A= Li, Na, K o Cs). Comparativamente se han incluido los catalizadores sin metal alcalino (Sb-i-500 y Sb-i-600) sometidos al mismo tratamiento pero sólo con agua. Condiciones de reacción en el texto y en apartado 2.4.

Se observa claramente cómo, para todo el rango de conversiones de propano estudiado, los catalizadores dopados con cualquiera de los cationes de metales alcalinos empleados presentan una mejora importante en la selectividad a ácido acrílico respecto a los catalizadores sin dopar, Sb-i-500 y Sb-i-600. Por lo tanto,

una primera conclusión es que el efecto promotor observado en los catalizadores con metales alcalinos no se debe sólo a la activación térmica.

Por otra parte, la mejora de la selectividad a ácido acrílico por la incorporación de cationes de metales alcalinos, depende tanto de la naturaleza del catión incorporado como de la temperatura de activación final del catalizador. En este sentido, la selectividad a ácido acrílico decrece según la siguiente tendencia: **Sb-i-K600** > **Sb-i-Na600** > **Sb-i-Cs600** > **Sb-i-Li600** \approx **Sb-i-K500** > **Sb-i-Na500** > **Sb-i-Li500** > **Sb-i-Cs500** > **Sb-i-500** \approx **Sb-i-600**; Por tanto, se puede concluir que la selectividad a ácido acrílico sobre los catalizadores activados a 600 °C (Fig. 4.3, b) es mayor que la obtenida sobre los activados a 500 °C (Fig. 4.3, a), siendo en ambos casos el catalizador dopado con potasio el que presenta mayor selectividad a ácido acrílico en todo el rango de conversiones de propano estudiado.

De los resultados de la Fig. 4.3 se puede concluir además que el ácido acrílico es un producto de reacción secundario inestable, presentando la máxima selectividad para conversiones de propano entorno al 20-30 %.

4.1.4 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propeno

En la Tabla 4.3 se muestran algunos de los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de propileno sobre los catalizadores MoVSbO dopados con cationes de metales alcalinos. Con fines comparativos se han incluido los resultados obtenidos con el catalizador original, **Sb-3**.

Los principales productos de reacción obtenidos fueron ácido acrílico (AA), ácido acético (HAc), acetona, CO y CO₂. Aunque también se identificaron trazas de acroleína y acetaldehído (selectividad < 1 %) durante el análisis por cromatografía de gases. Cabe destacar que, a diferencia de lo observado durante la oxidación de propano, en la oxidación de propeno se observa claramente la formación de acetona, con selectividades entorno al 10-15 %.

Tabla 4.3 Resultados catalíticos de la oxidación de propeno sobre catalizadores MoVSb promovidos con metales alcalinos (por impregnación).

Catalizador	Conv. (%) ^a	Selectividad (%) ^a			A.C.E. ^b	STY ^c
		AA	HAc+OAc	CO _x		
Sb-3	45.7	44.0	27.0	29.6	0.44	193.0
Sb-i-500	45.1	33.1	26.7	39.8	0.46	143.3
Sb-i-Li500	43.4	48.2	17.5	22.8	0.51	193.1
Sb-i-Na500	40.1	52.2	15.8	24.0	0.48	202.3
Sb-i-K500	35.0	56.1	13.9	25.6	0.43	162.1
Sb-i-Cs500	23.3	45.0	20.4	35.5	0.29	89.1
Sb-i-600	24.9	42.1	33.7	23.5	0.35	100.6
Sb-i-Li600	15.9	53.1	26.5	19.7	0.43	81.0
Sb-i-Na600	18.6	58.5	20.7	20.7	0.37	104.5
Sb-i-K600	26.3	62.4	18.9	18.1	0.33	157.5
Sb-i-Cs600	27.4	59.0	19.4	17.5	0.57	155.2

^{a)} Conversión de propileno (Conv.), selectividad a ácido acrílico (AA), ácido acético + acetona (HAc+OAc), y CO + CO₂ (CO_x), durante la oxidación de propileno a temperatura de reacción de 380°C y tiempo de contacto, W/F, de 75 g_{cat} h mol⁻¹_{C₃H₆}. Resto de condiciones en apartado 2.4. ^{b)} Actividad catalítica específica (A.C.E.) expresada en mmol_{C₃H₆} h⁻¹ m⁻². ^{c)} Velocidad de formación de ácido acrílico (STY_{AA}) expresada en g_{AA} h⁻¹ kg_{Cat.}⁻¹.

La actividad catalítica durante la oxidación de propeno es mucho mayor que la observada para propano, dada la mayor reactividad de la olefina. Sin embargo, en ambos casos se observa una tendencia similar. En efecto, la conversión de propileno también es mayor en los catalizadores activados a 500 °C que en los activados a 600 °C, aunque las diferencias de actividad entre ellos son más evidentes que para el caso del propano. No obstante, parece darse una excepción en el caso del cesio, para el cual la mayor actividad catalítica se obtiene con el catalizador activado a 600 °C.

Por otra parte, durante la oxidación de propileno se obtienen selectividades a ácido acrílico más altas que durante la oxidación de propano sobre los mismos catalizadores. En la Figura 4.4 se presenta la variación de la selectividad a ácido

acrílico con la conversión de propeno durante la oxidación de propeno a 380 °C sobre los catalizadores sometidos al tratamiento de impregnación y activados a 500 °C (Fig. 4.4, a) ó 600 °C (Fig. 4.4, b).

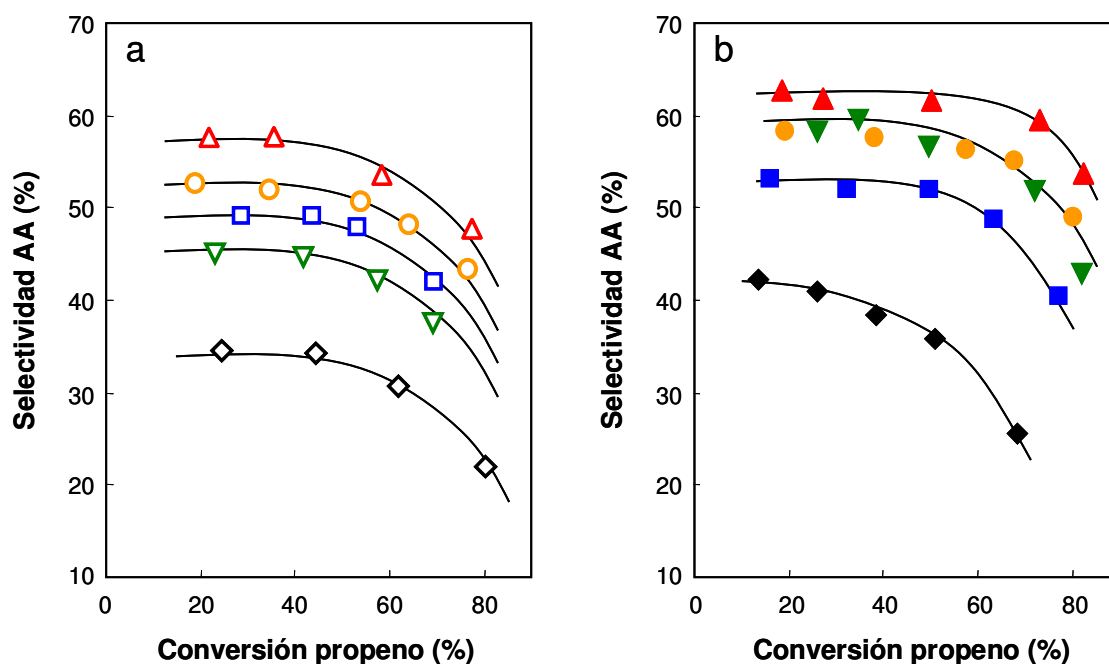


Figura 4.4 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propeno durante la oxidación de propeno sobre los catalizadores impregnados y tratados a 500 °C (a) ó 600 °C (b). Símbolos: X= 500 (vacío), X= 600 (relleno); Catalizadores: Sb-i-X (\diamond , \blacklozenge), Sb-i-LiX (\square , \blacksquare), Sb-i-NaX (\circ , \bullet), Sb-i-KX (\triangle , \blacktriangle), Sb-i-CsX (∇ , \blacktriangledown). Temperatura de reacción 380 °C, y tiempo de contacto, W/F, de 75 g_{cat} h (mol_{C₃H₈})⁻¹. Resto de condiciones en el apartado 2.4.

En este caso, la selectividad a ácido acrílico también depende tanto del catión de metal alcalino incorporado como de la temperatura de activación final del catalizador, siguiendo una tendencia similar a la observada durante la oxidación de propano.

Por otra parte, se observa que la selectividad a ácido acético y acetona presenta una tendencia opuesta a la observada para la selectividad a ácido acrílico. Esta tendencia opuesta es similar a la que se observa entre la selectividad a ácido acético y la del ácido acrílico durante la oxidación de propano. Así, el catalizador

con potasio activado a 600 °C presenta también la mayor selectividad a ácido acrílico (y la menor selectividad a acetona y ácido acético) durante la oxidación parcial de propeno.

También debemos destacar que, la máxima selectividad a ácido acrílico obtenida sobre cada catalizador durante la oxidación de propeno es mayor que la obtenida durante la oxidación de propano. Por otra parte, la forma de las curvas de selectividad a ácido acrílico de la Figura 4.3 (oxidación de propano) es diferente a las de la Figura 4.4 (oxidación de propeno). Dado que se observa una alta selectividad inicial (a bajas conversiones de propeno) a ácido acrílico que va disminuyendo según aumenta la conversión de propeno, se puede concluir que el ácido acrílico en la reacción de oxidación de propeno puede ser considerado como un producto de reacción primario e inestable, cuya descomposición a altas conversiones de propeno es inferior a la que se observa durante la oxidación de propano (Fig. 4.3).

4.1.5 Discusión

4.1.5.1 *Influencia de los metales alcalinos en la actividad y estabilidad térmica de catalizadores Mo-V-Sb.*

En la Figura 4.5 se muestra comparativamente la variación de la actividad catalítica específica ($\text{mmol}_{\text{HC}} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$) obtenida durante la oxidación de propano (Fig. 4.5, a) o propileno (Fig. 4.5, b) a 380 °C sobre los catalizadores óxidos Mo-V-Sb promovidos con cationes de metales alcalinos. En general, no existen grandes diferencias entre la actividad catalítica específica de los diferentes catalizadores para la oxidación de propano, si bien a medida que disminuye la electronegatividad del catión de metal alcalino se aprecia un ligero aumento de la actividad: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$. Sin embargo, la actividad catalítica específica para la oxidación de propileno parece seguir una tendencia opuesta: $\text{Cs} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$.

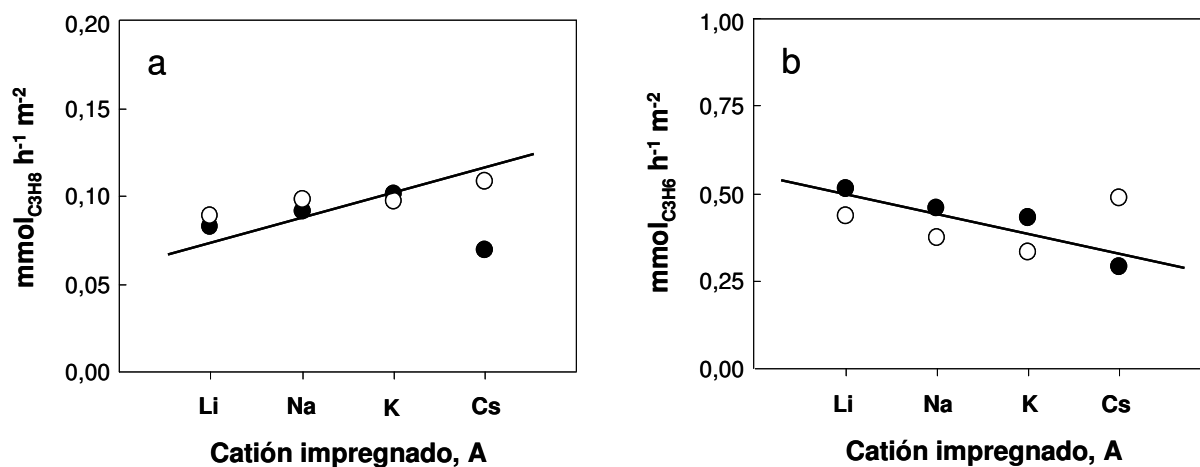


Figura 4.5 Variación de la actividad catalítica específica (en $\text{mmol}_{\text{HC}} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$) obtenida durante la oxidación de propano (a) o propeno (b) sobre los catalizadores MoVSbO impregnados con cationes de metales alcalinos y activados a 500 °C (●) ó 600 °C (○). Catalizadores Sb-i-AX (A= Li, Na, K ó Cs; X= T^a activación). Condiciones de reacción en las Tablas 4.2 y 4.3.

Estos resultados sugieren la presencia de, al menos, dos tipos de centros activos en estos materiales, lo que estaría de acuerdo con el mecanismo propuesto para esta reacción [137,218-221]: **i)** un tipo de centros (seguramente del tipo Mo-O-V) donde tendría lugar la activación oxidativa del alcano y la formación de la olefina, y **ii)** otro tipo de centros (seguramente Mo-O-Sb) activos para la oxidación de propileno a ácido acrílico. Por tanto, el catión de metal alcalino podría afectar a ambos centros activos, aunque de manera diferente dependiendo de cómo interaccione con cada centro.

Sin embargo, debemos resaltar que la reacción de oxidación de propeno lleva asociado un estado más reducido de la superficie del catalizador (dada la facilidad de la olefina para adsorberse en este tipo de materiales debido a los electrones del enlace π de la molécula de propeno), lo que puede provocar cambios en la superficie del catalizador durante la reacción, que justificarían el cambio de tendencia en la actividad catalítica observada durante la oxidación de propeno respecto a la observada para la oxidación de propano. Algo parecido sucede con el

efecto reductor del NH_3 en la reacción de amoxidación de propano a acrilonitrilo, cuya influencia en la activación del propano puede variar en función de la naturaleza del catalizador (ver apdo. 1.8.5).

Por otro lado, hay que tener en cuenta que estos catalizadores presentan diferencias en la proporción de las fases cristalinas presentes, dependiendo del metal alcalino incorporado y de la temperatura de activación (Fig. 4.1). Por lo tanto, la incorporación mediante impregnación de cationes de metales alcalinos podría no sólo afectar las propiedades físico-químicas de la superficie del catalizador, sino también a la estabilidad que presenta el material durante el tratamiento de activación a altas temperaturas. En este sentido, para explicar los cambios observados en la actividad catalítica de estos materiales activados a 600 °C, debería tenerse en cuenta la destrucción parcial de fase cristalina M1 y la formación de otras fases cristalinas no activas para la oxidación de propano, pero activas en la oxidación de propeno. En efecto, en los difractogramas de rayos-X de estos catalizadores (Fig. 4.1, dcha.) se aprecia la existencia de una descomposición parcial de fases M1 y M2, a favor de la formación de $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$.

Aparentemente, la estabilidad de las fases M1 y M2 estaría relacionada con el tamaño de los cationes alcalinos y su capacidad para entrar en los canales que presentan las estructuras cristalinas que componen estos materiales, dotándolas de mayor o menor estabilidad frente a posteriores tratamientos a altas temperaturas. En este sentido, la descomposición de fases parece ser más acusada en el material dopado con Li^+ , mientras que prácticamente es despreciable en el catalizador con cationes Cs^+ , donde éstos podrían incorporarse preferentemente en el interior de los canales heptagonales de la red cristalina que conforma la fase M1 aumentando su estabilidad [188].

En la Figura 4.6 se representa la variación de la descomposición de fase M1 y de fase M2 con el radio iónico del metal alcalino incorporado.

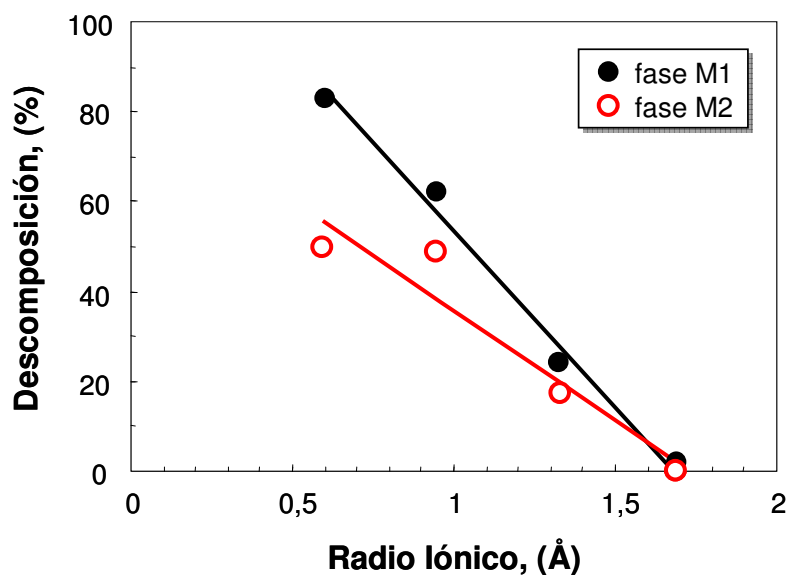


Figura 4.6 Variación de la descomposición de fases M1 (●) y M2 (○) durante la activación a 600 °C de los catalizadores MoVSbO impregnados con metal alcalino (Sb-i-A600), en función del radio iónico del catión de metal alcalino: Li (0.60 Å), Na (0.95, Å), K (1.33, Å), Cs (1.69, Å).

El cálculo de la descomposición de las fases M1 y M2 en los catalizadores con promotor activados a 600 °C, se ha llevado a cabo a partir de la intensidad relativa de sendos picos de difracción, cada uno característico exclusivamente de una fase ($2\theta = 9.0^\circ$ para la fase M1, y $2\theta = 28.2^\circ$ para la fase M2), normalizando la intensidad de cada una de estas reflexiones con la intensidad de la misma reflexión obtenida para el catalizador **Sb-i-Cs600** (dopado con Cs y activado a 600 °C). Se ha tomado como referencia este catalizador ya que no se observa descomposición de las fases M1 y M2 respecto al catalizador activado a 500 °C (**Sb-i-Cs500**). Es importante recordar que todos los catalizadores con promotor se prepararon a partir del mismo precursor óxido de MoV-Sb (catalizador **Sb-3**) y que las medidas de difracción se realizaron con el mismo equipo y en idénticas condiciones; por lo tanto, los resultados son comparables.

De los resultados de la Figura 4.6 se deduce que tanto la fase M2 como la fase M1 presentan mayor estabilidad térmica (durante la activación a 600 °C) a medida

que aumenta el radio iónico del catión alcalino incorporado, y que la descomposición parece tener lugar en mayor medida para el caso de la fase M1.

Ya que la fase M1 es la única fase cristalina en estos catalizadores capaz de activar el propano [138,188], la mayor o menor descomposición de fase M1 tendrá un efecto importante sobre la actividad catalítica del material. Por consiguiente, las diferencias en la actividad catalítica observadas para estos catalizadores podrían en parte explicarse en función no sólo de las diferentes propiedades electrónicas de cada metal alcalino, sino también de las fases cristalinas presentes en los catalizadores, las cuales están muy condicionadas al catión de metal alcalino incorporado y a la temperatura de activación.

No obstante, todavía deberíamos tener en cuenta un tercer factor: cómo afecta específicamente el propio catión alcalino a la actividad de la fase M1 en función de la temperatura de activación. Nos planteamos esta pregunta a la vista de los resultados obtenidos con Cs, ya que por una parte no se observan diferencias en la distribución de las fases cristalinas entre el catalizador activado a 500 ó a 600 °C (Fig. 4.1), y sin embargo ambos catalizadores dopados con Cs exhiben una actividad catalítica muy diferente (Fig. 4.5).

Recientemente, se ha descrito que la fase M1 con Cs en la estructura exhibe una actividad catalítica baja en la oxidación parcial de propano [188]. De acuerdo con estos autores, los cationes Cs^+ se incorporan principalmente en los canales heptagonales de la fase M1, bloqueando los centros activos para la oxidación de propano. Este efecto podría explicar la baja actividad catalítica en la oxidación de propano sobre el catalizador dopado con Cs y activado a 500 °C. Sin embargo, una activación térmica a 600 °C podría favorecer una difusión de los cationes Cs^+ , ubicados en los anillos heptagonales más próximos a la superficie, hacia el interior de la estructura, desbloqueando quizá parcialmente centros activos, lo que explicaría la mayor actividad catalítica mostrada por el catalizador **Sb-i-Cs600** respecto al **Sb-i-Cs500**.

4.1.5.2 Influencia de los metales alcalinos en la selectividad a ácido acrílico de los catalizadores Mo-V-Sb

En la Figura 4.7 se muestra como varía la selectividad a ácido acrílico con el catión alcalino impregnado (para catalizadores activados a 500 ó 600 °C), en condiciones de iso-conversión, durante la oxidación de propano (Figura 4.7, a) o propeno (Figura 4.7, b).

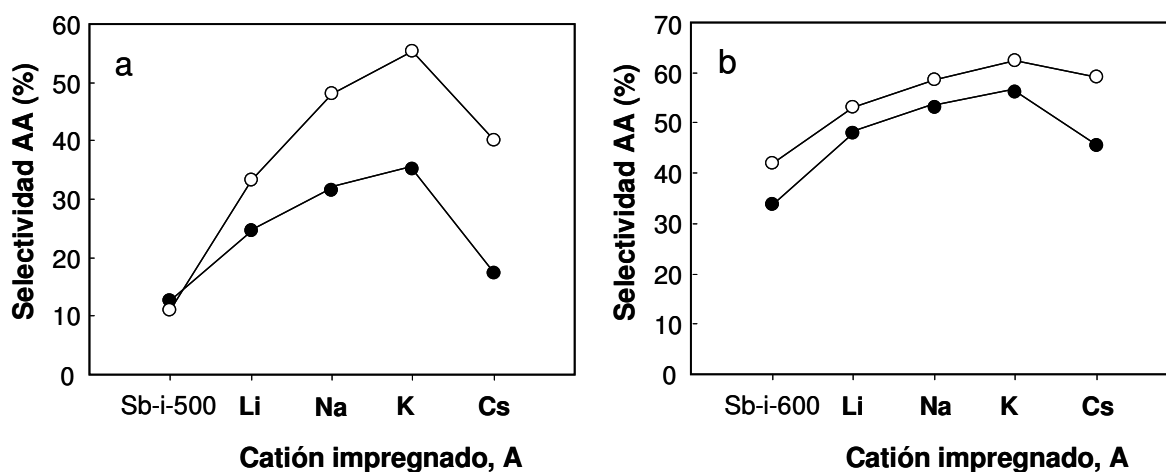


Figura 4.7 Selectividad a ácido acrílico (AA) obtenida durante la oxidación de propano (a), o propeno (b), (a 380 °C e iso-conversión de hidrocarburo del 20 %) sobre los catalizadores Sb-i-AX. X= 500 (●) ó 600 °C (○). A= Li, Na, K ó Cs. Comparativamente se han incluido los catalizadores sin metal alcalino (Sb-i-500 y Sb-i-600) impregnados sólo con H₂O. Resto de condiciones en el apartado 2.4.

En ambos casos se observa una tendencia similar dependiendo del catión de metal alcalino impregnado y/o la temperatura de activación final del catalizador. En este sentido, la activación a 600 °C de los catalizadores dopados supone una importante mejora en la selectividad a ácido acrílico con respecto a los activados a 500 °C, siendo en ambos casos los catalizadores dopados con K, los más selectivos a ácido acrílico tanto en la oxidación de propano como en la de propeno. Así, el catalizador dopado con K y tratado a 600 °C/N₂ (**Sb-i-K600**) es el que presenta mejores resultados catalíticos, alcanzando selectividades a ácido acrílico de hasta el 55 % para una conversión de propano en torno al 30 %.

Para poder comprender mejor el efecto que tiene la incorporación de cationes de metales alcalinos sobre el comportamiento catalítico de estos materiales, vamos a analizar comparativamente la variación de la selectividad a los principales productos de reacción con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre el catalizador MoVSbO original (**Sb-3**) (Fig. 4.8, a) y el mismo catalizador impregnado con cationes K^+ y activado a 600 °C (**Sb-i-K600**) (Fig. 4.8, b).

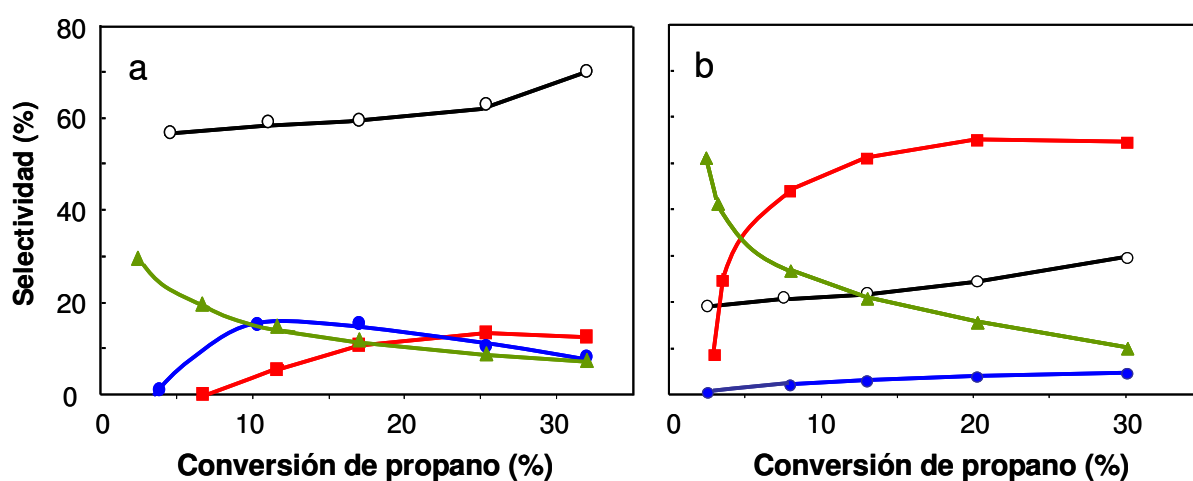


Figura 4.8 Variación de la selectividad a los principales productos de reacción con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano sobre los catalizadores **Sb-3** (a) y **Sb-i-K600** (b). Símbolos: (▲) propeno, (●) ácido acético, (■) ácido acrílico y (○) CO_x (CO y CO₂).

La incorporación del catión de metal alcalino favorece una drástica reducción de la formación de óxidos de carbono y un aumento de la relación entre ácido acrílico y ácido acético (AA/HAc), mientras que aparentemente no existen grandes diferencias en la formación de propileno (algo superior en el catalizador con potasio). Este efecto estaría relacionado con la eliminación de los centros ácidos que favorecen la ruptura oxidativa del propeno, responsable no sólo de la formación de ácido acético (a través de acetona como intermedio de reacción), sino también de CO y CO₂ [197].

Debemos señalar que el efecto observado sobre la distribución de productos de reacción para el catalizador MoVSbO impregnado con cationes potasio es similar para el resto de cationes de metales alcalinos, aunque en una proporción diferente dependiendo de la naturaleza del catión de metal alcalino y de la temperatura de activación final del catalizador impregnado (Fig. 4.9).

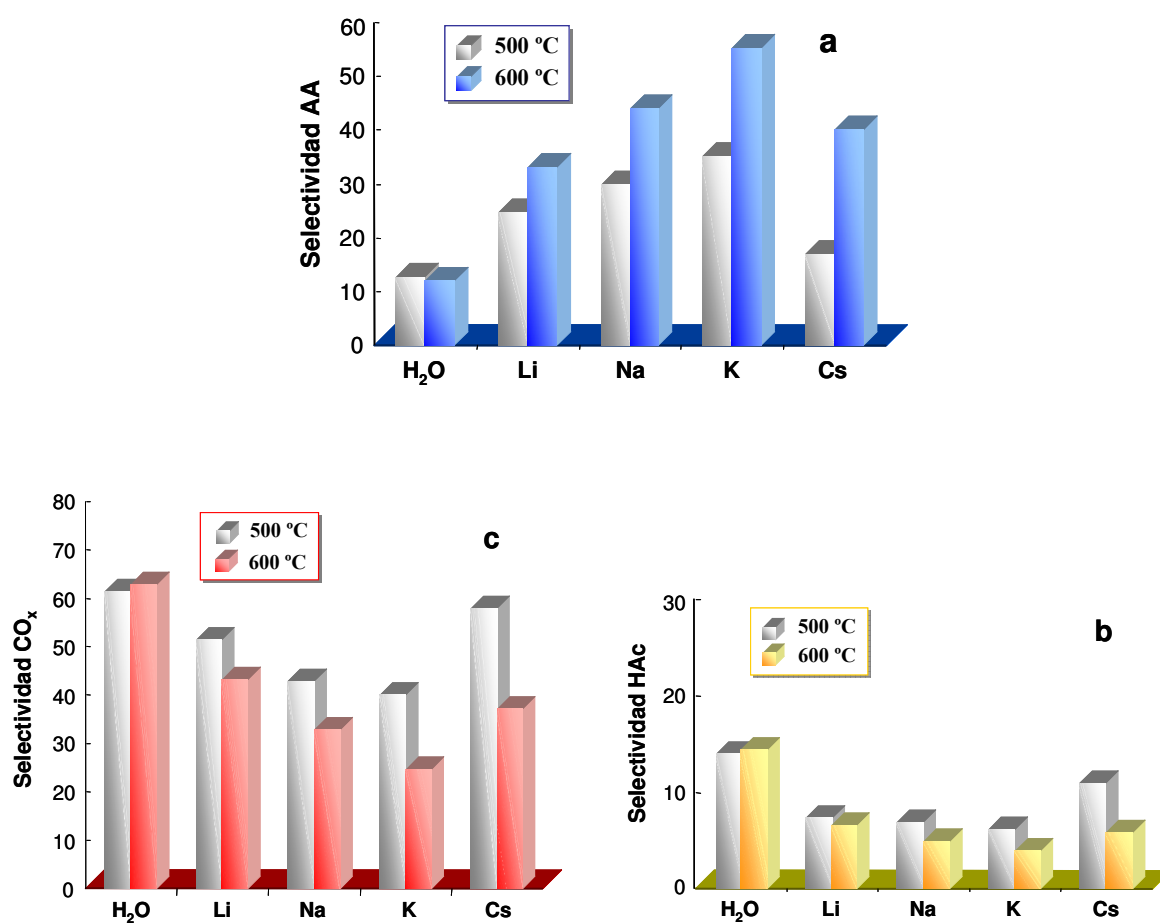


Figura 4.9 Selectividad a ácido acrílico (AA) (a), ácido acético (HAc) (b), y CO_x (c) durante la oxidación de propano sobre los catalizadores Sb-i-AX en función del catión de metal alcalino (A= Li, Na, K ó Cs) y de la temperatura de activación X= 500 (blanco) ó 600 °C (color). También se incluyen los catalizadores de referencia Sb-i-500 y Sb-i-600 impregnados sólo con H₂O. Condiciones de reacción: 380 °C y conversión de propano del 20 %. Resto de condiciones en el texto.

De los resultados de la Figura 4.9 se puede concluir que, en condiciones de iso-conversión de propano del 20 %, la selectividad a ácido acrílico (Fig. 4.9, a) es mayor para los catalizadores tratados a 600 °C que para los tratados a 500 °C, aunque en ambos casos se sigue la misma tendencia, aumentando la selectividad a ácido acrílico según aumenta el número atómico del metal alcalino incorporado (mostrando un máximo para los catalizadores con potasio).

Por otro lado, tanto la selectividad a óxidos de carbono (Fig. 4.9, c) como a ácido acético (Fig. 4.9, b), presenta una tendencia completamente opuesta a la observada para el ácido acrílico.

Por lo tanto, la modificación de catalizadores en esta dirección (eliminar centros ácidos no selectivos) parece ser un factor clave a la hora de desarrollar sistemas catalíticos más selectivos para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico.

A partir de nuestros resultados para la oxidación de propano y propeno se puede proponer el esquema de reacción que tiene lugar durante la oxidación de propano sobre este tipo de catalizadores (Figura 4.10).

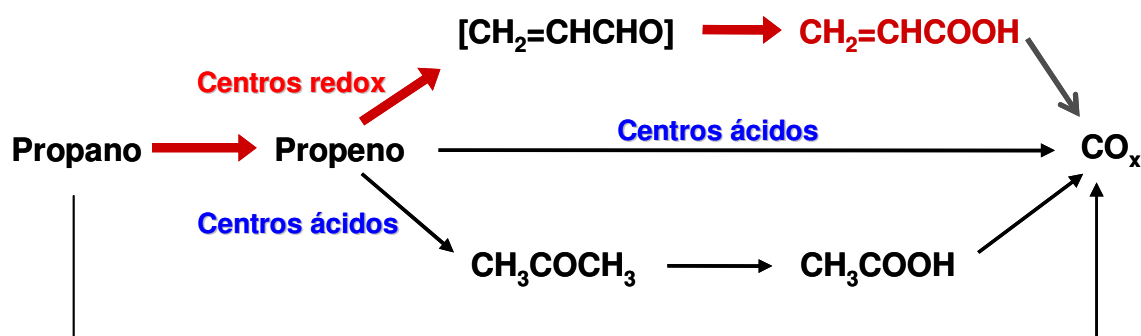


Figura 4.10 Esquema de reacción para la oxidación de propano sobre catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos Mo-V-Sb.

Este esquema de reacción es similar a esquemas propuestos anteriormente [137,150,197,220], donde el propileno (producto primario) puede considerarse como el intermedio de reacción a partir del cual se obtienen el resto de productos de oxidación parcial (acroleína/ácido acrílico o acetona/ácido acético), los cuales están relacionados con la presencia de centros redox o ácidos, respectivamente. Así, la distribución final de productos sería función de la proporción de cada uno de estos dos tipos de centros en la superficie del catalizador.

La presencia de centros ácidos (Brønsted o Lewis) podría favorecer la ruptura oxi-hidratativa de enlaces C-C del propileno (que da como resultado la formación de ácido acético y óxidos de carbono) frente a la oxidación alílica de propileno que está favorecida por la presencia de centros redox (responsable de la formación de ácido acrílico) [150,197,270]. Cabe indicar que, en función de los resultados de oxidación de propano (Fig. 4.8), los óxidos de carbono no sólo se forman por reacciones consecutivas de los diferentes productos de oxidación parcial, sino también por oxidación directa de propano (Fig. 4.10).

Los catalizadores sin dopar presentan una selectividad a ácido acrílico igual o menor que la selectividad a ácido acético (en la oxidación de propano) o acetona y ácido acético (en la oxidación de propeno), debido a la presencia de centros ácidos sobre la superficie del catalizador, tal y como se observa en los resultados de acidez (Fig. 4.2). La incorporación de cationes de metal alcalino sobre la superficie del catalizador favorece una eliminación drástica de centros ácidos, especialmente de los más fuertes, como se concluye de los resultados de TPD-NH₃ (Fig. 4.2), favoreciendo el mecanismo redox de oxidación alílica y aumentando así la formación de ácido acrílico. Sin embargo, nuestros resultados muestran que el alcance de este efecto depende tanto de la naturaleza del catión de metal alcalino impregnado, como de la temperatura de activación final del óxido Mo-V-Sb dopado.

4.1.5.3 Sobre la relación atómica K/Mo óptima.

Aunque no se ha incluido en el apartado de resultados, en el apartado 4.1.1 se hace referencia a la determinación (previa al estudio con el resto de alcalinos) de la relación K/Mo óptima (0.0025 molar) a la cual se obtiene la mayor selectividad a ácido acrílico para el catalizador impregnado y activado a 600 °C en flujo de N₂. Sin embargo, en estudios anteriormente publicados sobre la influencia de la incorporación de cationes potasio sobre catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Sb, la cantidad óptima de K resultó ser mayor (K/Mo= 0.005 molar) [150,270]. Hay que indicar que los materiales impregnados a los que se hace referencia se activaron a 500 °C en flujo de N₂.

En la Figura 4.11 se presenta la variación de la selectividad a ácido acrílico con la relación atómica K/Mo empleada para preparar (por impregnación) catalizadores MoVSbO, activados a 500 ó 600 °C.

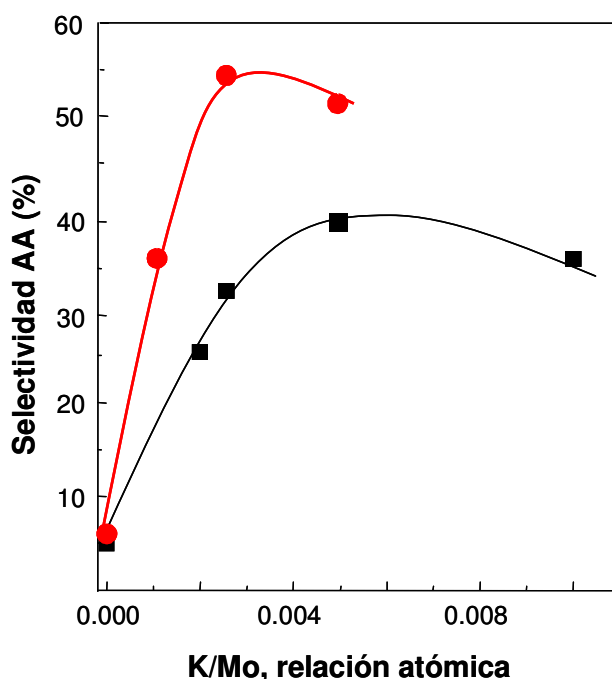


Figura 4.11 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) (para una conversión de propano del 30 %) con la relación atómica K/Mo usada para impregnar un catalizador MoVSbO, activado posteriormente a 500 (■) ó 600 °C (●). Los resultados de los catalizadores activados a 500 °C se han extraído de la referencia [150].

En general, se observa que los catalizadores dopados con potasio y activados a 600 °C son más selectivos a ácido acrílico durante la oxidación de propano, para todo el rango de relaciones K/Mo estudiado. Además, parece existir una dependencia entre la cantidad óptima de K⁺ y la temperatura de activación final del catalizador impregnado, de modo que a mayor temperatura de activación (600 °C), menor es la relación K/Mo requerida para obtener la máxima selectividad a ácido acrílico del material.

Aunque el estudio para diferentes relaciones A⁺/Mo no se ha realizado con el resto de cationes (Li, Na, Cs); a la vista de los resultados obtenidos, se puede suponer que debe existir una dependencia similar entre la cantidad óptima de metal alcalino y la temperatura de activación final del catalizador impregnado.

En principio, se podría pensar que la menor cantidad de metal alcalino necesaria para obtener el óptimo en los catalizadores activados a 600 °C, podría estar relacionada con la menor área superficial que presentan en general estos catalizadores frente a los activados a 500 °C (Tabla 4.1). Sin embargo, en el caso del K las áreas superficiales de los catalizadores preparados para este estudio con una relación K/Mo= 0.0025 y activados a 500 ó 600 °C son similares entre sí. Además, la densidad superficial de centros ácidos medida por TPD-NH₃ no disminuye para el catalizador activado a 600 °C (**Sb-i-K600**) respecto al activado a 500 °C (**Sb-i-K500**) (Tabla 4.1). Por lo tanto, parece evidente que para explicar la mejora de las propiedades catalíticas de los materiales Mo-V-Sb promovidos con metales alcalinos y activados a 600 °C, se deben considerar otros aspectos a parte de la disminución en la acidez del catalizador, que probablemente estén relacionados con transformaciones de fase en la superficie del material, lo que podría modificar, en parte, la distribución final de los cationes en superficie. En este sentido, se ha propuesto que la superficie de este tipo de catalizadores podría terminar en una monocapa de composición elemental diferente a la de la estructura interna del material [194].

4.2 Incorporación de metales alcalinos en el gel de síntesis.

4.2.1 Consideraciones generales

Como se ha visto en el apartado anterior, la incorporación de cationes de metales alcalinos sobre la superficie de un catalizador MoVSbO mediante un método de impregnación, mejora tanto la actividad como la selectividad durante la oxidación de propano y propeno a ácido acrílico.

Recientemente, Ueda y col. [151] han demostrado que la incorporación de potasio en el gel de síntesis empleado para la preparación de un catalizador MoVSbO, tiene efectos positivos similares a los que se observan cuando el potasio se adiciona mediante impregnación[150,270]. Por lo tanto, parece interesante estudiar el efecto de la incorporación de diferentes metales alcalinos en el gel de síntesis empleado en la preparación hidrotérmal de catalizadores MoVSbO, y comparar los resultados con los obtenidos para los catalizadores en los que el metal alcalino se incorpora mediante una impregnación húmeda.

Para ello, en este apartado se han preparado catalizadores de óxidos metálicos mixtos Mo-V-Sb con cationes de metales alcalinos (Li, Na, K, Rb ó Cs), mediante un método hidrotérmal empleando un gel de síntesis acuoso compuesto de heptamolibdato amónico, sulfato de vanadilo, sulfato de antimonio y el carbonato de metal alcalino correspondiente con una relación atómica Mo/V/Sb/A de 1/0.25/0.15/*a* (A= Li, Na, K, Rb ó Cs; *a* de 0.00 a 0.08). Las características del procedimiento seguido se pueden ver con detalle en la sección 2.1.1.1. El material que se obtuvo en cada caso se sometió a un proceso de activación a 600 °C en flujo de N₂ durante 2 h. Los catalizadores finalmente obtenidos han sido nombrados como Sb-A*a*, donde “A” se sustituye por metal alcalino incorporado (Li, Na, K, Rb ó Cs) y “*a*” es 1, 2, 4, 6 ó 8 según la relación atómica A/Mo empleada en el gel de síntesis (0.01, 0.02, 0.04, 0.06 y 0.08, respectivamente).

Los catalizadores se han caracterizado mediante diversas técnicas físico-químicas y se han estudiado sus propiedades catalíticas para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico. Con fines comparativos, los resultados obtenidos se contrastarán con los del catalizador MoVSbO libre de metal alcalino, **Sb-3** (estudiado en el apdo. 3.1).

4.2.2 Caracterización físico-química de los materiales

En la Tabla 4.4 se presentan de forma comparativa las características generales de los catalizadores Mo-V-Sb-A (donde A= Li, Na, K, Rb, Cs) preparados con una relación atómica A/Mo de 0.04 en el gel de síntesis. Comparativamente, se incluyen también las características del catalizador preparado en ausencia de metal alcalino, **Sb-3** (discutido en el Capítulo 3).

Tabla 4.4 Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb preparados con metal alcalino en el gel de síntesis, serie **Sb-A4**.

Catalizador	Composición gel ^a	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Fases cristalinas ^b	Análisis AES-ICP ^c
	Mo/V/Sb/A			Mo/V/Sb/A
Sb-3	1/0.25/0.15/0.00	14.0	M1, M2	1.00/0.25/0.16/ 0.000
Sb-Li4	1/0.25/0.15/0.04	8.5	M1, M2 > $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$	1.00/0.26/0.15/ 0.003
Sb-Na4	1/0.25/0.15/0.04	8.2	M1, M2 > $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$	1.00/0.26/0.15/ 0.013
Sb-K4	1/0.25/0.15/0.04	8.6	M1, M2	1.00/0.29/0.11/ 0.017
Sb-Rb4	1/0.25/0.15/0.04	6.3	M1, M2 > MoO_3	1.00/0.26/0.17/ 0.026
Sb-Cs4	1/0.25/0.15/0.04	7.5	M1, M2 >> $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$	1.00/0.25/0.14/ 0.038

^{a)} Composición nominal del gel de síntesis hidrotermal. (A= metal alcalino).

^{b)} Fases cristalinas determinadas por DRX: M1= $(\text{Sb}_2\text{O})M_{20}\text{O}_{56}$; M2= $(\text{Sb}_2\text{O})M_6\text{O}_{19}$ (M= Mo, V); $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ [JCPDS: 33-105]; MoO_3 ortorrómbica [JCPDS: 5-508] y hexagonal [JCPDS: 21-0569].

^{c)} Análisis químico por espectroscopía de emisión atómica (AES-ICP) de los materiales activados a 600 °C en flujo de N_2 . (A= metal alcalino).

En general, el área superficial que presentan estos catalizadores es relativamente pequeña, aunque se observa una disminución de la misma en los catalizadores preparados con metal alcalino respecto al catalizador sin metal alcalino (**Sb-3**).

Por otro lado, los resultados del análisis químico de los catalizadores de la serie **Sb-A4** activados a 600 °C/N₂, mediante AES-ICP (Tabla 4.4), sugieren que el metal alcalino se ha incorporado al catalizador. Sin embargo, debemos destacar que: **i**) En el catalizador final no se incorpora todo el metal alcalino adicionado en el gel de síntesis, y **ii**) la cantidad de metal alcalino que se incorpora depende de la naturaleza del mismo, siendo mayor según aumenta el tamaño del catión de metal alcalino adicionado.

En la Figura 4.12 se muestran los difractogramas de rayos-X (DRX) de polvo del catalizador MoVSbO sin metal alcalino (**Sb-3**) y de los catalizadores de la serie **Sb-A4** (A= Li, Na, K, Rb ó Cs), antes (Fig. 4.12, izq.) y después del proceso de activación a 600 °C en flujo de N₂ (Fig. 4.12, dcha.). Las fases cristalinas mayoritarias presentes en los catalizadores activados se resumen en la Tabla 4.4.

Los difractogramas de los materiales **Sb-A4** sin activar son muy similares entre sí, presentando picos de difracción a $2\theta = 6.6, 7.8, 8.9, 10.7, 22.2,$ y 27.1° (Fig. 4.12, izq.), lo que indica la formación de la fase M1, $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ ($M = \text{Mo}$ y V) [176]. Sin embargo, no se puede descartar la presencia de impurezas de fase MoO_3 ortorrómbica [JCPDS: 5-508], cuyas reflexiones más características aparecen a $2\theta = 12.7, 23.3$ y 27.3° .

Es importante señalar que, en general tampoco se aprecian diferencias entre los DRX de los materiales sin activar preparados con otras relaciones atómicas A/Mo comprendidas entre 0.00 y 0.08 (difractogramas no mostrados).

Sin embargo, tras la activación a 600 °C/N₂, en todos los catalizadores se observa la aparición de nuevos picos de difracción a $2\theta = 22.3, 28.2, 36.2, 45.4$ y 50.0° (Fig. 4.12, dcha), relacionados con la presencia de fase M2, $(\text{SbO})_2\text{M}_6\text{O}_{18}$ ($M = \text{Mo}$ y V) [176]. Esto sugiere una descomposición parcial de fase M1 durante el tratamiento térmico, semejante a la observada en catalizadores $\text{MoVTe}(\text{Nb})\text{O}$ [141,262]. Además de estas nuevas reflexiones, en el difractograma del catalizador activado **Sb-Na4** también se observan otras reflexiones de menor intensidad, a $2\theta = 22.0, 26.4, 26.7$ y 30.6° , características de la fase $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ [JCPDS: 33-105].

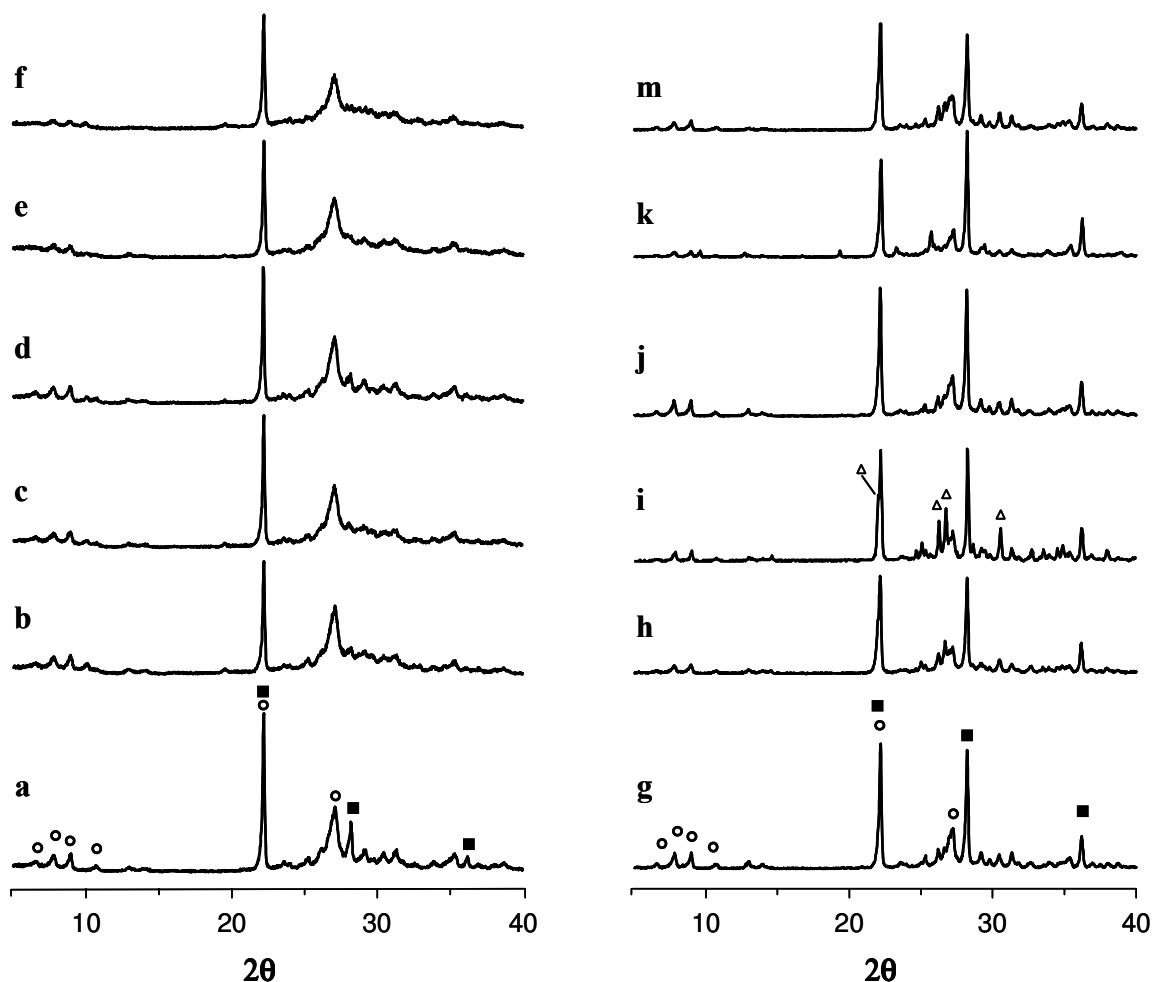


Figura 4.12 Difractogramas de rayos-X de los catalizadores MoVSbO con y sin metal alcalino, antes (izq.) y después de la activación a 600 °C/N₂ (dcha.): **Sb-3**, (a, g); **Sb-Li4**, (b, h); **Sb-Na4**, (c, i); **Sb-K4**, (d, j); **Sb-Rb4**, (e, k); **Sb-Cs4**, (f, m). Símbolos: (○) Fase M1, (■) Fase M2 y (Δ) $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$.

En la Figura 4.13 se muestran los DRX de polvo de catalizadores activados preparados con diferentes cantidades de litio (Fig. 4.13, izq.) o potasio (Fig. 4.13, dcha.).

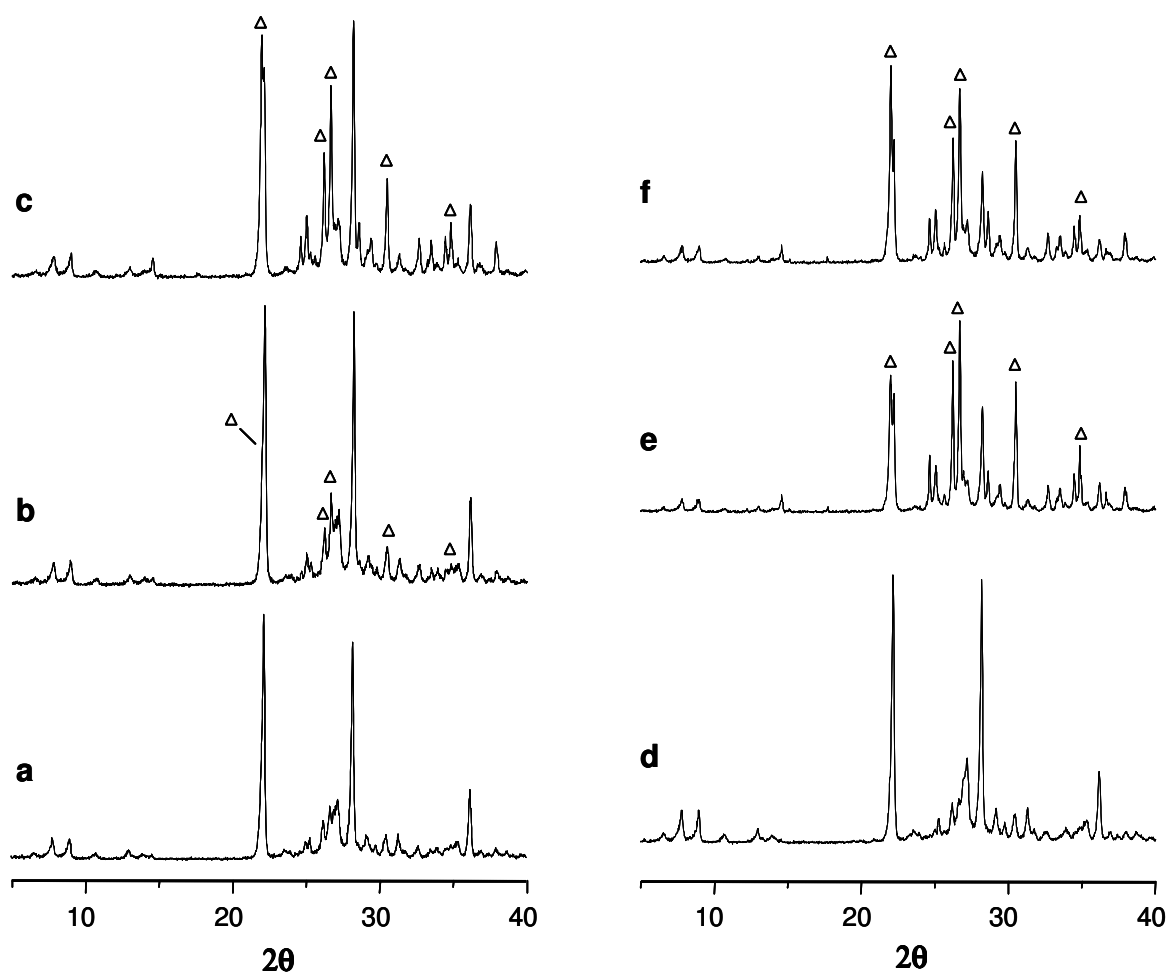


Figura 4.13 Difractogramas de rayos-X de catalizadores óxidos Mo-V-Sb-A (A = Li ó K) preparados con diferente cantidad (A/Mo entre 0.02 y 0.08) de Li (izq.) o de K (dcha.) y activados a 600 °C/N₂: a) Sb-Li₂, b) Sb-Li₄, c) Sb-Li₈, d) Sb-K₄, e) Sb-K₆, f) Sb-K₈. Símbolos: (Δ) Sb₂Mo₁₀O₃₁.

Se puede observar que la intensidad de las reflexiones características de la fase cristalina tipo Sb₂Mo₁₀O₃₁ ($2\theta = 22.0, 26.4, 26.7$ y 30.6°) aumenta al incrementar la relación A/Mo en el gel de síntesis empleado, mientras disminuyen las correspondientes a la fase M2 y, en especial, las de la fase M1.

Por tanto, se puede concluir que la formación de $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ está favorecida para los materiales preparados con Na, Li ó K, especialmente cuando aumenta el contenido de metal alcalino en el gel de síntesis (relaciones atómicas $\text{A}/\text{Mo} > 0.04$).

En el caso de los catalizadores con rubidio se observan algunas particularidades a destacar. Así, en el difractograma del catalizador activado **Sb-Rb4** (Fig. 4.12, *k*) se observa, además de las fases M1 y M2 y de la fase MoO_3 -orto (minoritaria), la aparición de nuevos picos de difracción a $2\theta = 9.6, 19.4, 25.7, 29.4$ y 35.5° , que corresponden a una fase con estructura tipo MoO_3 -hexa (molibdita hexagonal) [JCPDS: 21-0569]. Estos picos de difracción no se observan en el resto de catalizadores, ni para el material preparado con una relación atómica $\text{Rb}/\text{Mo} = 0.02$ (Figura 4.14, *a*). Sin embargo, la intensidad de estas reflexiones aumenta al incrementar la relación Rb/Mo en el gel de síntesis de 0.04 a 0.06 (Fig. 4.14, difractogramas *b* y *c*, respectivamente).

El caso de los materiales preparados con Cs es también singular, ya que se aprecia una tendencia opuesta a la del resto de metales alcalinos. Así, para los materiales preparados con Cs, la presencia de $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ disminuye al aumentar la relación Cs/Mo en el gel de síntesis (Fig. 4.14, d-f). Por tanto, aunque se observa una descomposición parcial de fase M1 durante la activación térmica, ésta es menor en el caso de los catalizadores con Cs y se dirige hacia la formación de fase M2; al contrario de lo que ocurre para el resto de metales alcalinos, donde hemos visto que la estabilidad de la fase M1 disminuye al aumentar la relación A/Mo en el gel de síntesis, favoreciendo la formación de estructura tipo $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (para Li, Na ó K) ó MoO_3 -hexa (para Rb). Esto sugiere que la presencia de iones Cs^+ ejerce un efecto estabilizador frente a la transformación de fase M1 en estructura tipo $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$, debido probablemente a la relación carga/radio del catión Cs^+ que favorece su incorporación en los canales heptagonales de la estructura tipo M1 aumentando su estabilidad [177,188]. Esto coincidiría con los resultados presentados en el apartado

anterior (4.1) para el caso de los catalizadores MoVSbO impregnados con Cs⁺ y activados a 600 °C.

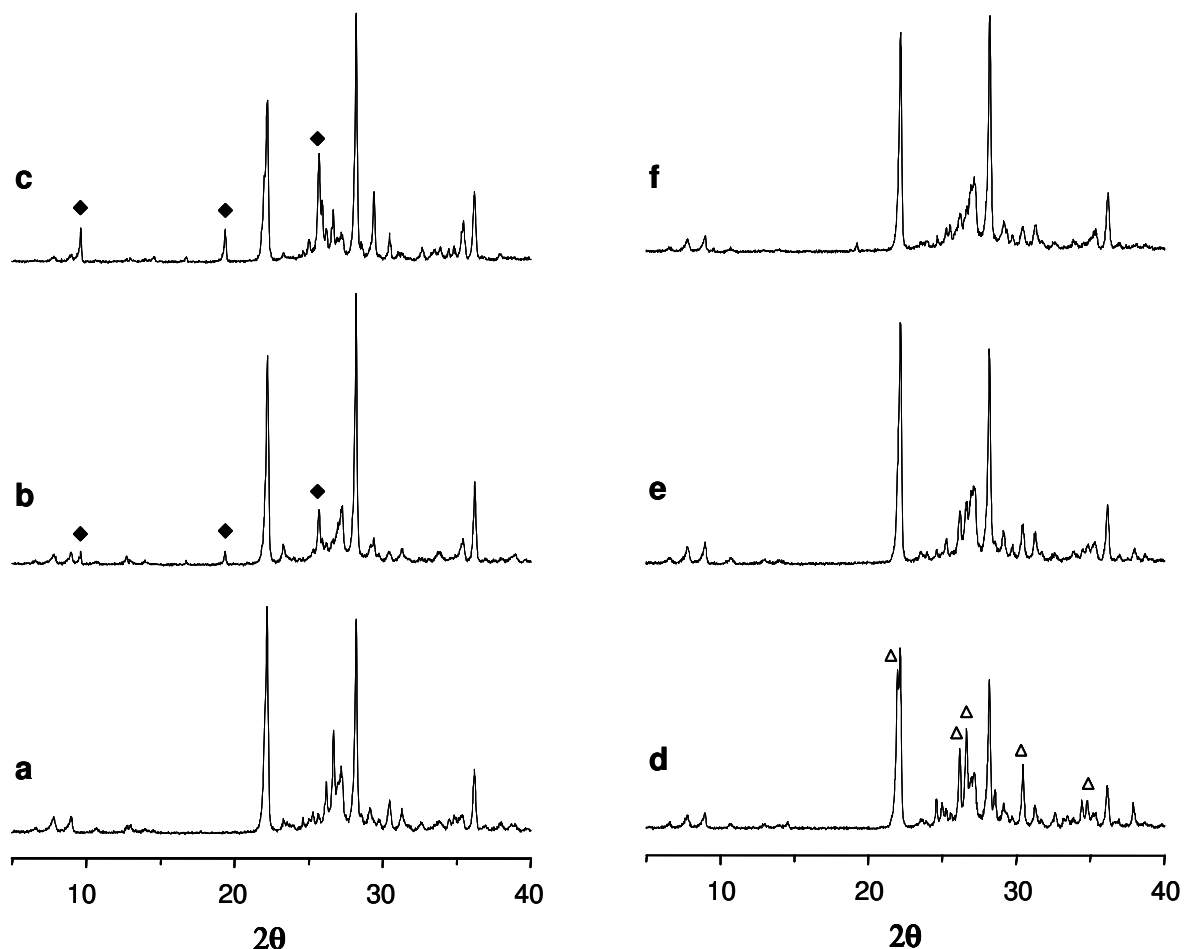


Figura 4.14 Difractogramas de rayos-X de catalizadores óxidos Mo-V-Sb-A (A = Rb ó Cs) preparados con diferente cantidad (A/Mo entre 0.02 y 0.08) de Rb (izq.) o de Cs (dcha.) y activados a 600 °C/N₂: a) **Sb-Rb2**, b) **Sb-Rb4**, c) **Sb-Rb6**, d) **Sb-Cs2**, e) **Sb-Cs4**, f) **Sb-Cs8**. Símbolos: (◆) Molibdita hexagonal.

Con el fin de conocer la morfología de estos materiales, se han analizado comparativamente, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), los catalizadores activados de la serie **Sb-A4** y el catalizador preparado sin metal alcalino (**Sb-3**).

En la Figura 4.15 se muestran micrografías SEM obtenidas para el catalizador **Sb-3**. En éstas se puede apreciar fundamentalmente la presencia de cristales

alargados de diversos tamaños, aunque los más abundantes tienen longitudes de 5-15 μm , con diámetros entre 0.5-2.5 μm aproximadamente.

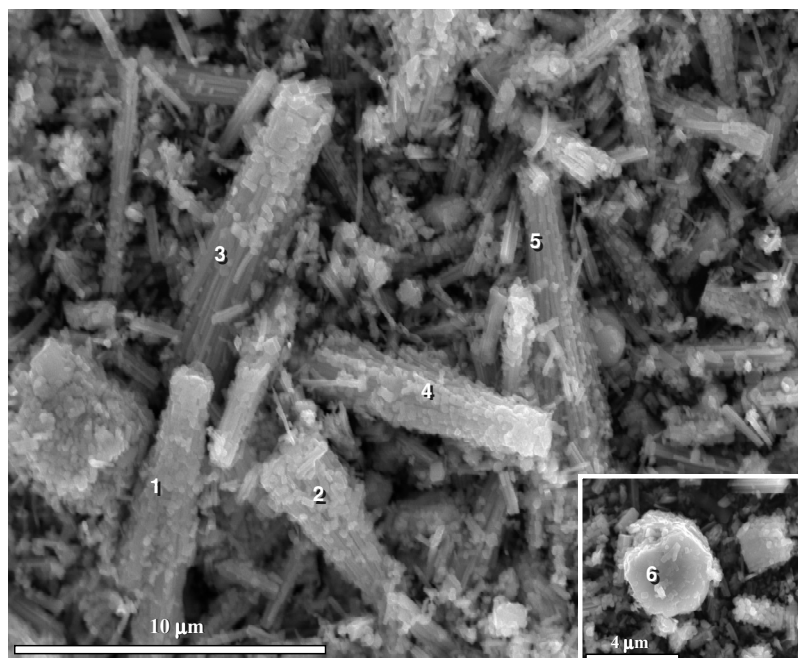


Figura 4.15 Imágenes de SEM del catalizador **Sb-3** activado a 600 $^{\circ}\text{C}/\text{N}_2$. Los puntos numerados marcan las zonas donde se han realizado análisis con EDS (resultados en la Tabla 4.5).

Además, también se observa la presencia de cristales más compactos con una morfología circular irregular semejante a la forma de una pastilla (Fig. 4.15, n $^{\circ}$ 6).

Los cristales alargados presentan estrías paralelas al eje longitudinal, y parecen estar formados, a su vez, por aglomerados de cristales con forma de bastoncillos ordenados todos en la misma dirección (a lo largo del eje longitudinal). Las imágenes de estos cristales con forma de bastón son muy similares a imágenes de catalizadores MoVTe(Nb)O con fase M1 [154,257,279]. Por otra parte, los análisis químicos de estos cristales, realizados mediante un dispositivo de EDS acoplado al microscopio, revelan una composición química, con relaciones atómicas Sb/ M entre 0.06 y 0.08 (Tabla 4.5, catalizador **Sb-3**, partículas 1-5), muy similar a la estequiometría teórica de la fase M1, $\text{Sb}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ (Sb/ M = 0.1; donde M = Mo y V),

mientras que los cristales más compactos con forma de pastilla, presentan mayores contenidos de Sb (Sb/M alrededor de 0.3) lo que se corresponde con la estequiometría de una fase M_2 , $(SbO)_2M_6O_{18}$ ($Sb/M= 0.33$; donde $M= Mo$ y V).

En cuanto a los catalizadores de la serie **Sb-A4** (para $A= Li, Na, K$ ó Rb) (Figura 4.16, a-d), las micrografías de los distintos materiales muestran un aspecto bastante similar entre ellas con pequeñas diferencias dependiendo del metal alcalino incorporado.

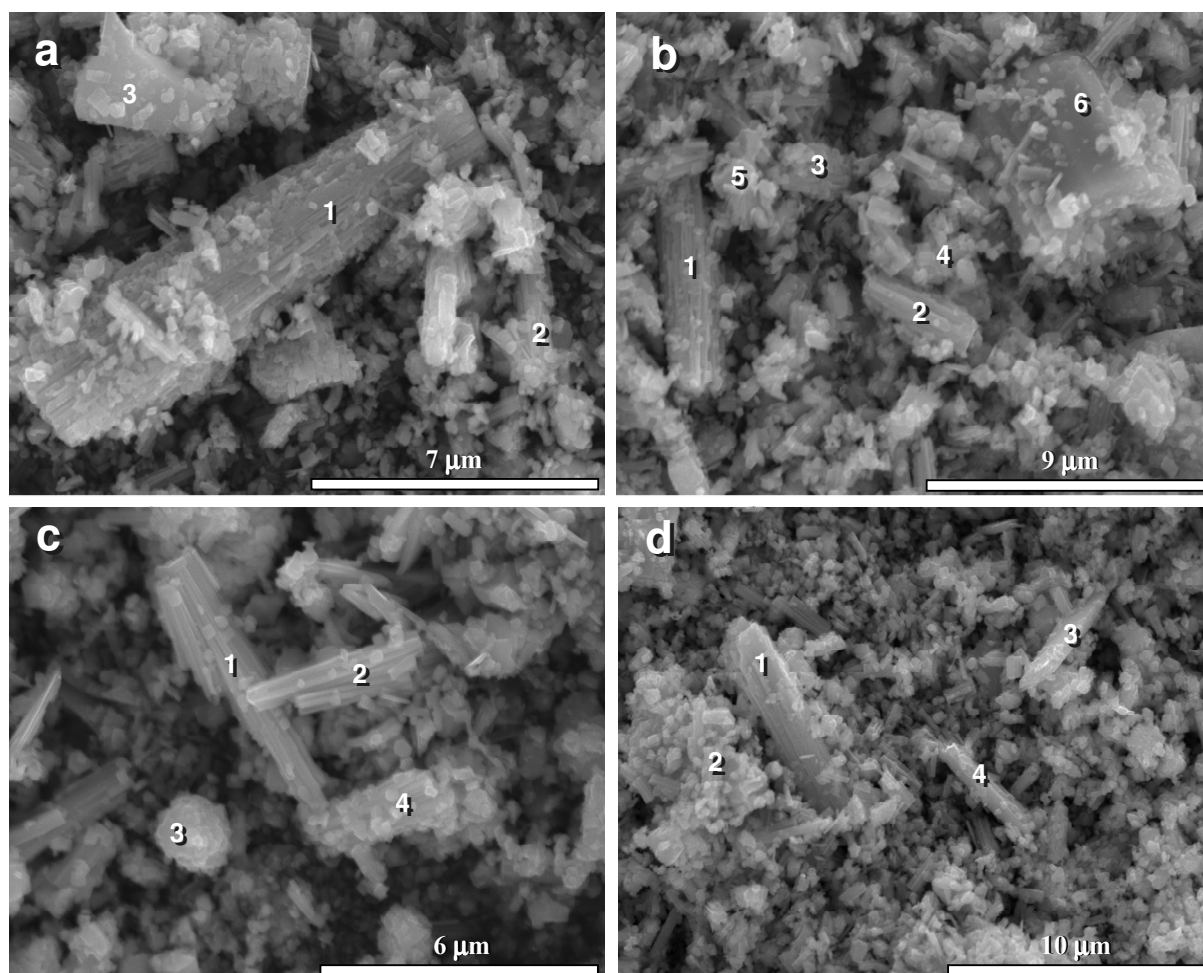


Figura 4.16 Imágenes de SEM de los catalizadores de la serie Sb-A4 activados: a) **Sb-Li4**, b) **Sb-Na4**, c) **Sb-K4**, y d) **Sb-Rb4**. Los números marcan las zonas donde se han realizado análisis con EDS (resultados en la Tabla 4.5).

En general, se observa la presencia de cristales alargados y estriados como en el caso del catalizador **Sb-3** (Fig. 4.15), aunque tanto el número como el tamaño de éstos cristales se ha reducido considerablemente con la incorporación del metal alcalino en el material, especialmente para el catalizador preparado con potasio. En su lugar, prolifera la presencia de agregados de cristales mucho más pequeños (con tamaños entre 100-1000 nm), cuya presencia en el catalizador **Sb-3** es muy minoritaria.

Sin embargo, en la imagen de SEM del catalizador preparado con cesio, **Sb-Cs4** (Fig. 4.17), se observa un cambio drástico en la morfología de los cristales respecto al resto de materiales. Así, los cristales, aunque también alargados, son mucho más finos, con una apariencia fibrosa. Además, la imagen de SEM del catalizador **Sb-Cs4** muestra un aspecto más homogéneo comparado con el resto de catalizadores con metal alcalino.

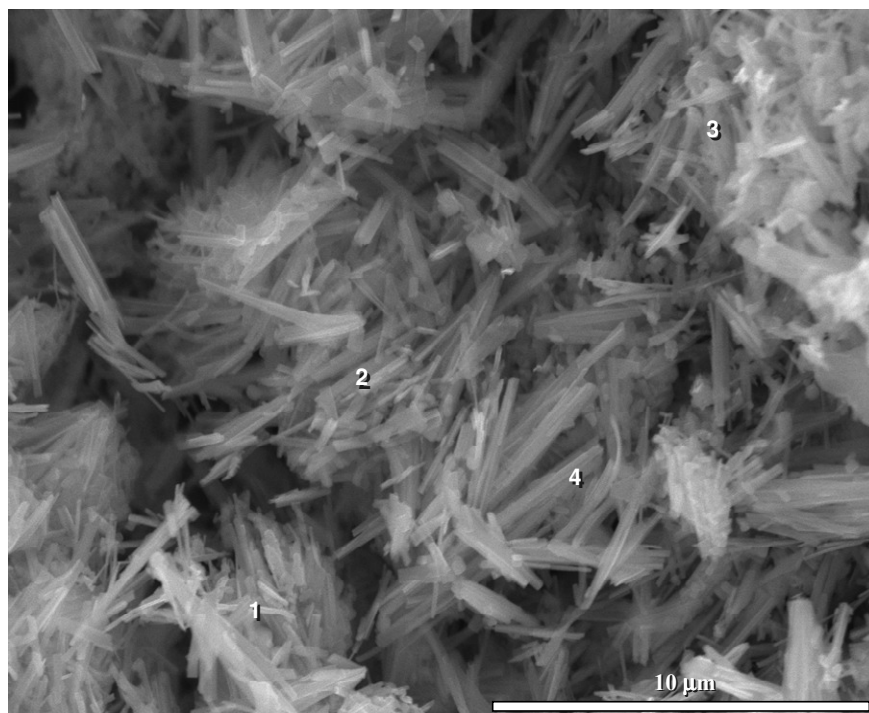


Figura 4.17 Imágen de SEM para el catalizador **Sb-Cs4**. Los números marcan las zonas donde se han realizado análisis con EDS (resultados en la Tabla 4.5).

Por otro lado, y aunque no aparecen claramente en las micrografías mostradas de las Figuras 4.16 y 4.17, en los materiales activados de la serie **Sb-A4** también se han encontrado cristales compactos con forma de pastilla, parecidos al que se observa para el catalizador **Sb-3** (Fig. 4.15, nº 6), cuyas composiciones son similares a la de la fase M2 (Tabla 4.5).

Tabla 4.5 Resultados de los análisis EDS-SEM de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb preparados con o sin metal alcalino en el gel de síntesis.

Catalizador	Análisis EDS ^a		
	Imagen SEM	Partículas	Mo/V/Sb/A
Sb-3	Fig. 4.15	1-5	1.00/0.22-0.25/0.07-0.10/ 0.00
		6	1.00/0.21-0.22/0.30-0.31/ 0.00
Sb-Li4	Fig. 4.16, a	1 y 2	1.00/0.19-0.25/0.06-0.11/ <i>n.d</i>
		3	1.00/0.13-0.14/0.18-0.20/ <i>n.d</i>
		<i>x</i>	1.00/0.20-0.23/0.30-0.35/ <i>n.d</i>
Sb-Na4	Fig. 4.16, b	1-5	1.00/0.22-0.24/0.07-0.10/ 0.00-0.02
		6	1.00/0.07-0.08/0.19-0.20/ 0.00-0.01
		<i>x</i>	1.00/0.21-0.24/0.31-0.34/ 0.00
Sb-K4	Fig. 4.16, c	1-4	1.00/0.26-0.32/0.09-0.11/ 0.02
		<i>x</i>	1.00/0.23-0.25/0.31-0.35/ 0.00
Sb-Rb4	Fig. 4.16, d	1 y 2	1.00/0.22-0.24/0.07-0.10/ 0.02-0.03
		3 y 4	1.00/0.11-0.14/0.04-0.07/ 0.01
		<i>x</i>	1.00/0.18-0.23/0.31-0.36/ 0.01
Sb-Cs4	Fig. 4.17, e	1-4	1.00/0.22-0.27/0.06-0.10/ 0.04-0.06
		<i>x</i>	1.00/0.12-0.15/0.28-0.29/ 0.02

^a) Análisis químico, por espectroscopía de dispersión de energías de rayos-X, del área seleccionada por microscopía SEM (Fig. 4.15, 4.16 y 4.17). *n.d.*: no determinado. El Li es demasiado ligero para poder ser analizado por EDS. *x*: se refiere a cristales de fase M2 que no se muestran en las fotografías de SEM.

Los análisis de EDS revelan que, tanto los cristales grandes alargados (Fig. 4.16: a, 1; b, 1 y 2; c, 1 y 2; d, 1), como los agregados de cristales más pequeños (Fig. 4.16: a, 2; b, 3-5; c, 3-5; d, 2), y los cristales en forma de aguja que aparecen en el caso del catalizador con cesio (Fig. 4.17), presentan una relación estequiométrica similar a la de la fase M1 (Tabla 4.5), confirmando además que los metales alcalinos se han incorporado en este tipo de cristales, aunque en diferente proporción dependiendo del metal alcalino.

Estos resultados coinciden con los análisis de ICP (Tabla 4.4), en los que la cantidad de metal alcalino incorporada a los cristales de tipo M1 es mayor según aumenta el número atómico del metal alcalino adicionado a la síntesis.

Por otra parte, en las micrografías de los catalizadores **Sb-Li4** y **Sb-Na4** se puede apreciar la presencia de otro tipo de cristales menos abundante (Fig. 4.16, a-3 y b-6, respectivamente) con apariencia compacta como la de la fase M2, pero con un contorno más recto, que de acuerdo con los resultados de EDS (relación Sb/(Mo+V) próxima a 0.2) (Tabla 4.5) y de DRX (Fig. 4.12 y Tabla 4.4), probablemente corresponden a estructuras tipo $Sb_2M_{10}O_{31}$ ($M= Mo$ y V). En cambio, los cristales compactos y planos que se muestran en la imagen del catalizador **Sb-Rb4** (Fig. 4.16, d, cristales 3 y 4), corresponderían a una fase con estructura tipo molibdita hexagonal, de acuerdo con los resultados de DRX (Fig. 4.12 y Tabla 4.4).

Es importante señalar que, en general, la presencia de metales alcalinos se observa mayoritariamente en los cristales de fase M1, mientras que es prácticamente despreciable en el resto de fases cristalinas.

En la Figura 4.18 se muestran los espectros de infrarrojo de los catalizadores **Sb-A4**. Con fines comparativos, se incluye el espectro del catalizador sin metal alcalino, **Sb-3** (Fig. 4.18, a). Todos los espectros presentan bandas a 920, 897, 867, 806, 715, 650, 600, 550 y 460 cm^{-1} , aunque con diferente intensidad.

La presencia de bandas a 905, 875, 825 y 575 cm^{-1} se ha relacionado con la presencia de Mo_5O_{14} [280] ó de $(\text{Te}_2\text{O})M_{20}\text{O}_{56}$ ($M= \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$) [226], mientras que las bandas a 925, 721, 580 y 450 cm^{-1} se han observado en materiales que presentan la fase $(\text{Te}_2\text{O})M_6\text{O}_{19}$ ($M= \text{Mo}$ y V) [185]. De acuerdo con esto y con los resultados de DRX, las bandas en los espectros de la Figura 4.18 se pueden asociar con la presencia mayoritaria de las fases $(\text{Sb}_2\text{O})M_{20}\text{O}_{56}$ y $(\text{Sb}_2\text{O})M_6\text{O}_{19}$ ($M= \text{Mo}$ y V), siendo evidente la equivalencia que existe entre las bandas de las fases M1 y M2 descritas en materiales con telurio y las bandas observadas para los materiales con antimonio.

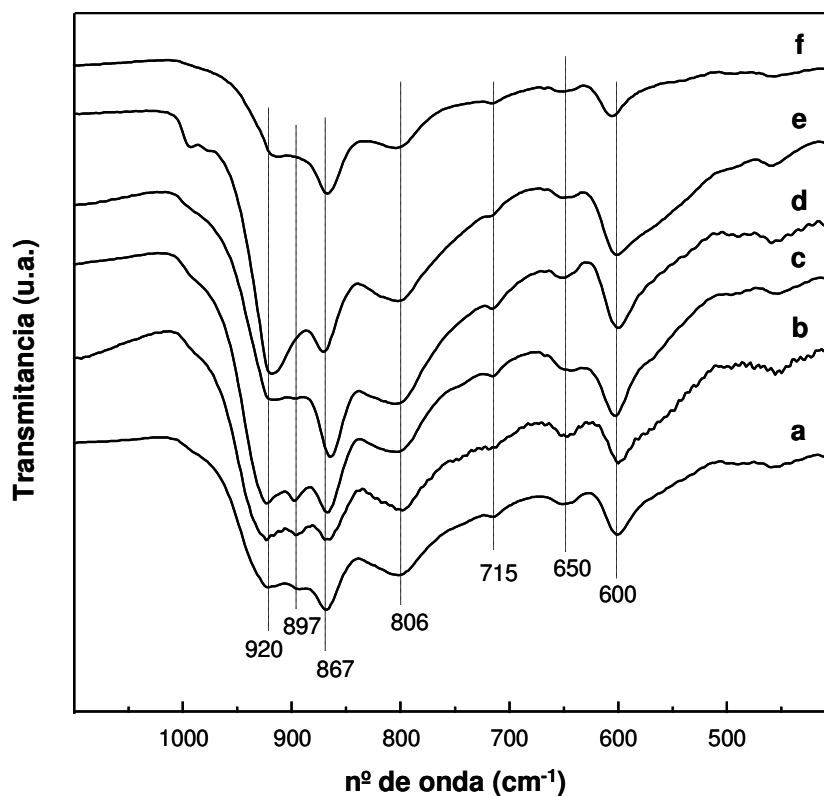


Figura 4.18 Espectros de transmisión IR de los catalizadores: a) **Sb-3**; b) **Sb-Li4**; c) **Sb-Na4**; d) **Sb-K4**; e) **Sb-Rb4**; f) **Sb-Cs4**.

La banda en torno a 920 cm^{-1} está seguramente relacionada con enlaces $M\text{-Ot}$ ($M= \text{Mo}, \text{V}$; Ot : oxígeno terminal) [280,281], mientras que las bandas a 870, 805,

715 y 650 cm^{-1} , probablemente se deben a vibraciones anti-simétricas de los enlaces puente Mo-O-X (X= Mo ó Sb) [280,281].

Por otro lado, la banda a 897 cm^{-1} sólo se observa en el catalizador **Sb-3** y en los catalizadores con Li, Na ó K. Si tenemos en cuenta los resultados de DRX esta banda podría estar relacionada con la presencia de la fase tipo $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$, que no se observa en los catalizadores con Rb ó Cs.

Con el fin de determinar la acidez de estos materiales, se ha llevado a cabo un estudio de desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3). En la Figura 4.19, se muestran las curvas de TPD- NH_3 normalizadas obtenidas para los catalizadores Sb-A4 (donde A= Li, Na, K, Rb ó Cs), mientras que la cantidad de NH_3 quimisorbida a 100 °C (medida en el equilibrio y en condiciones estándar) y la temperatura del máximo de desorción para cada catalizador, se presentan en la Tabla 4.6. Con fines comparativos también se incluyen los resultados obtenidos para el catalizador **Sb-3**.

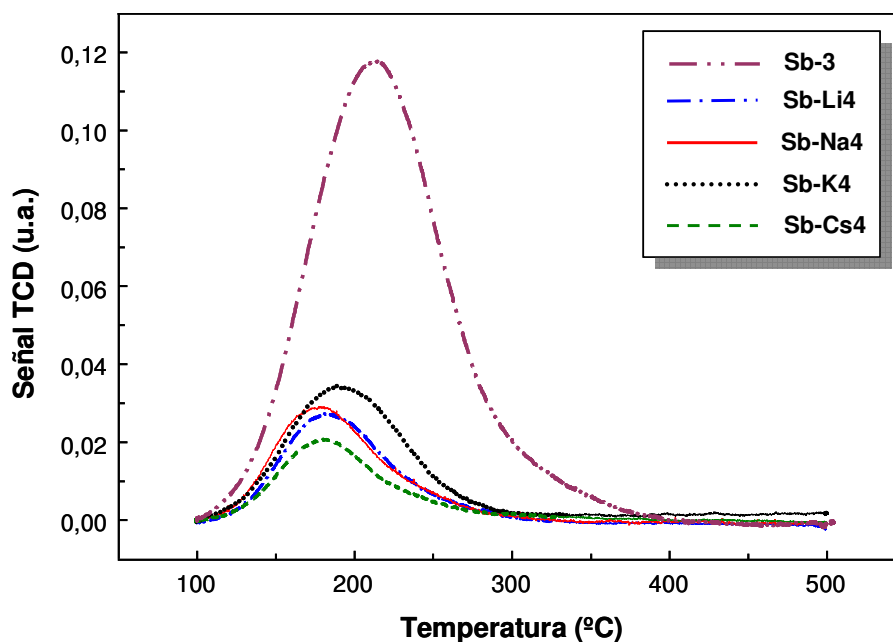


Figura 4.19 Curvas de TPD- NH_3 obtenidas para los catalizadores de la serie **Sb-A4**, basados en óxidos mixtos de Mo-V-Sb-A (A= Li, Na, K, ó Cs). Comparativamente, se incluyen los resultados del catalizador preparado sin metal alcalino (**Sb-3**).

Los resultados de TPD-NH₃ muestran que el número de centros ácidos en el catalizador sin metal alcalino es considerablemente mayor que en los catalizadores que contienen metal alcalino (Tabla 4.6), lo que sugiere que la incorporación del metal alcalino favorece la desaparición de la mayoría de los centros ácidos.

Tabla 4.6 Resultados de los experimentos de TPD-NH₃ sobre catalizadores Mo-V-Sb preparados con metal alcalino en el gel de síntesis, serie Sb-A4.

Catalizador ^a	TPD-NH ₃		
	($\mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$) ^b	($\mu\text{molNH}_3 \text{ m}^{-2}$) ^c	T _{max} (°C) ^d
Sb-3	320.0	22.9	214
Sb-Li4	69.2	8.1	185
Sb-Na4	102.3	12.5	175
Sb-K4	80.6	9.4	190
Sb-Rb4	49.1	7.8	173
Sb-Cs4	30.3	4.0	183

^a) Catalizadores preparados sin metal alcalino, **Sb-3**, o con metal alcalino, Sb-A4 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs; relación molar A/Mo de 0.04 en el gel); ^b) Resultados calculados a partir del volumen de NH₃ quimisorbido en el equilibrio a 100 °C medido en condiciones estándar; ^c) Calculado usando el área BET (Tabla 4.4); ^d) Temperatura del máximo de desorción de la curva de TPD-NH₃.

Por otra parte, la temperatura a la que se observa el máximo de desorción de NH₃ para el catalizador sin metal alcalino (214 °C) es mayor que en el caso de los catalizadores con metal alcalino incorporado (entre 170 y 190 °C), lo que indica que el catalizador cuando se prepara sin metal alcalino presenta centros ácidos fuertes que desaparecen en los materiales preparados con metal alcalino. No obstante, los catalizadores con metal alcalino siguen presentando una pequeña cantidad de centros ácidos más débiles, cuya concentración aumenta siguiendo la tendencia: Cs < Rb < Li < K < Na (Tabla 4.6).

Estos resultados son similares a los obtenidos para los catalizadores MoVSbO con metales alcalinos incorporados por impregnación (Tabla 4.1), lo que sugiere un mismo efecto, independientemente del método por el que se ha incorporado el metal alcalino al catalizador. Sin embargo, debido probablemente a las limitaciones de la técnica, no se observa ninguna tendencia clara en cuanto a las propiedades ácidas en función del tipo de metal alcalino.

4.2.3 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano

La Figura 4.20 muestra la variación de la conversión de propano (para una temperatura de reacción de 380 °C y un tiempo de contacto, W/F, de 400 g_{Cat.} h mol_{C₃H₈}⁻¹) y de la selectividad a ácido acrílico (determinada a 380 °C y a iso-conversión de propano del 20 %) frente a la relación atómica K/Mo en el gel de síntesis que se empleó para preparar el catalizador, obtenidas durante la oxidación de propano con los catalizadores resultantes.

Se puede observar que la conversión de propano disminuye cuando aumenta la relación molar K/Mo en el gel. Esto se debe, probablemente, a la progresiva disminución del área superficial de los catalizadores resultantes, que varía desde 14 (para el catalizador sin K) hasta 3 m²g⁻¹ (para el catalizador preparado con K/Mo= 0.8).

Por otra parte, la selectividad a ácido acrílico (para una misma conversión de propano del 20 %) aumenta con el contenido de potasio en el gel de síntesis, presentando un máximo para el catalizador preparado con una relación atómica K/Mo de 0.04.

Ueda y col. [151] realizaron un estudio similar, aunque en su caso los mejores comportamientos catalíticos se observaron para relaciones atómicas K/Mo en el gel de síntesis mayores que 0.04 (Mo/V/Sb/K de 6/2/1/1.3, con K/Mo= 0.22).

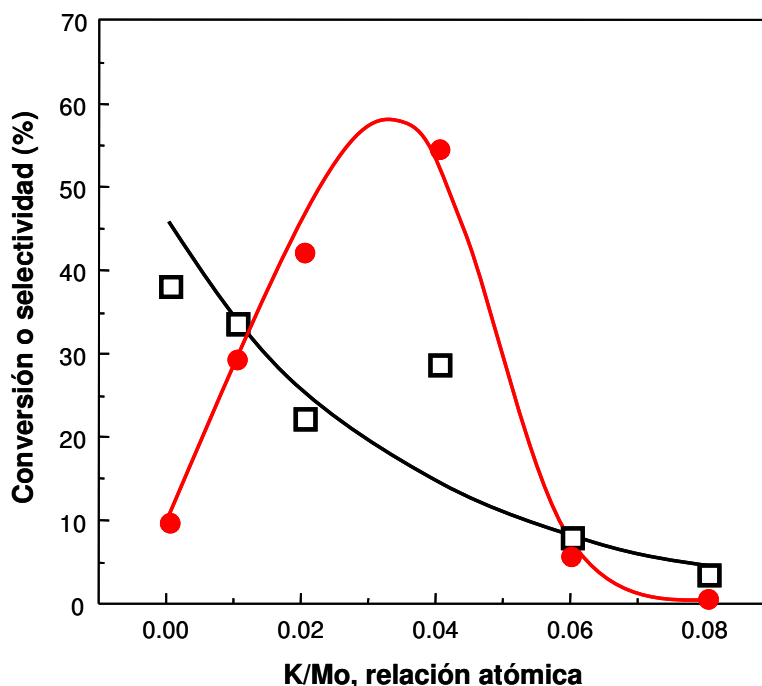


Figura 4.20 Variación de la conversión de propano (□) y de la selectividad a ácido acrílico (●) en función de la relación atómica K/Mo empleada en el gel de síntesis (para preparar el catalizador), obtenidas durante la oxidación de propano sobre catalizadores óxidos Mo-V-Sb-K resultantes. Condiciones de reacción en el texto y en el apartado 2.4.

La necesidad de menores contenidos de K en nuestro caso podría explicarse por la diferente composición del gel. Así, la relación atómica V/Mo en el gel de síntesis empleado por Ueda es de 0,33, mientras que en nuestro caso se ha empleado una relación V/Mo de 0.25. Por tanto, dado que una menor cantidad de V^{IV} ocupando posiciones de red Mo^{VI} en el material, supondría un menor número de defectos de carga positiva, se justifica que, en nuestro caso, sea menor la cantidad de cationes K^+ que se puede incorporar a la estructura (ver Fig. 4.13, d-f).

Para el resto de metales alcalinos ocurre algo parecido que con el K, obteniéndose los mejores resultados catalíticos, en cada caso, para una relación atómica A/Mo de 0.04 (A= Li, Na, K, Rb). Por esta razón, nos hemos centrado sobretudo en la caracterización de los catalizadores de la serie Sb-A4.

Hay que indicar que, en el caso particular de los catalizadores preparados con cesio, no se observa la formación de ácido acrílico.

En la Tabla 4.7 se presentan, comparativamente, los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de propano a 400 °C sobre los catalizadores Sb-A4 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs; preparados con una relación atómica A/Mo de 0.04), junto con los resultados del catalizador sin metal alcalino, **Sb-3**. Los principales productos de reacción obtenidos fueron ácido acrílico, ácido acético, propileno, CO y CO₂, aunque otros productos; como acroleína, acetaldehído, ácido propanoico y acetona; también fueron identificados a nivel de trazas (selectividad < 1%).

Tabla 4.7 Resultados catalíticos de oxidación de propano sobre catalizadores Mo-V-Sb preparados con metal alcalino en el gel de síntesis, serie Sb-A4.

Catalizador	Conv. (%) ^a	Selectividad (%) ^a				
		AA	C ₃ H ₆	HAc	CO	CO ₂
Sb-3	51	4	4	12	36	44
Sb-Li4	35	5	7	7	39	41
Sb-Na4	37	21	1	8	31	33
Sb-K4	39	45	7	4	21	22
Sb-Rb4	18	27	20	3	24	24
Sb-Cs4	11	t	33	0	33	34

^{a)} Conversión de propano (Conv.) y selectividad a ácido acrílico (S_{AA}), propeno (C₃H₆), ácido acético (HAc) y demás, obtenidas durante la oxidación de propano a 400 °C y un tiempo de contacto, W/F, de 400 g_{cat} h mol_{C₃H₈}⁻¹. (resto de condiciones en Apdo. 2.4). También se detectaron trazas de ácido propanoico, acetaldehído y acroleína, (selectividad < 0.2%). t: trazas.

Los resultados de la Tabla 4.7 muestran cambios significativos en la selectividad a ácidos carboxílicos dependiendo del metal alcalino incorporado. En general, es importante indicar que el catalizador sin metal alcalino **Sb-3** presenta una relación acrílico/acético relativamente baja (~ 0.33). Sin embargo, esta relación acrílico/acético aumenta drásticamente en el caso de los catalizadores preparados con metales alcalinos. Además, en éstos últimos se observa también una disminución de la formación de CO y CO₂, especialmente para los catalizadores preparados con Na, K ó Rb.

En cuanto a la actividad catalítica, se observa que los catalizadores preparados con metal alcalino muestran una conversión de propano menor que el catalizador **Sb-3**. Esto se debe, probablemente, a que estos catalizadores presentan menores áreas superficiales (Tabla 4.4). Sin embargo, al analizar la variación de la actividad catalítica específica con el catión alcalino incorporado (Fig. 4.21) se observa una mayor actividad en algunos de los catalizadores Sb-A4 (para A= Li, Na, K) con respecto al catalizador **Sb-3**. Dicha actividad tiende a aumentar con el número atómico del metal alcalino incorporado, presentando un máximo para el catalizador con potasio.

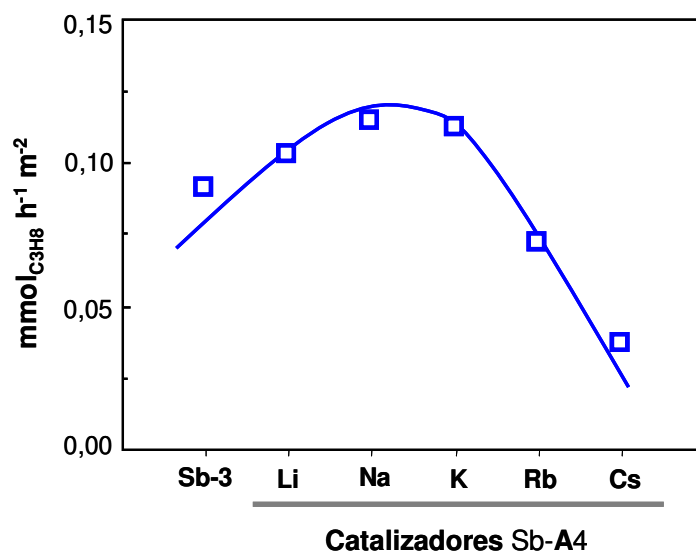


Figura 4.21 Variación de la actividad catalítica específica, expresada en $\text{mmol}_{\text{C}_3\text{H}_8} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$, obtenida (a 400 °C y a un tiempo de contacto de 400 gcat h ($\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{-1}$)) durante la oxidación de propano sobre los catalizadores Sb-3 y Sb-A4.

En la Figura 4.22 se presenta la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano sobre los catalizadores **Sb-3** y la serie Sb-A4. Tanto la formación (a bajas conversiones de propano) como la descomposición de ácido acrílico (a altas conversiones de propano) dependen fuertemente del metal alcalino incorporado. En este sentido, el máximo de selectividad a ácido acrílico para cada catalizador se obtiene a diferentes conversiones de propano en el rango comprendido entre 10 y 30 %.

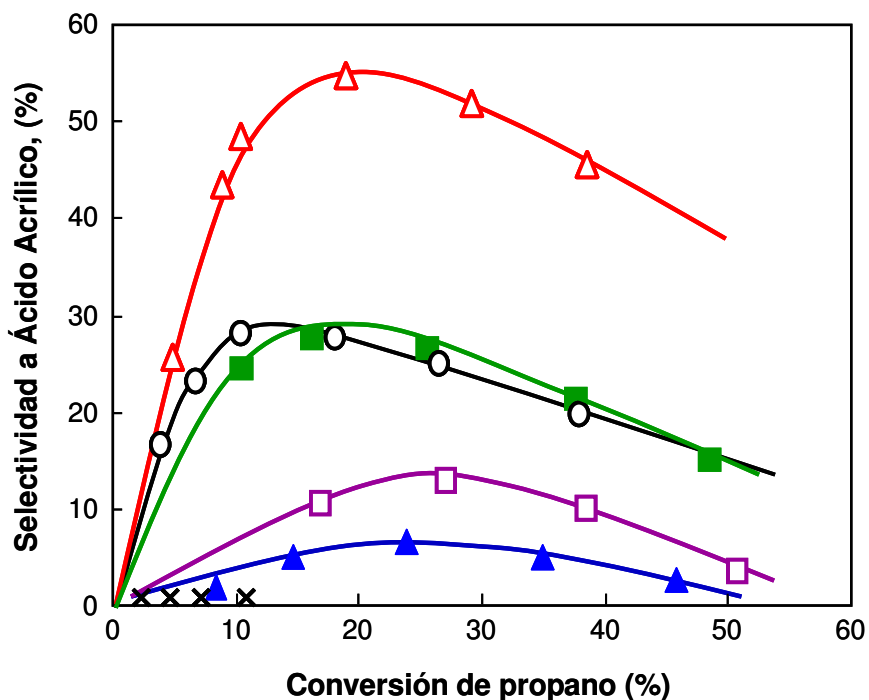


Figura 4.22 Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano, durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores Sb-A4 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs; relación molar A/Mo= 0.04 en el gel). Símbolos: Sb-Li4 (▲), Sb-Na4 (■), Sb-K4 (▲), Sb-Rb4 (○) y Sb-Cs4 (x). Comparativamente se incluyen los resultados del catalizador sin metal alcalino, Sb-3 (□).

Los catalizadores con Na, K ó Rb, presentan una selectividad a ácido acrílico significativamente mayor que la observada para el catalizador sin metal alcalino **Sb-3**, siendo el catalizador con K (**Sb-K4**) el que presenta una selectividad más alta en todo el rango de conversiones estudiado. Por otro lado, la incorporación de Li ó Cs en el catalizador parece tener un efecto negativo sobre la selectividad a ácido acrílico.

4.2.4 Discusión

En la Figura 4.20 se ha observado como la conversión de propano disminuye a medida que aumenta la relación K/Mo en el gel de síntesis empleado en la preparación del catalizador, mientras que la selectividad a ácido acrílico presenta un máximo para una determinada relación K/Mo. De acuerdo con esto y teniendo

en cuenta los resultados de TPD-NH₃ (Tabla 4.6 y Fig. 4.19), es evidente que la incorporación de potasio en el gel de síntesis favorece una disminución drástica del número de centros activos ácidos en la superficie del catalizador, y una mejora en la selectividad a ácido acrílico. Sin embargo, un exceso de K en el catalizador supone una disminución del rendimiento a ácido acrílico, debido, probablemente, a la formación de fases cristalinas poco activas y no selectivas en la oxidación de propano a ácido acrílico. No obstante, no se puede descartar que el exceso de potasio en el catalizador pueda también favorecer el bloqueo de algunos centros activos.

El mismo argumento se podría emplear para justificar, en parte, los resultados catalíticos obtenidos sobre los catalizadores preparados con diferente metal alcalino (serie Sb-A4), si tenemos en cuenta que la cantidad de metal alcalino que se incorpora al material durante la síntesis es diferente dependiendo de la naturaleza del metal alcalino, a pesar de emplear una misma relación A/Mo en gel de síntesis. Así, se observa que el contenido de metal alcalino en la estructura del catalizador aumenta linealmente con el tamaño del catión de metal alcalino incorporado (Fig. 4.23).

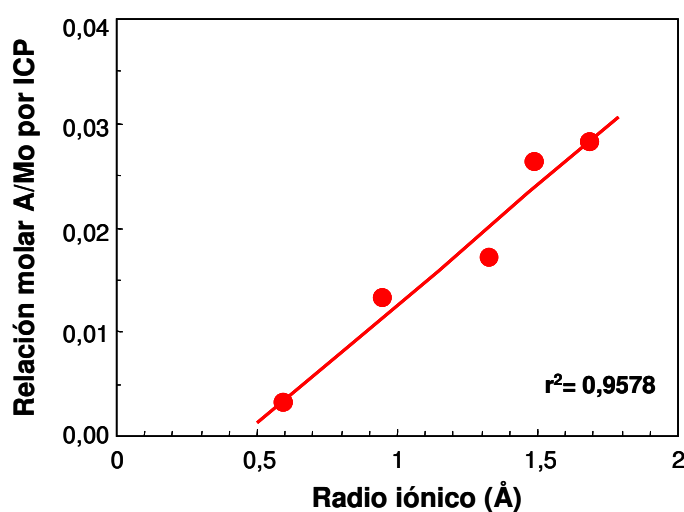


Figura 4.23 Variación del contenido de metal alcalino incorporado (relación molar A/Mo) en los catalizadores de la serie Sb-A4 en función del radio iónico del catión de metal alcalino. A= Li (0.60 Å), Na (0.95, Å), K (1.33, Å), Rb (1.49 Å), ó Cs (1.69 Å).

De hecho, si representamos la conversión de propano (Fig. 4.24, a) y la selectividad a ácido acrílico (en condiciones de iso-conversión de propano) (Fig. 4.24, b) para los distintos catalizadores de la serie **Sb-A4**, así como para el catalizador sin metal alcalino (**Sb-3**), se observa una tendencia similar que para los catalizadores preparados con distintos contenidos de potasio en el gel de síntesis (Fig. 4.20).

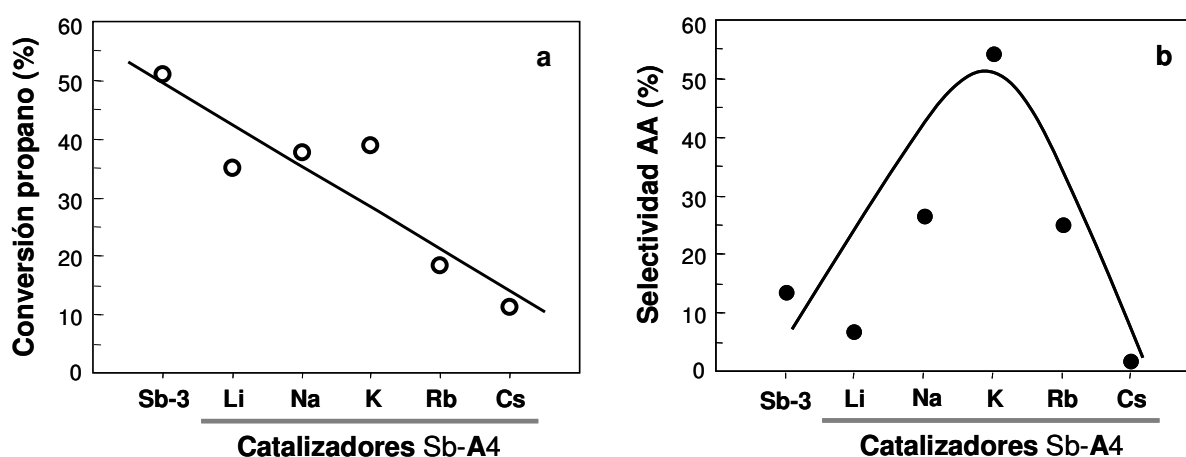


Figura 4.24 Variación de la conversión de propano (a 400 °C y a un tiempo de contacto de 400 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$) (a), y de la selectividad a ácido acrílico (AA) (a 380 °C y a iso-conversión de propano del 25%) (b), obtenidas durante la oxidación de propano sobre el catalizador sin metal alcalino (**Sb-3**) y los catalizadores de la serie **Sb-A4** (A= Li, Na, K, Rb, Cs; relación atómica A/Mo= 0.04 en gel).

Sin embargo, esta explicación no justifica completamente los resultados obtenidos, especialmente en el caso de los catalizadores con litio o cesio (**Sb-Li4** y **Sb-Cs4**), los cuales presentan una baja selectividad a ácido acrílico (menor que la del catalizador sin metal alcalino), a pesar de que en ellos también se observa un drástico descenso del número de centros ácidos y las mismas fases cristalinas mayoritarias que en el catalizador con potasio **Sb-K4**.

Por tanto, se deberían de considerar además otros factores a parte de la cantidad de metal alcalino incorporada a la estructura del catalizador.

Si tenemos en cuenta los estudios en deshidrogenación oxidativa de propano (que es la primera etapa de reacción en la oxidación parcial de propano a ácido acrílico) sobre catalizadores basados en molibdatos dopados con potasio [278], se observa que determinadas especies de oxígeno de la superficie del catalizador se ven afectadas por la presencia de potasio, modificando las velocidades de activación de propano y de combustión de propileno.

Otros estudios sobre la deshidrogenación oxidativa de propano con catalizadores basados en óxidos de V y/o de Mo dopados con metales alcalinos [271,272], mostraron que la actividad catalítica descendía con el aumento de la basicidad del óxido alcalino (basicidad que aumenta al descender en el grupo), mientras que la selectividad a propileno mostraba una tendencia opuesta. De acuerdo con estos autores, la presencia de un metal alcalino no afecta a la estructura de los dominios de MO_x ($M= Mo$ ó V), pero disminuye la reducibilidad inicial de estos centros. Además, todos los autores coincidían en afirmar que las diferencias en el comportamiento catalítico de estos óxidos de Mo y/o V promovidos con metales alcalinos debían estar relacionadas con la modificación de la acidez débil de Lewis de los centros activos (cationes de molibdeno y/o vanadio) por la presencia de especies básicas de óxidos alcalinos.

Teniendo en cuenta estas conclusiones, la tendencia observada en el caso de los catalizadores MoVSbO modificados con diferentes metales alcalinos podría estar relacionada con una combinación de efectos entre los que se incluyen una disminución de la acidez y de la reducibilidad de los centros activos MO_x ($M= Mo$ o V) en función del metal alcalino incorporado, así como una modificación de la naturaleza electrónica y estructural de las especies de oxígeno activas de la superficie de estos de catalizadores.

Además, de acuerdo con los resultados de DRX y de microcopía SEM, se deberían también tener en cuenta otros efectos relacionados con: **i)** la presencia y composición de diferentes tipos de fases cristalinas y **ii)** la morfología de los cristales, que determina el tipo de caras cristalográficas predominante, o lo que es lo mismo, la naturaleza y la distribución de los centros activos accesibles en cada catalizador. Ambos aspectos estarían relacionados con las posiciones de red donde se pueden incorporar los distintos metales alcalinos en la estructura del catalizador, influyendo de modo diferente sobre el crecimiento cristalino y la naturaleza y estabilidad de las fases cristalinas.

La importancia del tamaño de los cationes en la síntesis de diferentes bronce de Mo ó W ha sido extensamente estudiada [282], sugiriendo que los molibdatos hexagonales pueden ser más o menos estabilizados por la presencia de cationes monovalentes dependiendo de los radios iónicos de éstos [283-289]. Así, tanto la naturaleza como la estabilidad de molibdatos de metal alcalino (estequiométricos o no estequiométricos), algunos de ellos presentando canales hexagonales, dependen fuertemente tanto de la composición como del tipo de metal alcalino empleado: i) los bronce azules, de estequiometría $A_{0,3}MoO_3$, están descritos para $A = K, Rb$ ó Cs [284,290-292]; ii) los bronce rojos, $A_{0,33}MoO_3$, para $A = Li, K, Rb$ ó Cs [285]; y iii) los bronce púrpura, $A_{0,9}Mo_6O_{17}$, para $A = Li, Na$ ó K [286,287].

Thomas y McCarron investigaron la química de los bronce de molibdeno laminares con metales alcalinos como cationes huésped [288]. Ellos observaron que los cationes grandes como el Rb^+ ó el Cs^+ ocupaban huecos con número de coordinación 8, formados por oxígenos terminales de capas adyacentes de MoO_3 en posición eclipsada. Mientras que los cationes pequeños como el Li^+ ó el Na^+ preferían huecos con número de coordinación 4 con respecto a los oxígenos de las capas adyacentes en posición eclipsada. Sin embargo, los cationes K^+ (de tamaño

intermedio) se podrían encontrar en los dos tipos de posiciones descritas, dependiendo de las condiciones de preparación y de la estructura del bronce.

Por último, cabe destacar que también se ha observado que los bronce de Cs hidratados muestran comportamientos frente a la hidratación diferentes al de los bronce de otros metales alcalinos [284], lo que confiere a los materiales con Cs características físico-químicas diferentes a materiales con otros metales alcalinos.

Por lo tanto, y de acuerdo con los resultados de DRX (Fig. 4.12, 4.13 y 4.14), la formación y estabilidad de la fase ortorrómbica M1, iso-estructural a la fase $\text{Cs}_{0.7}(\text{NbW})_5\text{O}_{14}$, está favorecida por la presencia de iones Cs^+ , mientras que la presencia de metales alcalinos con menor radio iónico favorecen la descomposición parcial de la fase M1 hacia fases más compactas tales como la fase M2, $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$, y MoO_3 , dependiendo del metal alcalino.

Es importante indicar que, así como en los catalizadores impregnados con cationes de metales alcalinos se observó una dependencia lineal entre la descomposición de la fase M1 y el radio iónico del alcalino; no se ha encontrado ninguna correlación entre dicha descomposición y la variación de algún parámetro en el grupo de los metales alcalinos, para el caso de los materiales en los que el metal alcalino se ha incorporado en el gel de síntesis.

No obstante, sí que podemos decir que en el caso de los catalizadores preparados con cesio la estabilidad de la fase M1 es mayor que en el resto.

Este hecho resulta aparentemente contradictorio, ya que el catalizador **Sb-Cs4** presenta la menor actividad catalítica y una selectividad prácticamente nula a ácido acrílico. Sin embargo, ambos aspectos podrían estar relacionados con las posiciones en las cuales el cation Cs^+ se incorpora en la estructura del catalizador. En este sentido, se han descrito varias fases cristalinas con cesio, con estructuras isomorfas a la de la fase M1, donde los cationes Cs^+ ocupan el interior de los

canales heptagonales, estabilizando probablemente la formación de estas fases. Este es el caso del $\text{Cs}_{0.5}[\text{Nb}_{2.5}\text{W}_{2.5}\text{O}_{14}]$ [177] ó de los materiales con fórmula $\text{Cs}_{0.5}[\text{Mo}_{5-a-b}\text{V}_a\text{X}_b\text{O}_{14}]$ (con X= W, Te, Sb) [188].

El hecho de que este tipo de materiales $\text{Cs}_{0.5}[\text{Mo}_{5-a-b}\text{V}_a\text{X}_b\text{O}_{14}]$ sean activos y selectivos en la oxidación de propileno pero inactivos en la oxidación de propano, mientras que el mismo tipo de materiales sin Cs son capaces de activar el propano [188], sugiere que los centros activos para la oxidación de propano, podrían estar relacionados con los átomos que forman estos anillos heptagonales de la estructura M1, y que éstos se inactivan drásticamente por la incorporación de Cs en su interior.

La importancia de los anillos heptagonales de la estructura M1 en la activación selectiva de propano se ha propuesto recientemente para los catalizadores con fase $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ (M= Mo, V, Nb) [136,170,172].

Así, se ha observado que los catalizadores que presentaban la fase M1 con una relación atómica Te/M inferior a 0.1, lo que implica canales heptagonales vacíos y canales hexagonales parcialmente ocupados, fueron los más activos y selectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico. Sin embargo, los catalizadores con una relación atómica Te/M mayor de 0.1 en la fase $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$, lo que implica una ocupación parcial de las cavidades heptagonales por átomos de Te [170], mostraron una menor actividad y selectividad para dicha reacción.

Debemos señalar que, hasta el momento, no se ha descrito ningún compuesto cristalino con una estructura tipo M1, donde otro metal alcalino distinto del Cs ocupe posiciones de red. Esto podría estar relacionado con el mayor radio iónico del Cs^+ respecto al resto de elementos del grupo IA, lo que podría favorecer su incorporación selectiva en los canales heptagonales.

Por otro lado, según las imágenes de SEM (Fig. 4.17) la presencia de Cs favorece el crecimiento de los cristales de fase M1 en forma de agujas o fibras con un factor de forma (área longitudinal en relación al área transversal del cristal), mayor que para los cristales de la fase M1 del resto de catalizadores Sb-A4 (A= Li, Na, K ó Rb).

Si tenemos en cuenta que la tanto la actividad catalítica como la selectividad a ácido acrílico durante la oxidación parcial de propano se ha relacionado con el plano [001] de esta fase $(X_2O)M_{20}O_{56}$ (X= Te ó Sb; M= Mo, V, Nb) (ver Fig. 1.2) [192-194], perpendicular al eje de crecimiento del cristal; la menor proporción de la superficie relativa a este plano cristalino en los cristales de fase M1 del catalizador preparado con Cs podría ayudar también a explicar su menor actividad catalítica y la baja selectividad a ácido acrílico frente al resto de catalizadores MoVSbO preparados sin o con otros metales alcalinos.

Al igual que el catalizador con Cs, el catalizador Sb-Li4 presenta selectividad a ácido acrílico menor que el catalizador sin dopar (Sb-3), con una mayor formación de óxidos de carbono (Figura 4.22 y Tabla 4.7), aunque los resultados de TPD-NH₃ indican una baja densidad de centros ácidos.

En principio, este hecho parece contradictorio y no es fácil de explicar. No obstante, si consideramos que el ión Li⁺, debido a su pequeño tamaño, no tendría la capacidad de ocupar los canales hexagonales (y mucho menos los heptagonales), debería, por tanto, ocupar otros huecos más pequeños de la red donde, debido a su naturaleza y a su electronegatividad característica, favorezca la oxidación no selectiva del propano [197].

4.3 Influencia de los tratamientos térmicos de activación.

4.3.1 Consideraciones generales.

Hasta el momento se ha visto que la incorporación de promotores, tales como niobio o metales alcalinos, en la síntesis de catalizadores óxidos Mo-V-Te ó Mo-V-Sb, puede mejorar significativamente la selectividad a ácido acrílico durante la oxidación parcial de propano sobre estos materiales (apdo. 3.2). Sin embargo, los catalizadores con antimonio, Mo-V-Sb-Y (Y= Nb ó metal alcalino), siguen siendo menos eficientes en la oxidación de propano a ácido acrílico que los catalizadores con telurio del tipo Mo-V-Te-Nb. Probablemente, las diferencias en el comportamiento catalítico entre ambos tipos de materiales radiquen en las propiedades intrínsecas del Te y del Sb, entre las que se incluyen los diferentes estados de oxidación que pueden presentar. Así, mientras el telurio puede aparecer como Te^{IV} ó Te^{VI} , el antimonio puede presentarse como Sb^{III} ó Sb^{V} . En los últimos años han aparecido algunos trabajos donde se estudian sobre los estados de oxidación del telurio o el antimonio en este tipo de catalizadores [136,150,165,176], así como sobre el posible papel que desempeñan estos cationes durante la reacción de oxidación selectiva de propano [184]. Estudios empleando XANES sobre catalizadores Mo-V-Sb-(Nb)-O han sugerido que tanto la fase M1 como la fase M2 contienen estados de oxidación mixtos de antimonio, encontrando mayoritariamente Sb^{III} en la fase M2, y Sb^{V} en la fase M1 [165,176]. Sin embargo, en otros estudios se ha observado también mediante XANES la presencia prácticamente exclusiva de Sb^{III} en catalizadores Mo-V-Sb-(K)-O [150]. Hay que señalar, que si bien en el primer caso los catalizadores se activaron por calcinación del precursor a 300 °C en aire, seguido de un tratamiento a 600 °C en flujo de N_2 , en el segundo caso los catalizadores se activaron únicamente a 600 °C en N_2 . Por tanto, parece evidente que la etapa de activación puede ser clave en la optimización de las propiedades catalíticas de estos materiales.

En este apartado se estudiará la influencia de diferentes tratamientos térmicos para la activación de catalizadores Mo-V-Sb-(K)-O, sobre la naturaleza de las fases cristalinas, los estados de oxidación de cada elemento y las propiedades catalíticas para la oxidación parcial de propano.

Para ello, se ha partido de los respectivos precursores de los catalizadores **Sb-3** y **Sb-K4** (sin activar; estudiados en apartados anteriores), de los cuales se han cogido varias porciones (equivalentes), y cada una de ellas se ha sometido a un tratamiento de activación diferente:

T0) a 280 °C/1h en atmósfera de aire;

T1) a 450 °C/1h en atmósfera de aire;

T2) a T0 y después a 600 °C/2h en flujo de N₂;

T3) a 600 °C/2h en flujo de N₂;

T4) a T3 y después a T0.

Los catalizadores resultantes se han nombrado como **Sb-3-T_n** ó **Sb-K4-T_n**, donde **T_n** corresponde a la abreviatura con la que se ha designado el tratamiento de activación (**T0**, **T1**, **T2**, **T3** ó **T4**) al que ha sido sometido el catalizador.

Los sólidos obtenidos hidrotermalmente, sin haber sido sometidos a ningún proceso de activación (llamados genéricamente *precursor* en anteriores capítulos) se han denominado en este apartado como **Sb-3-P** y **Sb-K4-P**.

4.3.2 Caracterización físico-química de los materiales

En la Tabla 4.8 se exponen algunas de las principales características de los catalizadores Mo-V-Sb con o sin K preparados mediante diferentes procedimientos de activación, las cuales se irán comentado a lo largo de este apartado.

En general, se puede decir que el área superficial determinada para estos materiales disminuye a medida que aumenta la temperatura de activación. Por otra parte, los catalizadores con potasio presentan áreas superficiales menores que los correspondientes catalizadores sin potasio.

Tabla 4.8 Características de los catalizadores Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-K sometidos a diferentes tratamientos térmicos de activación.

Catalizador	Activación	Composición química				Fases ^e
		Mo/V/Sb/K ^a	Mo ^V (%) ^b	V ^{IV} (%) ^c	Sb ^{III} (%) ^d	
Sb-3-P	No	1/0.27/0.15/0	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	M1
Sb-3-T0	280°C/Aire	1/0.27/0.15/0	< 1	91	4	M1
Sb-3-T1	450°C/Aire	1/0.27/0.15/0	10	< 1	< 1	MoO ₃ >> M1
Sb-3-T2	1) 280°C/Aire 2) 600°C/N ₂	1/0.27/0.15/0	< 1	98	19	M1, MoO ₃ > M2
Sb-3-T3	600°C/N ₂	1/0.27/0.15/0	1.1	95	100	M1, M2
Sb-3-T4	1) 600°C/N ₂ 2) 280°C/Aire	1/0.27/0.15/0	< 1	94	37	M1, M2 > MoO ₃
Sb-K4-P	No	1/0.29/0.11/0.02	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	M1
Sb-K4-T0	280°C/Aire	1/0.29/0.11/0.02	1.3	91	2	M1
Sb-K4-T1	450°C/Aire	1/0.29/0.11/0.02	8.9	< 1	< 1	MoO ₃
Sb-K4-T2	1) 280°C/Aire 2) 600°C/N ₂	1/0.29/0.11/0.02	< 1	93	19	M1, MoO ₃ > M2
Sb-K4-T3	600°C/N ₂	1/0.29/0.11/0.02	4.4	96	100	M1, M2
Sb-K4-T4	1) 600°C/N ₂ 2) 280°C/Aire	1/0.29/0.11/0.02	2.3	98	95	M1, Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁ > M2

^{a)} Composición química del material activado, determinada por ICP-AES. ^{b)} Relación Mo^V/Mo_{total} estimada a partir de los resultados de EPR, XANES y ICP-AES. ^{c)} Relación V^{IV}/V_{total} determinada por XANES. ^{d)} Relación Sb^{III}/Sb_{total} determinada por XANES. ^{e)} Fases cristalinas identificadas por DRX. (*n.d.*: no determinado).

La Figura 4.25 muestra los diagramas de DRX de los catalizadores estudiados, mientras que en la Tabla 4.8 se resumen las principales fases cristalinas presentes en éstos. Con fines comparativos, también se han incluido los DRX de los materiales sin activar, **Sb-3-P** y **Sb-K4-P** (Fig. 4.25, diagramas *a* y *b*). Tanto estos precursores como los materiales activados en aire a 280 °C (**Sb-3-T0** y **Sb-K4-T0**)

muestran difractogramas similares compuestos principalmente por las reflexiones características de la fase M1, $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ ($M = \text{Mo}, \text{V}$), aunque con una cristalinidad relativamente baja. Sin embargo, no se puede descartar la presencia minoritaria de la fase M2, $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{18}$ ($M = \text{Mo}, \text{V}$) y/o de sólido amorfo.

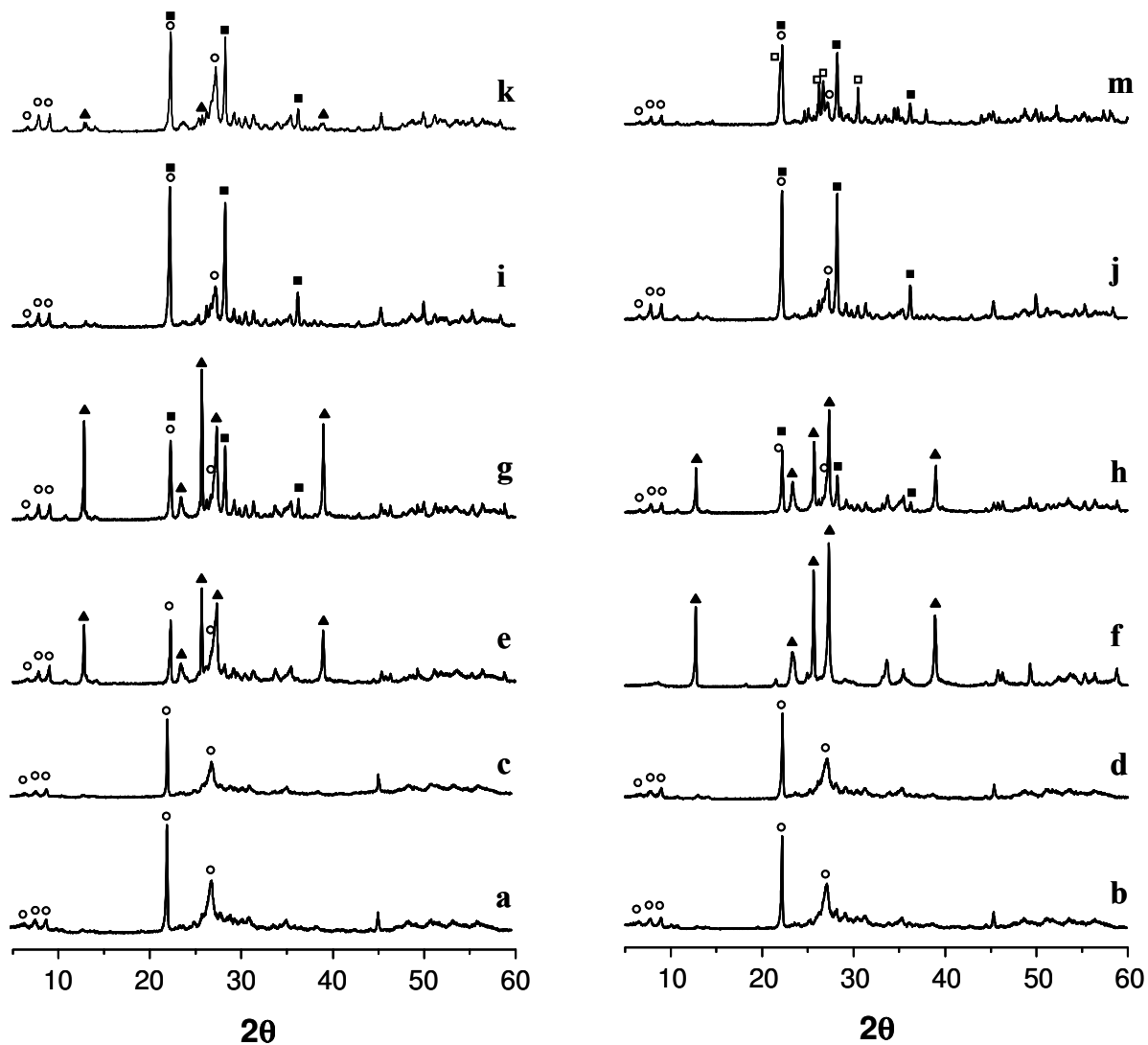


Figura 4.25 DRX de los catalizadores **Sb-3-** (izda.) y **Sb-K4-** (dcha.): (a, b) -P, (c, d) -T0, (e, f) -T1, (g, h) -T2, (i, j) -T3, (k, m) -T4. Símbolos: (○) Fase M1, (■) Fase M2 y (▲) MoO_3 ortorrómbica.

Durante los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a los $400\text{ }^\circ\text{C}$, tiene lugar un aumento de la cristalización acompañado de una transformación parcial de la fase M1 y de los posibles sólidos amorfos en fases cristalinas cuya naturaleza y

distribución dependen de las condiciones del procedimiento de activación y de la presencia o no de metal alcalino. Así, los DRX de las muestras calcinadas en aire a 450 °C (Fig. 4.25, diagramas *e* y *f*) sugieren la desaparición total (catalizador Sb-K4-T1) o parcial (catalizador Sb-3-T1) de la fase M1 y la formación de una fase con estructura tipo MoO₃ ortorrómbica [JCPDS: 05-0508].

Por otra parte, cuando los materiales se activan a 600 °C en flujo de N₂, se observa principalmente las fases M1 y M2 (Fig. 4.25, diagramas *i* y *j*), mientras que en las muestras sometidas a una calcinación en presencia de aire a 280 °C, antes (Fig. 4.25, diagramas *g* y *h*) o después (Fig. 4.25, diagramas *k* y *m*) del tratamiento a 600 °C en N₂, presentan estructuras tipo MoO₃ y/o Sb₂Mo₁₀O₃₁ además de las fases cristalinas M1 y M2.

Mediante espectroscopía XANES se obtuvo información acerca de la simetría local, estados de oxidación y estructura electrónica de los átomos absorbentes en los compuestos analizados. En la Figura 4.26 se comparan los espectros XANES normalizados del borde-K del vanadio en los catalizadores Mo-V-Sb con o sin K sometidos a diferentes tratamientos de activación. Con fines comparativos, se han incluido los espectros de los óxidos usados como referencia: V₂O₅ (especies V^V en coordinación piramidal), MgV₂O₈ (especies V^V en coordinación octaédrica), y VOMoO₄ (especies V^{IV} en coordinación tetragonal). En general, no se observan importantes modificaciones en el entorno local o la simetría de coordinación del vanadio en nuestros catalizadores.

El estado de oxidación del vanadio en cada una de las muestras se ha determinado a partir de los óxidos de referencia, empleando un método descrito anteriormente, basado en la correlación lineal que existe entre el estado oxidación formal del vanadio y la posición del pre-pico del espectro de absorción de su borde-K [165,293,294]. La señal de absorción de este pre-pico es debida a una transición electrónica $1s \rightarrow 3d$ prohibida, en principio, para octaedros regulares VO₆, pero que se convierte en permitida cuando los octaedros están distorsionados.

Esta transición depende tanto de la simetría de la primera esfera de coordinación del vanadio como del grado de llenado de los orbitales $3d$ del mismo, es decir, de la presencia de V^{IV} ó V^V , de modo que, conforme aumenta el estado de oxidación medio del vanadio en la muestra, la energía a la que aparece el pre-pico se desplaza hacia valores más altos [295].

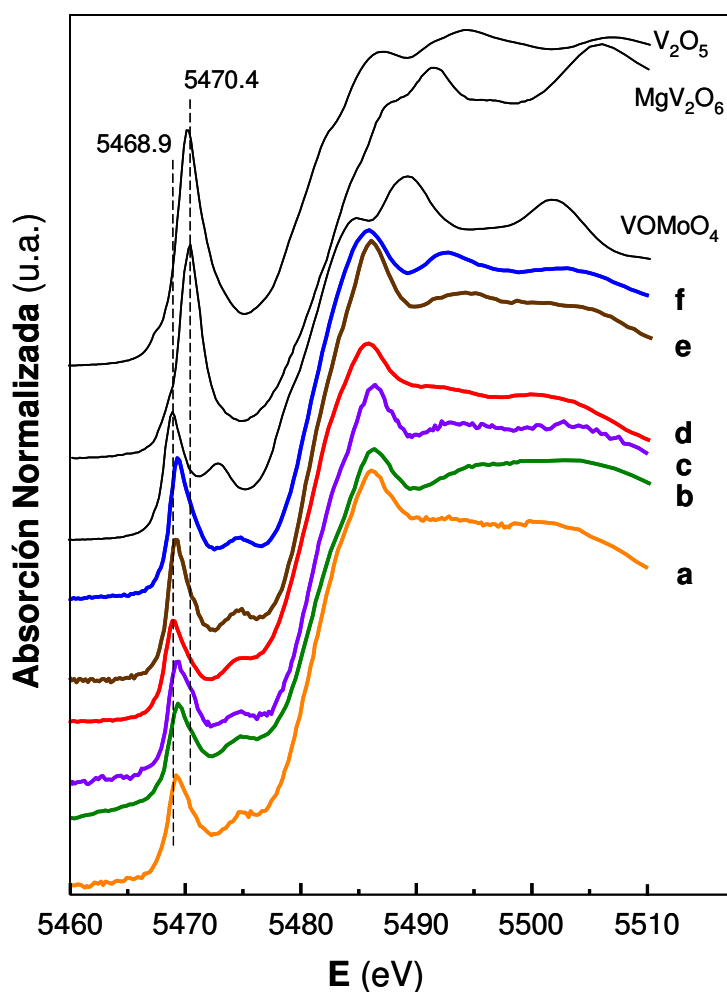


Figura 4.26 Espectros XANES del borde-K de vanadio para los catalizadores **Sb-3-** y **Sb-K4-** activados con diferentes tratamientos: **-T2** (a, d), **-T3** (b, e), y **-T4** (c, f). Comparativamente, se incluyen los espectros de los compuestos de referencia V_2O_5 , MgV_2O_6 y $VOMoO_4$.

De acuerdo con la Figura 4.26, todos los catalizadores estudiados muestran un pre-pico de absorción de energía, que es consistente con la presencia de vanadio en un entorno octaédrico distorsionado.

Para determinar la posición del máximo del pre-pico en cada espectro se empleó el punto de inflexión de la derivada del espectro en esa zona de la curva. La cantidad relativa de V^{IV} calculada para cada catalizador se muestra en la Tabla 4.8, donde se puede observar que más del 90 % de vanadio está en forma de V^{IV} (pre-pico observado alrededor de 5469.0 eV) en los catalizadores Mo-V-Sb-O con o sin potasio, excepto en los calcinados en aire a 450 °C (Sb-3-T1 y Sb-K4-T1), en los cuales el estado de oxidación para el 100 % de los átomos de vanadio fue V^V (pre-pico observado a 5470.2 eV).

En la Figura 4.27 se muestran los espectros de XANES normalizados del borde- L_1 del antimonio para los catalizadores MoVSbO sin potasio, junto a los espectros de los compuestos $FeSbO_4$ y Sb_2O_3 usados como patrones de referencia para Sb^V y Sb^{III} , respectivamente.

El máximo de absorción que se observa para cada espectro corresponde a la transición electrónica desde un orbital $2s_{1/2}$ a un orbital $5p$ vacío, cuya energía asociada depende fuertemente del grado de ocupación del orbital $5s$, es decir, de la presencia de Sb^{III} (alrededor de 4702.8 eV) y/o Sb^V (en torno a 4707.8 eV), como se puede ver en los espectros de Sb_2O_3 y $FeSbO_4$, respectivamente. El contenido relativo de los dos estados de oxidación del antimonio en cada muestra se puede determinar mediante la simulación del espectro de XANES del borde- L_1 del Sb usando combinaciones lineales de los espectros de referencia para Sb^{III} y Sb^V (espectros de Sb_2O_3 y $FeSbO_4$), e integrando el área de cada uno de los dos picos de absorción mayoritarios resultantes para calcular la relación entre ambos. Así, de acuerdo con Rockenberger y col. [296], el contenido de Sb^{III} ó Sb^V se puede considerar proporcional al área bajo la curva de absorción correspondiente a cada especie [150,165,176], pudiéndose determinar fácilmente la cantidad relativa de cada estado de oxidación del Sb. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 4.8, donde se puede observar que el antimonio permanece como Sb^{III} en el catalizador activado a 600 °C/ N_2 (catalizador Sb-3-T3), mientras que si el precursor se calcina en aire a 280 °C antes o después del tratamiento a 600 °C/ N_2

(catalizadores Sb-3-T2 y Sb-3-T4, respectivamente), más de la mitad del antimonio se oxida a Sb^{V} (80 % y 60 %, respectivamente). Sólo cuando el precursor se calcina en aire a 450 °C (catalizador Sb-3-T1) todo el antimonio se transforma en Sb^{V} .

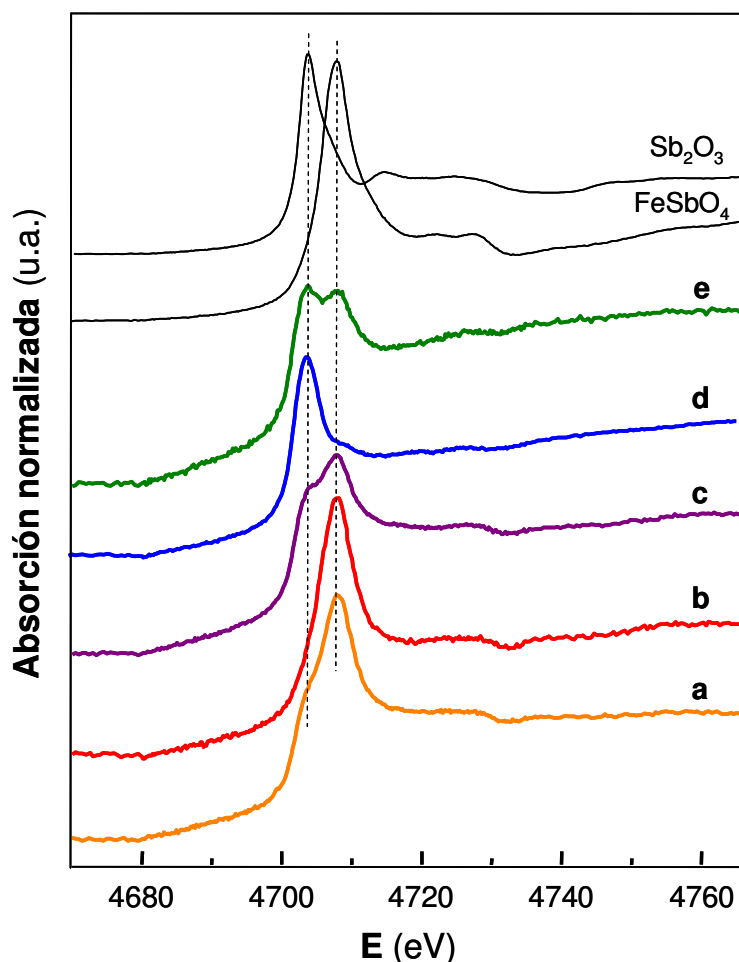


Figura 4.27 Espectros XANES del borde- L_1 de antimonio para los catalizadores Sb-3-activados con diferentes tratamientos térmicos: -T0 (a), -T1 (b), -T2 (c), -T3 (d) y -T4 (e). Comparativamente, se incluyen los espectros de los compuestos de referencia Sb_2O_3 y FeSbO_4 .

En el caso de los catalizadores MoVSbO con potasio, los espectros de XANES se tomaron sobre el borde-K del antimonio (Figura 4.28).

Estos espectros presentan un aspecto similar para los distintos catalizadores, con una banda intensa seguida de un hombro de absorción. Cuando el catión predominante es Sb^{III} piramidal, la energía de la banda intensa del borde de

absorción aparece a 30491 eV, y se desplaza progresivamente hacia energías mayores según aumenta el contenido relativo de Sb^{V} en coordinación octaédrica, hasta un desplazamiento máximo de 5 eV cuando todo el antimonio está presente como Sb^{V} (posición del pico a 30496 eV) [297]. Así, la cantidad relativa de Sb^{III} y Sb^{V} en las muestras de MoVSbO con potasio se ha calculado usando la correlación lineal existente entre la posición del pico de absorción del borde-K del Sb y su estado de oxidación medio en la muestra. Se han empleado los compuestos Sb_2O_3 y Sb_2O_5 como patrones de referencia de Sb^{III} y Sb^{V} , respectivamente.

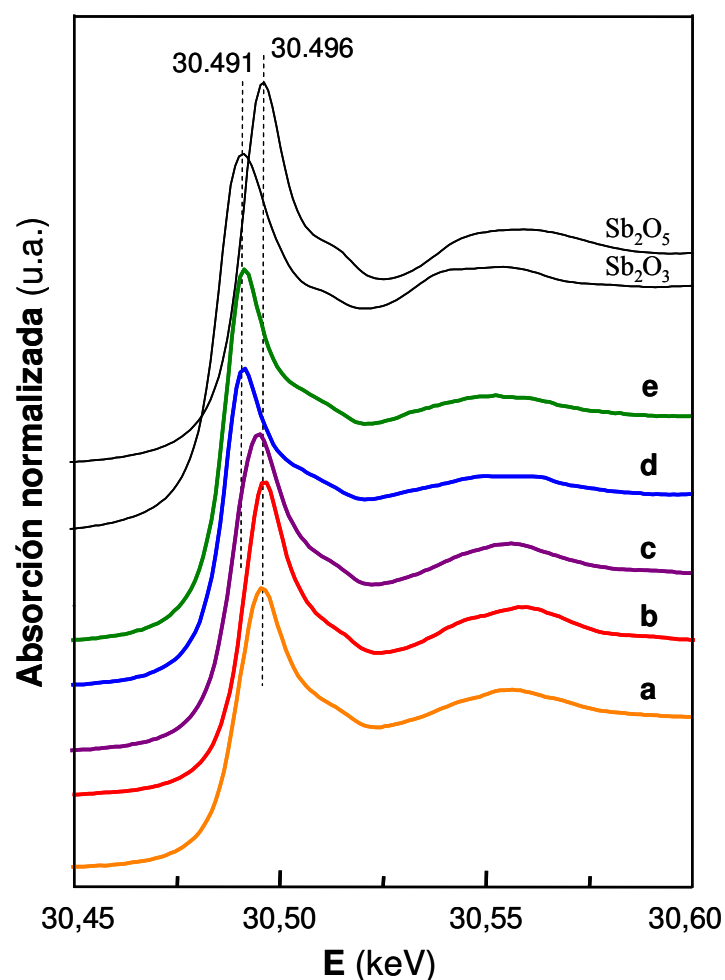


Figura 4.28 Espectros XANES del borde-K del antimonio para los catalizadores **Sb-K4**-activados con diferentes tratamientos: **-T0** (a), **-T1** (b), **-T2** (c), **-T3** (d) y **-T4** (e). Comparativamente, se incluyen los espectros de los compuestos de referencia Sb_2O_3 and Sb_2O_5 .

Además, y con el fin de validar este método, se ha determinado también mediante el espectro XANES del borde-K del Sb, el estado de oxidación medio del antimonio en una de las muestras MoVSbO sin potasio (catalizador Sb-3-T4), obteniendo un resultado idéntico al obtenido mediante la absorción sobre el borde-L₁, y confirmando que los resultados obtenidos por ambos métodos son comparables.

En la Tabla 4.8 se presentan comparativamente los resultados obtenidos respecto a la proporción relativa de los estados de oxidación del antimonio en cada catalizador. Se puede observar que los catalizadores MoVSbO con o sin potasio siguen, en general, la misma tendencia. Así, los catalizadores activados a 600 °C/N₂ (Sb-3-T3 y Sb-K4-T3) sólo presentan Sb^{III}, mientras que los calcinados a 450 °C en aire (Sb-3-T1 y Sb-K4-T1) sólo contienen Sb^V. Por otra parte, los catalizadores con o sin potasio calcinados inicialmente en aire a 280 °C y después en flujo de N₂ a 600 °C (Sb-3-T2 y Sb-K4-T2), presentan ambos la misma cantidad relativa de Sb^V (19 %). Sin embargo, la relación Sb^{III}/Sb^V es significativamente diferente en las muestras tratadas inicialmente a 600 °C/N₂ y calcinadas posteriormente en aire a 280 °C: 95 % del antimonio está presente como Sb^{III} en la muestra con potasio (Sb-K4-T4), mientras que sólo se observa un 37 % de Sb^{III} en la muestra correspondiente sin potasio (Sb-3-T4) (ver Tabla 4.8). Por lo tanto, se puede concluir que los cationes antimonio son algo más resistentes a la oxidación en los catalizadores MoVSbO con potasio, lo que sugiere cierto efecto de los cationes potasio sobre las propiedades redox de los catalizadores MoVSbO.

Por otro lado, los espectros de resonancia paramagnética electrónica o de spin electrónico (EPR ó ESR) de las muestras con o sin potasio fueron adquiridos a 100 K de dos formas diferentes: **i)** con la muestra expuesta a la atmósfera ambiente (hidratada), y **ii)** después de someter la muestra a un procedimiento de evacuación

a temperatura ambiente (deshidratada durante 2 h hasta una presión final de 10^{-4} mbar).

En general, los espectros de EPR de estos catalizadores muestran una señal ancha, la cual, para las muestras sin deshidratar, se solapa con picos más estrechos correspondientes a una estructura hiperfina consecuencia de la interacción de un electrón desapareado con un núcleo ^{51}V ($I = 7/2$, 99.76 %) de una especie V^{IV} en posición octaédrica distorsionada y aislada en la estructura [298].

En la Figura 4.29 se comparan los espectros de EPR de las muestras Sb-3-T3 y Sb-K4-T3 sin deshidratar (los espectros EPR de las muestras deshidratadas se pueden ver en la referencia [150]). La simulación de los espectros (de las muestras sin deshidratar) de los catalizadores Sb-3-T3 y Sb-K4-T3 (Figura 4.29, a) pone de evidencia que la banda ancha se forma por la contribución de dos componentes: una señal ancha, S1, con $g_{\text{iso}} \sim 1.87$ y $\Delta G \sim 1100$ Gauss, y otra más estrecha, S2, con $g_{\text{iso}} \sim 1.96$ y $\Delta G \sim 225$ G. Las dos señales son consistentes con la presencia de especies paramagnéticas V^{IV} y Mo^{V} , [150,298-300].

Además, si ampliamos los espectros de la primera derivada de la señal de EPR para estos dos catalizadores, se observa claramente la señal hiperfina del vanadio superpuesta sobre la banda ancha (Fig. 4.29, b). Esta señal hiperfina correspondiente a los centros V^{IV} aislados, presenta simetría axial con valores calculados de $g_{\perp} = 1.94$ y $g_{\parallel} = 1.99$, y de sus respectivas constantes de acoplamiento $A_{\perp} = 0.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ y $A_{\parallel} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ($A_{\parallel} > A_{\perp}$) para las muestras Sb-3-T3 y Sb-K4-T3, de acuerdo con valores previamente obtenidos para especies V^{IV} [298,301]. Hay que indicar que para las muestras con o sin potasio activadas de acuerdo con los procedimientos T2 y T4 (con mayor número de fases cristalinas observadas por DRX) se observaron dos tipos de señales hiperfinas superpuestas, indicando la existencia de dos tipos de especies V^{IV} con entornos diferentes, probablemente cada uno perteneciente a una fase cristalina diferente.

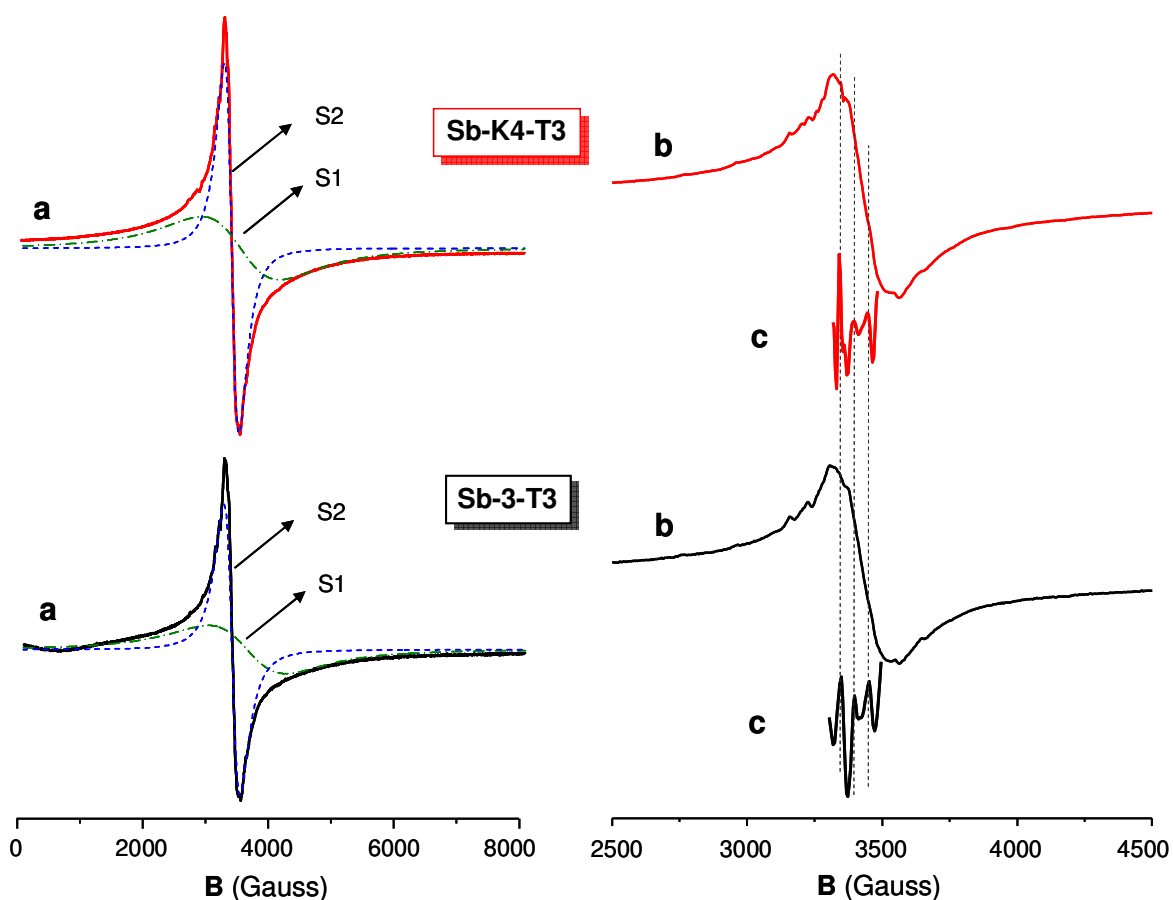


Figura 4.29 Espectros EPR de los catalizadores **Sb-3-T3** (abajo) y **Sb-K4-T3** (arriba): a) primera derivada de la señal y simulación del espectro. b) primera derivada ampliada y centrada. c) tercera derivada ampliada.

Por último, fue necesario el aumento de la resolución de la señal de EPR mediante el uso de la tercera derivada del espectro (Fig. 4.29, c) para poder distinguir otro tipo de interacciones hiperfinas en el centro de la banda ancha principal, correspondientes a cationes de Mo^{V} con diferente coordinación. Así, se observaron señales a valores de g de 1.92, 1.96, 1.94, correspondientes a la g_{\perp} de las especies de Mo^{V} con coordinación cuatro ($\text{Mo}^{\text{V}}_{4c}$), cinco ($\text{Mo}^{\text{V}}_{5c}$) o seis ($\text{Mo}^{\text{V}}_{6c}$), respectivamente [299,300]. Estas señales de Mo^{V} se observaron en todas las muestras, excepto en el catalizador **Sb-K4-T4** para el cual resultó imposible distinguirlas.

Se pudo estimar la cantidad relativa de las diferentes especies de Mo^{V} en cada catalizador, a partir de las intensidades de cada una de las señales, ya que la forma

de la línea de sus espectros permanece inalterada. Aunque existen diferencias importantes en las cantidades relativas de cada especie Mo^{V} entre los distintos catalizadores, la especie penta-coordinada $\text{Mo}^{\text{V}}_{5c}$ predomina en todas las muestras. Así, es importante indicar que el catalizador más selectivo a ácido acrílico en cada una de las series (con o sin K) resultó ser aquel con la mayor cantidad relativa de $\text{Mo}^{\text{V}}_{5c}$ sobre el total de las especies Mo^{V} , es decir, los catalizadores **Sb-3-T4** y **Sb-K4-T3**, ambos con aproximadamente 85 % de $\text{Mo}^{\text{V}}_{5c}$.

En general, la cantidad total de especies paramagnéticas calculada a partir del área total de la señal de EPR es mayor en las muestras que contienen potasio respecto a las correspondientes sin potasio (1.38 y 1.55 mmol g^{-1} para los catalizadores **Sb-3-T3** y **Sb-K4-T3**, respectivamente). Por otra parte, y ya que la señal de EPR se forma por la contribución de las especies paramagnéticas V^{IV} y Mo^{V} del catalizador, es posible estimar la cantidad de Mo^{V} en cada catalizador. Para ello, se han empleado los datos obtenidos a partir de los resultados de EPR (concentración de especies paramagnéticas), de AES-ICP (concentraciones elementales) y de XANES del borde-K del vanadio (concentración de V^{IV}). En el catalizador **Sb-K4-T3**, al menos un 4.4 % del total de molibdeno es Mo^{V} , mientras que para los demás catalizadores selectivos a ácido acrílico (Tabla 4.10) la proporción de Mo^{V} es menor del 2.5 % (Tabla 4.8). El resto del molibdeno en estos catalizadores está presente como Mo^{VI} .

Los catalizadores con mayor cantidad de Mo^{V} (con un 10 % aproximadamente) fueron los calcinados en aire a 450 °C, los cuales han resultado no ser selectivos a ácido acrílico.

Por otro lado, en la Tabla 4.9 se muestran las composiciones superficiales determinadas por XPS de los catalizadores MoVSbO con o sin potasio sometidos a diferentes tratamientos de activación. Se pueden observar diferencias en el estado

de oxidación del vanadio y/o del antimonio en función del tratamiento de activación empleado y la composición del catalizador.

Tabla 4.9 Composición química de la superficie determinada por XPS de los catalizadores Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-K sometidos a diferentes procedimientos de activación.

Muestra	Composición superficie ^a			Estados de oxidación superficie	
	Mo/V/Sb/O/K	V/Mo	Sb/Mo	V ^{IV} /V _{total} (%)	Sb ^{III} /Sb _{total} (%)
Sb-3-T1	23.2/4.5/6.8/65.5/0.0	0.19	0.29	41.1	0
Sb-3-T2	25.4/4.0/4.7/65.9/0.0	0.16	0.18	68.1	31.6
Sb-3-T3	27.0/4.2/2.5/66.3/0.0	0.16	0.09	63.5	100
Sb-3-T4	22.8/4.2/6.6/66.4/0.0	0.18	0.29	68.2	17.8
Sb-K4-T1	21.4/4.6/6.6/67.0/0.4	0.21	0.31	27.3	0
Sb-K4-T2	25.4/3.8/5.6/64.9/0.3	0.15	0.22	75.2	20.0
Sb-K4-T3	26.3/3.9/3.0/66.5/0.3	0.15	0.11	66.0	100
Sb-K4-T4	25.2/5.0/3.1/66.2/0.5	0.20	0.12	75.5	78.1

^a) Composición elemental para un espesor < 50 Å desde la superficie del sólido analizado.

Los espectros de XPS de V $2p_{3/2}$ de estos catalizadores (Figura 4.30) están formados por la contribución de dos componentes a 517.3 eV y 516.2 eV relacionadas con la presencia de los estados de oxidación V^V y V^{IV}, respectivamente [302,303]. La cantidad relativa de ambos estados de oxidación depende más bien de las condiciones del tratamiento térmico que de la presencia de potasio en la superficie del material.

De acuerdo con los resultados de la Figura 4.30, en todas las muestras se observa la presencia de V^{IV} en más de un 65 %, del vanadio en superficie, excepto en las muestras tratadas a 450 °C en aire (catalizadores Sb-3-T1 y Sb-K4-T1) para las cuales se observa mayoritariamente la presencia de V^V (Tabla 4.9). Estos resultados siguen una tendencia similar a la observada por espectroscopía XANES,

con la diferencia de que sobre la superficie de los catalizadores se observan ambos estados de oxidación, V^{IV} y V^V , en todos los casos.

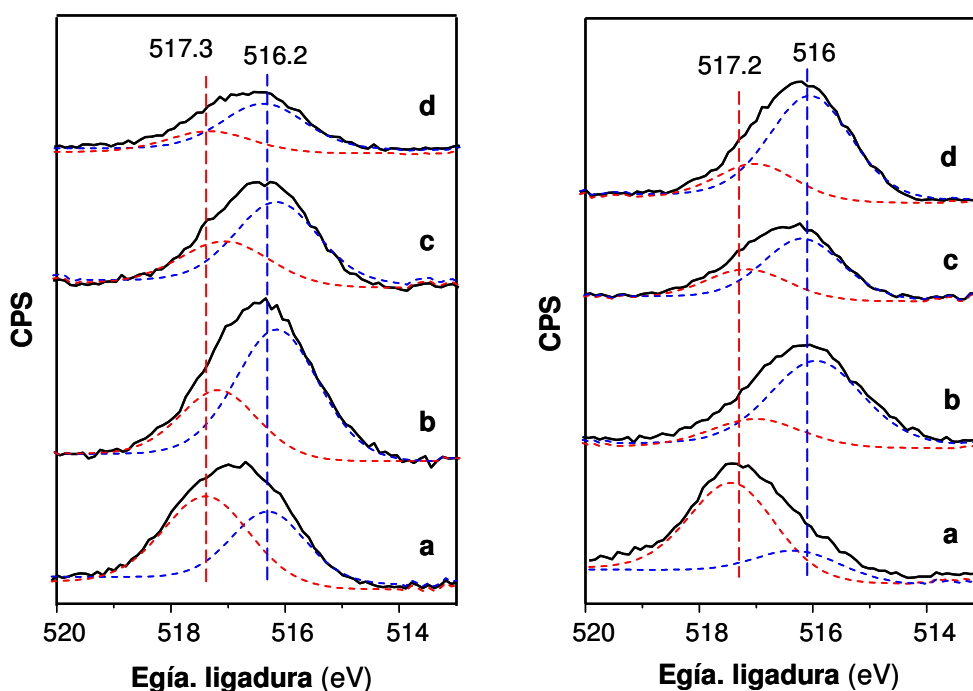


Figura 4.30 Espectros de XPS de V $2p_{3/2}$ sobre catalizadores **Sb-3-** (izq.) y **Sb-K4-** (dcha.) sometidos a diferentes tratamientos de activación: **-T1** (a), **-T2** (b), **-T3** (c), y **-T4** (d). CPS: cuentas por segundo.

Los espectros de XPS de Sb $3d_{3/2}$ para los mismos catalizadores (Figura 4.31) muestran dos componentes, a 539.4 y 540.3 eV, asociadas a los estados de oxidación Sb^{III} y Sb^V , respectivamente [41,176]. Se puede observar que los catalizadores que han sido activados a 600 °C/ N_2 (Sb-3-**T3** y Sb-K4-**T3**) contienen únicamente Sb^{III} en su superficie, independientemente de la presencia/ausencia de potasio en el catalizador, mientras que para las muestras calcinadas en aire a 450 °C (Sb-3-**T1** y Sb-K4-**T1**) sólo se observa Sb^V . Sin embargo, los catalizadores calcinados en aire a 280 °C antes o después del tratamiento a 600 °C (tratamientos **T2** y **T4**), presentan mezclas de Sb^{III} y Sb^V en su superficie, en diferente proporción dependiendo de la presencia/ausencia de potasio en la muestra y de las condiciones

del tratamiento térmico. Así, si en general la proporción de Sb^{V} en éstos últimos es superior al 70% (respecto a la cantidad total de Sb), la presencia de potasio en el catalizador **Sb-K4-T4** parece tener un efecto estabilizador del estado de oxidación Sb^{III} (con un 80 % de Sb^{III} respecto al Sb total de la superficie) frente a la calcinación en aire a 280 °C de la muestra inicialmente activada a 600 °C/ N_2 .

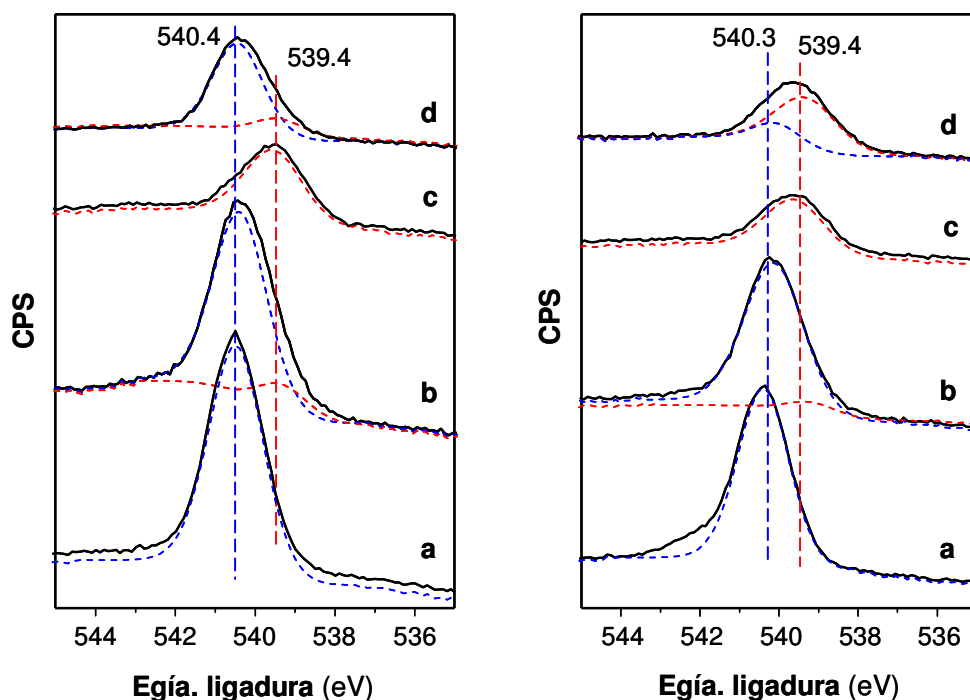


Figura 4.31 Espectros XPS de Sb $3d_{3/2}$ sobre los catalizadores **Sb-3-** (izq.) y **Sb-K4-** (dcha.) activados con diferentes tratamientos: **-T1** (a), **-T2** (b), **-T3** (c), y **-T4** (d). CPS: cuentas por segundo.

Dado que estos resultados son similares a los obtenidos mediante espectroscopía XANES, podemos concluir que existe un comportamiento análogo del antimonio frente a la oxidación tanto en el interior (bulk) como en la superficie del material.

Por último, es importante señalar que la relación atómica Sb/Mo presente en la superficie de estos catalizadores ha resultado ser menor a medida que aumenta el contenido de Sb^{III} .

4.3.3 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano

En la Tabla 4.10 se presentan comparativamente los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de propano sobre los catalizadores MoVSbO, con o sin K, sometidos a diferentes procedimientos de activación. Dichos resultados se obtuvieron a una temperatura de reacción de 380 °C; sin embargo, dada la diferencia en actividad catalítica de los materiales, se han empleado tiempos de contacto diferentes (W/F, de 200 ó 400 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$) con el fin de obtener conversiones de propano comparables en ambas series de catalizadores.

Tabla 4.10 Resultados catalíticos para oxidación selectiva de propano sobre catalizadores Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-K sometidos a diferentes procedimientos de activación.

Catalizador	W/F ^a	Conv. (%) ^b	Selectividad (%) ^b					ACE ^c	STY ^d
			AA	C ₃ H ₆	HAc	CO	CO ₂		
Sb-3-T1	200	38	t	2	3	52	42	7	0
Sb-3-T2	200	31	21	7	15	28	29	11	2.2
Sb-3-T3	200	25	13	9	14	29	34	9	1.3
Sb-3-T4	200	19	6	11	15	34	34	10	0.5
Sb-K4-T1	400	15	t	2	4	52	42	3	0
Sb-K4-T2	400	36	32	7	8	25	28	7	2.1
Sb-K4-T3	400	29	52	9	5	17	17	9	4.4
Sb-K4-T4	400	10	33	33	1	15	17	4	1.7

^{a)} Tiempo de contacto, W/F, en $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} \text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8}^{-1}$; ^{b)} Conversión de propano (Conv.) y selectividad a ácido acrílico (AA), propeno (C₃H₆), ácido acético (HAc) y demás, obtenidas durante la oxidación de propano a 380°C. Trazas de acetaldehído y acroleína se detectaron en algunos experimentos (selectividad < 0.2 %). t = trazas; ^{c)} Actividad catalítica específica (ACE) expresada en $10^{-2} \text{mmol}_{\text{C}_3\text{H}_8} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$; ^{d)} Velocidad de formación de ácido acrílico (STY_{AA}) en $10^{-2} \text{mmol}_{\text{AA}} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$.

Los principales productos de reacción fueron ácido acrílico, propeno, ácido acético y óxidos de carbono. Se puede ver claramente que tanto la conversión de propano como la selectividad a ácido acrílico dependen fuertemente de la presencia/ausencia de potasio, pero también del tratamiento térmico de activación.

En general, se observa que la conversión de propano es mayor para los catalizadores que no contienen potasio. Si se considera la actividad catalítica específica para la oxidación selectiva de propano (Figura 4.32, a) se puede observar que, en efecto, la actividad catalítica de los catalizadores con potasio es menor que la de los correspondientes catalizadores sin potasio. Pero, además, ambas series de catalizadores no presentan la misma tendencia con el tratamiento de activación.

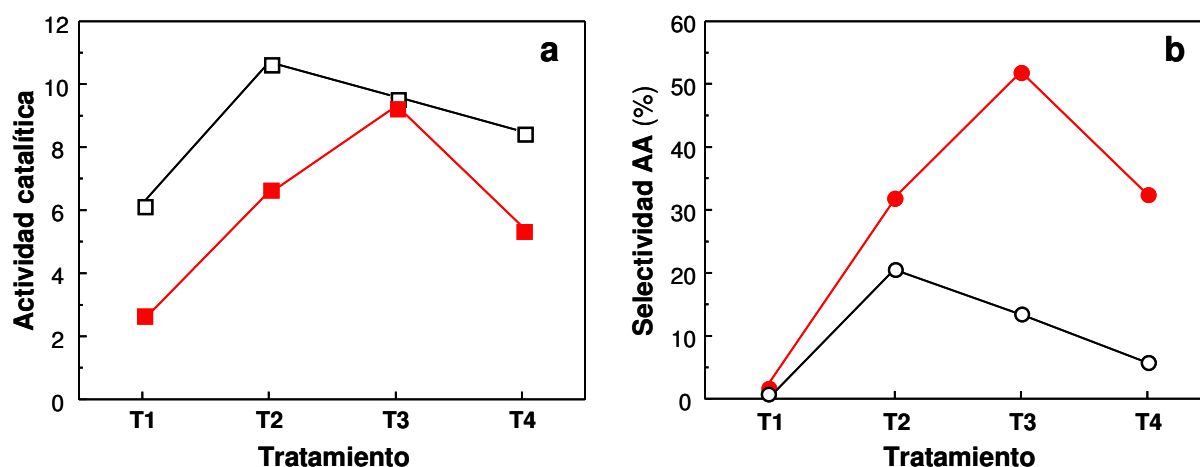


Figura 4.32 a) Actividad catalítica específica ($10^{-2} \text{ mmol}_{\text{C}_3\text{H}_8} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) obtenida para un tiempo de contacto, W/F, de $200 \text{ g}_{\text{Cat}} \cdot \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$, y **b)** Selectividad a ácido acrílico (AA) a isoconversión de propano del 30 %; ambas obtenidas durante la oxidación selectiva de propano a 380 °C sobre catalizadores **Sb-3-** (blanco) y **Sb-K4-K-** (rojo) sometidos a diferentes tratamientos de activación (**T1**, **T2**, **T3** y **T4**).

Así, el catalizador más activo de la serie de catalizadores con potasio es el tratado a 600 °C/N₂ (catalizador Sb-K4-**T3**), mientras que una activación a 280 °C tiene un efecto negativo sobre la actividad (catalizadores Sb-K4-**T2** y Sb-K4-**T4**). Sin embargo, en la serie sin potasio, el catalizador Sb-3-**T2** resultó ser el material más activo.

Por otra parte, la actividad catalítica más baja se obtuvo sobre los catalizadores de ambas series tratados a 450 °C en aire (tratamiento **T1**).

En la Figura 4.32 (b) se muestra la selectividad a ácido acrílico obtenida durante la oxidación (a 380 °C e iso-conversión de propano del 30 %) sobre los

catalizadores con o sin K activados mediante diferentes tratamientos. En este caso, los catalizadores con K son los que muestran una mayor selectividad a ácido acrílico respecto a los correspondientes catalizadores sin K, siendo el catalizador Sb-K4-T3 el que presenta la selectividad a ácido acrílico más alta.

Estos resultados se confirman cuando se representa la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano durante la oxidación a 380 °C sobre estos mismos catalizadores (Figura 4.33). Se observa que la selectividad a ácido acrílico es considerablemente superior en los catalizadores con K para todo el rango de conversiones de propano estudiado, alcanzando la máxima selectividad (55 %) con el catalizador Sb-K4-T3 (activado a 600 °C/N₂) para una conversión de propano del 30 %.

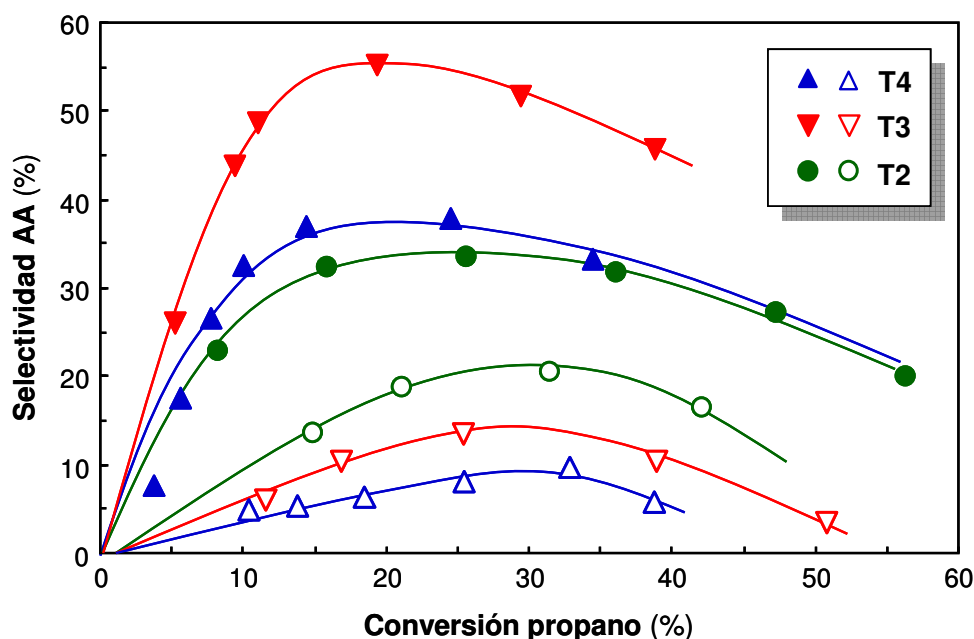


Figura 4.33 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre catalizadores Sb-3- (vacío) y Sb-K4- (lleno) activados por diferentes tratamientos: -T1, -T2, -T3 y -T4 (ver leyenda).

4.3.4 Discusión

De acuerdo con los resultados catalíticos, el procedimiento de activación del catalizador ejerce una influencia importante en las propiedades catalíticas de estos materiales si bien existen diferencias en función de la presencia o no de potasio en el catalizador. Es importante indicar que, en los catalizadores activados por el tratamiento **T1** (450 °C/aire) sólo se obtuvieron trazas de ácido acrílico en todo el rango de conversiones de propano estudiado. Esto parece consistente con los resultados de DRX, ya que en estos catalizadores el contenido de fase M1 es muy bajo (**Sb-3-T1**) o inapreciable (**Sb-K4-T1**), siendo la presencia de la fase tipo MoO_3 ortorrómbica mayoritaria en ambos casos (ver Tabla 4.8 y Fig. 4.25).

Por otro lado, de los resultados catalíticos y de caracterización se deduce que la sola presencia de fase M1 no parece ser suficiente para conseguir un buen comportamiento catalítico; siendo también necesaria una activación a alta temperatura adecuada, ya que sólo los catalizadores cuyo procedimiento de activación incluye una etapa a 600 °C (tratamientos **T2**, **T3** y **T4**) mostraron rendimientos a ácido acrílico.

De acuerdo con los resultados de DRX, estos catalizadores contienen fase M1 en mayor o menor medida, a parte de otras fases cristalinas (tipo M2, MoO_3 y/o $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$). Sin embargo, aparentemente, no se encuentra ninguna correlación entre el contenido relativo de dichas fases y el comportamiento catalítico. Así, el catalizador de la serie sin K (catalizador **Sb-3-T2**) que presenta la mayor selectividad a ácido acrílico está formado principalmente por óxidos mixtos con estructuras tipo M1 y MoO_3 , mientras que el catalizador con K (catalizador **Sb-K4-T3**) que presenta la mayor selectividad a ácido acrílico muestra mayoritariamente la presencia de las fases M1 y M2.

Por otra parte, en el caso del catalizador sin potasio **Sb-3-T2** (activado inicialmente en aire y luego en N_2) los resultados de XANES indican un contenido de Sb^{V} del 80%, mientras que los resultados de DRX parecen sugerir que la

formación de fase M2 está desfavorecida (Fig. 4.25, izqda.). Quizás, ambos aspectos están íntimamente relacionados, ya que se observa una disminución de la intensidad relativa del pico de difracción a $2\theta = 28.2^\circ$ (característico de fase M2) según aumenta el contenido en Sb^{V} del catalizador (Tabla 4.8). En este sentido, un tratamiento a 280°C en aire, antes del tratamiento a 600°C en N_2 , parece tener un efecto positivo en la selectividad a ácido acrílico [150]. Así, en catalizadores Mo-V-Sb con o sin Nb, también se ha observado que la activación inicial en aire, favorece la formación de Sb^{V} (90 y 50 % de Sb^{V} , en catalizadores con o sin niobio, respectivamente), presentando en ambos casos alta conversión de propano y alta selectividad a ácido acrílico [138,165,176].

A la vista de todo esto, se podría sugerir que la presencia de Sb^{V} es un factor importante tanto en la estabilidad de la fase M1 como en el adecuado funcionamiento catalítico de los materiales tipo $\text{MoVSb}(\text{Nb})\text{O}$ sin metales alcalinos. Sin embargo, el conjunto de resultados aquí obtenidos no apoya completamente esta hipótesis, ya que para el resto de catalizadores no parece existir una correlación entre el contenido de Sb^{V} y el comportamiento catalítico. Así, el catalizador Sb-3-T3, con 100 % de Sb^{III} , presenta una selectividad a ácido acrílico mayor que la obtenida sobre el catalizador Sb-3-T4 con 60 % de Sb^{V} ; ambos catalizadores compuestos mayoritariamente por fases M1 y M2 (Fig. 4.25, diagramas *i* y *k*).

Para los catalizadores con K se observa la misma tendencia entre contenido de Sb^{V} y la presencia de fase M2 en los catalizadores activados (Fig. 4.25, dcha.). Sin embargo, al contrario que en los materiales sin potasio, el catalizador más efectivo resulta ser el material con menor contenido en Sb^{V} (catalizador Sb-K4-T3 con 100 % de Sb^{III}), mientras que la activación a 280°C en aire antes del tratamiento a $600^\circ\text{C}/\text{N}_2$ (catalizador Sb-K4-T2) tiene un efecto negativo sobre el rendimiento a ácido acrílico, aunque el catalizador presenta un contenido relativo de Sb^{V} del 80 % (similar al del catalizador sin potasio más efectivo, Sb-3-T2).

Por último y al igual que en los catalizadores sin potasio, se ha observado también un efecto negativo si la activación a 280 °C/aire tiene lugar sobre el material MoVSbO con K inicialmente tratado a 600 °C/N₂ (procedimiento T4), aunque ambos catalizadores (con o sin potasio) presentan un estado de oxidación de Sb significativamente diferente (60 y 5 % de Sb^V para los catalizadores Sb-3-T4 y Sb-K4-T4, respectivamente).

Por tanto, para intentar comprender el efecto de los diferentes procedimientos de activación sobre el comportamiento catalítico de estos materiales, deberíamos prestar especial atención a los estados de oxidación de los cationes en la superficie (Tabla 4.9), donde se encuentran en realidad los centros activos. En este sentido, se observa que la evolución de la composición elemental y de los estados de oxidación de vanadio y antimonio con el procedimiento de activación (Fig. 3.34) sigue una tendencia similar en los catalizadores MoVSbO con y sin potasio.

Resulta interesante resaltar que la superficie de los catalizadores de la serie T1 muestra un mayor contenido de V^{IV} ($V^{IV}/V_{total} = 40\%$) respecto al contenido másico o del *bulk* ($V^{IV}/V_{total} < 1\%$, Tabla 4.8), mientras que en las series T2, T3 y T4 sucede lo contrario (V^{IV}/V_{total} de 60-70 % en superficie, frente a una relación V^{IV}/V_{total} másica $> 90\%$), de lo que resulta que la diferencia en el contenido de V^{IV} entre las distintas series es menor en la superficie que en el *bulk*. Sin embargo, no se observan diferencias significativas en la relación atómica V/Mo en la superficie del catalizador (Fig. 3.34, b).

En cuanto al estado de oxidación del antimonio, las diferencias entre *bulk* y superficie son mucho más pequeñas. Así, todo el antimonio está prácticamente como Sb(III) tanto en la superficie como en el *bulk* de los catalizadores de la serie T3, mientras que el Sb(V) aparece cuando el catalizador es sometido a algún tratamiento térmico en presencia de aire (Tablas 4.9 y 4.8), siendo el único estado de oxidación presente en los catalizadores de la serie T1.

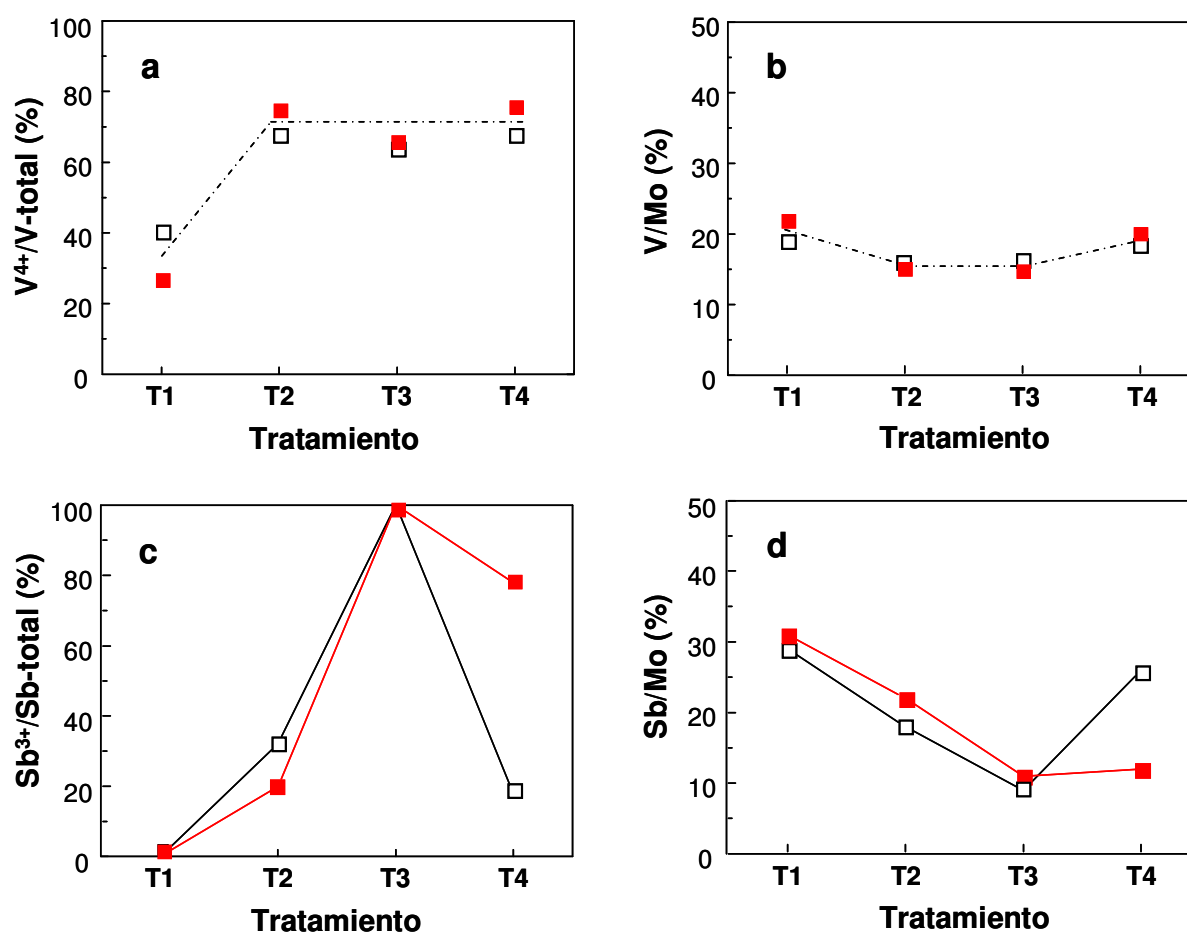


Figura 4.34 Evolución de la composición química y de los estados de oxidación de vanadio y antimonio determinados por XPS, en los catalizadores **Sb-3-** y **Sb-K4-** sometidos a diferentes tratamientos de activación.

Sin embargo, la relación másica Sb/Mo (determinada por ICP) no varía con el procedimiento de activación, mientras que la relación Sb/Mo en la superficie de los catalizadores presenta diferencias que parecen estar asociadas al contenido de Sb^{III} en superficie (Fig. 3.34, *c* y *d*, respectivamente). Por lo tanto, debemos considerar la existencia de una migración de antimonio desde la superficie al interior del catalizador, aparentemente favorecida cuanto mayor es el contenido de Sb^{III}.

En cuanto a la relación entre estas características superficiales y el rendimiento a ácido acrílico, no es posible establecer un paralelismo claro, por lo tanto deben existir otros aspectos involucrados. Así, otro de los factores que podría influir en las propiedades catalíticas de estos materiales es la acidez superficial. En

este sentido, la Figura 3.35 muestra la evolución de la selectividad a ácido acrílico (para una conversión de propano del 30 %) en función de la densidad superficial de centros ácidos en el catalizador. Se puede observar que existen claras diferencias entre los catalizadores con y sin potasio.

Quizás, la menor acidez en los catalizadores con K favorece la eliminación de reacciones no selectivas justificando, de acuerdo con trabajos anteriores [150,151], el aumento de la selectividad a ácido acrílico. Sin embargo, la selectividad a ácido acrílico para los catalizadores sin potasio parece seguir una tendencia opuesta, aumentando con la acidez superficial.

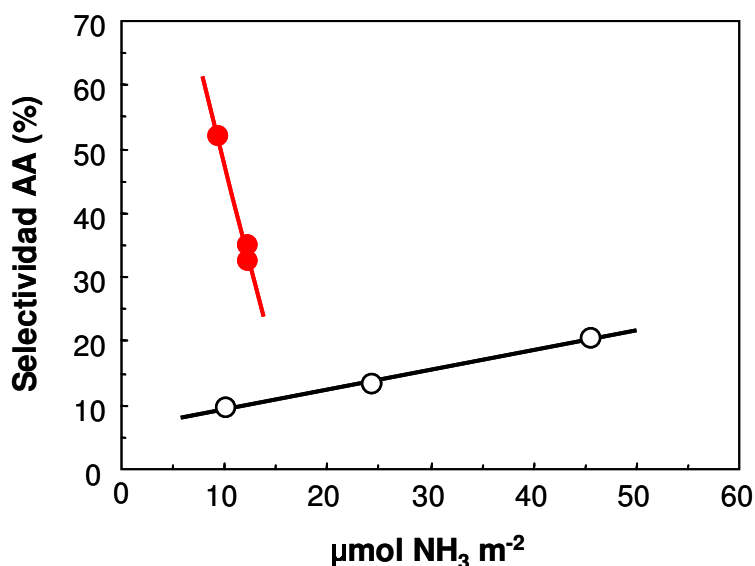


Figura 4.35 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) (obtenida a isoconversión de propano del 30 %) frente a la densidad superficial de centros ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$) de los catalizadores **Sb-3-** (rojo) y **Sb-K4-** (blanco) sometidos a diferentes tratamientos de activación: **-T2**, **-T3** y **-T4**. (Ver Tabla 4.11).

Aunque estas conclusiones parecen contradictorias, podrían explicarse si consideramos la posibilidad de tener dos modos diferentes de aumentar la eficiencia de estos catalizadores dependiendo de las características del material. En el caso de los catalizadores sin potasio, que presentan mayor actividad, se puede

trabajar a tiempos de contacto relativamente bajos, en cuyo caso la presencia de centros ácidos podría favorecer la desorción del ácido acrílico, evitando reacciones consecutivas y favoreciendo una mayor selectividad a ácido acrílico.

Por otra parte, en los catalizadores con potasio, la presencia del metal alcalino tiene dos efectos sobre la fase activa M1. Por un lado, favorece la eliminación de los centros ácidos no selectivos de la superficie (Tabla 4.11), pero también podría ocupar parcialmente canales heptagonales donde supuestamente se encuentran localizados los centros activos para la oxidación de propano [170,225,304]. Esto explicaría el descenso de la actividad catalítica y la necesidad de aumentar el tiempo de contacto. Al aumentar el tiempo de contacto, la selectividad a ácido acrílico debería disminuir (se favorecen reacciones consecutivas). Sin embargo, al haber suprimido los centros ácidos fuertes, no selectivos, se favorece también un aumento de la selectividad a ácido acrílico.

Tabla 4.11 Características superficiales de los catalizadores MoV-Sb y MoV-Sb-K sometidos a diferentes procedimientos de activación.

Catalizador	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	TPD-NH ₃	
		$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$	T ^a max. (°C) ^b
Sb-3-T2	14.6	45.5	230
Sb-3-T3	14.0	24.3	214
Sb-3-T4	11.0	10.2	180
Sb-K4-T2	13.4	12,3	180
Sb-K4-T3	8.6	9,4	190
Sb-K4-T4	4.7	12,2	180

^{a)} Área superficial determinada por isoterma de adsorción de N₂ tipo BET.

^{b)} Temperatura del máximo de desorción de NH₃ durante los experimentos de TPD-NH₃.

Por tanto, en ambos casos se llega a un compromiso entre acidez de la superficie activa y el tiempo de residencia de los productos de reacción sobre dicha superficie.

4.4 Conclusiones

El comportamiento catalítico, durante la oxidación parcial de propano, de los catalizadores Mo-V-Sb-O promovidos con metales alcalinos, depende fuertemente tanto de la cantidad y naturaleza del metal alcalino, como del método empleado para la incorporación del metal alcalino.

En general, la actividad para la conversión de propano y la selectividad a ácido acrílico siguen la misma tendencia tanto si el metal alcalino se ha incorporado en el gel de síntesis empleado para preparar el catalizador, como por impregnación sobre la superficie del catalizador activado. No obstante, se han observado diferencias importantes dependiendo del método de incorporación.

Así, todos los catalizadores preparados por impregnación de metal alcalino y activados posteriormente a 500 ó 600 °C, presentaron un rendimiento a ácido acrílico mayor que el catalizador sin promotor, **Sb-3**; siendo significativamente más selectivos los catalizadores activados a 600 °C. Sin embargo, y aunque en general también se observa una mejora en el comportamiento catalítico de los catalizadores en los que el metal alcalino se incorporó al gel de síntesis, éstos son menos selectivos a ácido acrílico que los catalizadores preparados por impregnación. Además, en el caso de los catalizadores preparados con Li ó Cs en el gel de síntesis los resultados catalíticos fueron incluso peores que los obtenidos con el catalizador sin metal alcalino, **Sb-3**.

Únicamente en el caso de los catalizadores con potasio se observaron comportamientos catalíticos similares independientemente del método de incorporación empleado.

Por lo tanto, se puede concluir que el método de impregnación permite la obtención de catalizadores MoVSbO promovidos con metal alcalino más eficientes, empleando una cantidad relativa de alcalino 20 veces inferior que por el método de adición en gel.

Por otro lado, todos los resultados indican que la incorporación de cationes de metales alcalinos tanto en el gel de síntesis, como impregnados en la superficie del material óxido de Mo-V-Sb (con presencia mayoritaria de fase M1), disminuye la acidez superficial del catalizador final, en todos los casos. Sin embargo, aunque esto sugiere que la menor acidez es un aspecto clave para la mejora de las propiedades catalíticas del material, no parece ser suficiente para alcanzar los rendimientos a ácido acrílico alcanzados por los catalizadores MoVTeNbO.

Otro aspecto clave es la estabilidad de la fase M1 frente a la activación térmica, que depende del metal alcalino incorporado. Aunque en general la mayor estabilidad para la fase M1 se consigue cuando el catión incorporado es Cs^+ , para el resto de cationes alcalinos existen diferencias importantes dependiendo del método de incorporación empleado. Así, mediante el método de impregnación se observa un aumento claro de la estabilidad de la fase M1 según aumenta el radio iónico del catión alcalino, mientras que no se observa ningún orden aparente para el caso de la incorporación del metal alcalino en gel.

No obstante, una mayor presencia de la fase M1 no parece ser suficiente para mejorar la selectividad a ácido acrílico en estos materiales; aparentemente es necesario, además, que los canales heptagonales característicos de su estructura estén vacíos [170], y que los cristales presenten una morfología adecuada.

Por tanto, podemos definir tres efectos clave que derivan de la incorporación de metales alcalinos en materiales MoVSbO: **i)** disminución de la acidez superficial del catalizador, **ii)** modificación de la estabilidad de la fase M1, y **iii)** modificación de la reactividad de los centros activos de la fase M1. En nuestro caso, la incorporación de metales alcalinos de radio iónico intermedio (Na, K ó Rb) parece tener un mayor efecto positivo en el comportamiento catalítico de estos

catalizadores durante la oxidación de propano a ácido acrílico; siendo el potasio, en todos los casos, con el que se obtienen los mejores resultados.

Además, se ha observado que dependiendo del tratamiento térmico al que se someta el catalizador para su activación, junto con la presencia o ausencia de K en el material, se pueden también modificar las propiedades catalíticas. Esto se debe a los cambios que se producen en las fases cristalinas y/o el estado de oxidación del antimonio. Sin embargo, el procedimiento de activación térmica parece tener poca influencia en los estados de oxidación de vanadio y molibdeno, los cuales permanecen prácticamente como V^{IV} y Mo^{6+} .

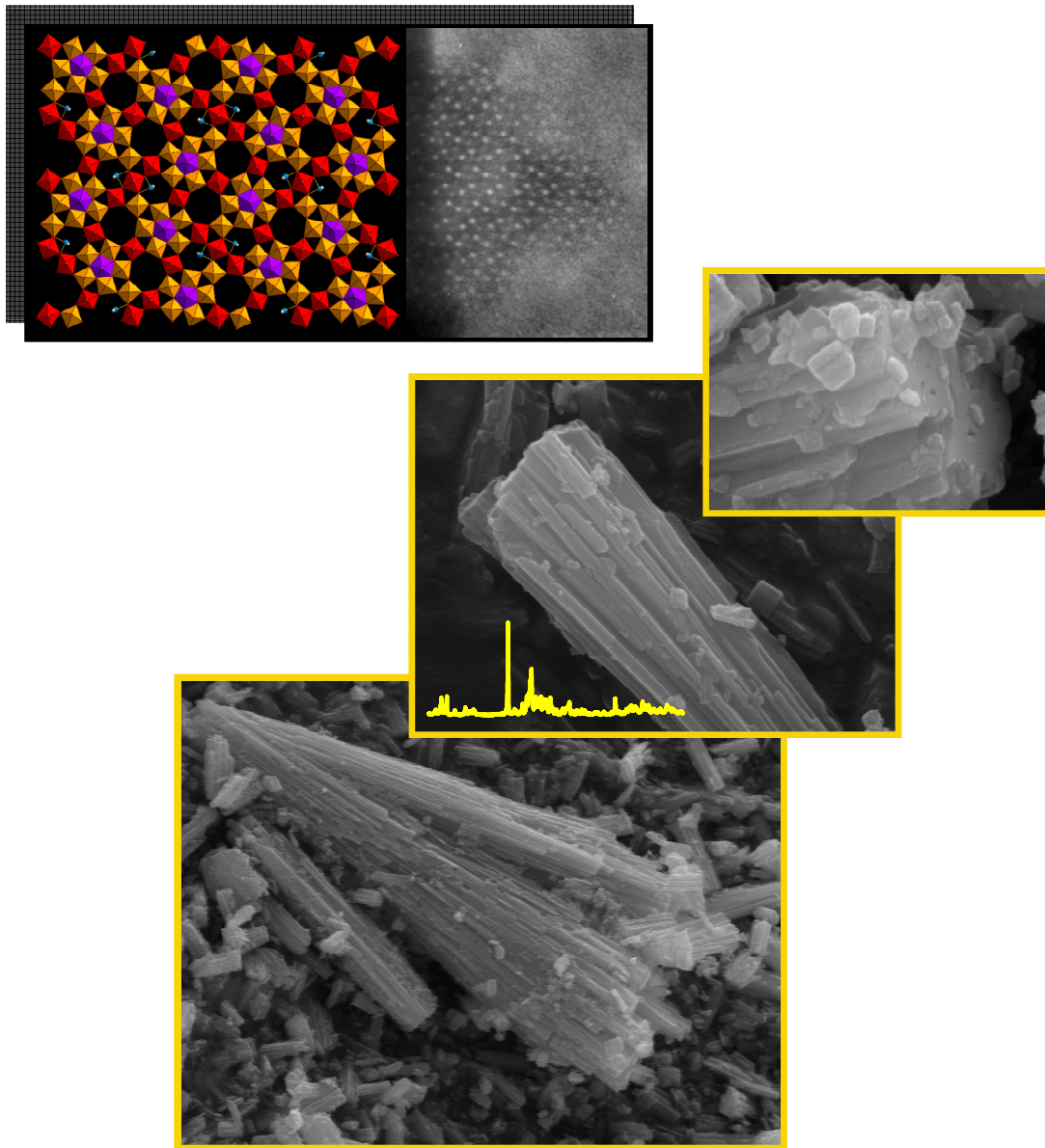
En efecto, la fase con estructura tipo M1, $(SbO)_2M_{20}O_{56}$ ($M= Mo, V$), está presente en todos los materiales que se han preparado para este estudio, excepto en el catalizador con K calcinado a 450 °C/aire (Sb-K4-T1). Sin embargo, únicamente aquellos catalizadores tratados a 600 °C/ N_2 en alguna de sus etapas de activación, fueron activos y selectivos para la oxidación de propano a ácido acrílico.

Por otra parte, si el tratamiento de activación térmica no incluye la presencia de aire en alguna de las etapas, el antimonio en el catalizador está presente como Sb^{III} , mientras que si dicha activación se realiza en presencia de aire, se obtienen catalizadores con diferentes relaciones Sb^{III}/Sb^V . En este sentido, la presencia de potasio parece ejercer un cierto efecto estabilizador sobre el Sb^{III} , en los materiales inicialmente activados a 600 °C/ N_2 , frente a posteriores tratamientos oxidantes.

Un aspecto a destacar que se deriva de este estudio es la relación que parece existir entre el contenido de Sb^V y la presencia de fase M2 en catalizadores MoVSbO con o sin K, de modo que cuanto mayor es el contenido en Sb^V , menor cantidad de fase M2 presenta el catalizador en su composición.

Finalmente, tanto el procedimiento de activación como la presencia/ausencia de metal alcalino afectan de manera importante en el número y fortaleza de los centros ácidos de la superficie del catalizador, y en la influencia que estos centros ácidos parece tener sobre la selectividad a ácido acrílico.

El mejor comportamiento catalítico para la oxidación de propano a ácido acrílico se observó sobre el catalizador MoVSbO con K con menor acidez superficial, activado a 600 °C/N₂, compuesto de una mezcla de fases M1 y M2 y con presencia exclusiva de Sb^{III}. Con este catalizador se alcanzaron rendimientos a ácido acrílico comparables o incluso mejores que catalizadores MoVSb(Nb)O, compuestos prácticamente por fase M1 y con Sb^V como estado de oxidación mayoritario del antimonio [138,165,176]. Por lo tanto, se puede concluir que la presencia de Sb^V no es necesaria para obtener catalizadores Mo-V-Sb-K activos y selectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico. De todos modos, aunque la presencia de Sb es un factor fundamental incuestionable, de acuerdo con resultados “*in operando*” de Millet y col. recientemente publicados [184], en general la cuestión determinante no parece ser el estado de oxidación del antimonio, sino más bien sus características redox específicas, que le confieren la capacidad de cambiar su estado de oxidación dependiendo de la etapa y de las condiciones de reacción durante la oxidación de propano.



5. CATALIZADORES Mo-V-Sb CON FASE M1 PURA

5.1 Aspectos clave del método de preparación.

5.1.1 Consideraciones generales.

Como ya se ha comentado anteriormente, el aspecto clave del funcionamiento catalítico de los óxidos metálicos mixtos MoVTe(Nb)O y MoVSb(Nb)O reside en la presencia de la fase M1, $(XO)_2M_{20}O_{56}$ (X= Te ó Sb; M= Mo, V, Nb), capaz por sí sola de activar el propano y obtener selectivamente ácido acrílico (ver apdo. 1.8.2). Sin embargo, se ha observado que las propiedades catalíticas de este tipo de materiales son muy sensibles a varios factores, algunos de ellos asociados al procedimiento de síntesis empleado [254]. Esto justifica la diferencia de resultados de diferentes grupos de investigación entre materiales preparados aparentemente mediante el mismo método, con la misma composición de partida y presentando finalmente la misma fase cristalina, $(XO)_2M_{20}O_{56}$.

Por lo tanto, es muy importante identificar y comprender de qué modo algunos parámetros afectan a la síntesis de este tipo de catalizadores.

Existen dos métodos descritos para obtener fase M1. Uno consiste en la *síntesis directa* mediante un método hidrotermal [137,152,226,227,254]. Si bien, aparentemente esto es posible, en general, la posterior activación del material a altas temperaturas suele generar la formación de otras fases cristalinas que en ocasiones presentan tamaños de cristal lo suficientemente pequeños para no ser detectadas por DRX, pero sí por microscopía de alta resolución [38,170].

El segundo método se basa en un *tratamiento post-síntesis* de purificación del material obtenido hidrotermalmente y activado [138,165,176,190]. Es importante indicar que hasta el momento, los trabajos publicados se centran en la preparación de la fase M1 a partir de materiales con niobio, los cuales son más estables a los tratamientos térmicos.

En el presente apartado analizaremos el modo en que la etapa de lavado del procedimiento *post-síntesis* puede afectar las propiedades catalíticas del material resultante. Conjuntamente, analizaremos el papel que puede jugar la presencia de diferentes fases cristalinas en el catalizador. Para ello, se va a realizar un estudio comparativo entre un catalizador Mo-V-Sb mixto compuesto por una mezcla de fases M1 y M2 (catalizador **Sb-3** del capítulo 3), y catalizadores monofásicos constituídos por fase M1 (preparados empleando el método *post-síntesis*), o fase M2.

Los catalizadores con fase M1 pura fueron preparados a partir del catalizador **Sb-3**. Así, se tomaron 3 porciones equitativas y se trataron por separado mediante con una solución acuosa de H₂O₂ siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.4.2. Posteriormente, estas 3 muestras se filtraron y se lavaron por separado con 1, 2 ó 3 ciclos (100 ml de H₂O, por gramo de muestra inicial, cada ciclo). Los sólidos resultantes, secados a 100 °C durante 12 h, fueron tratados a 500 °C en flujo de N₂, y se han denominado según la nomenclatura **Sb-3Ln**, donde **n** corresponde al número de ciclos de lavado **1**, **2** ó **3** al que ha sido sometido el material.

Por otra parte, las aguas de filtrado obtenidas en cada caso fueron centrifugadas por separado con la intención de obtener y analizar los correspondientes sólidos en suspensión. Estos sólidos se secaron a 100 °C y se han nombrado como **L1-W**, **L2-W** y **L3-W**, respectivamente.

En paralelo, se preparó también un catalizador constituido únicamente por fase M2, mediante el método hidrotermal (ver apdo. 2.1.1.1), pero empleando una relación atómica Mo/V/Sb en el gel de síntesis de 1/0.5/0.5. El sólido obtenido se activó a 600 °C en flujo de N₂ y será nombrado como **Sb-4**.

5.1.2 Caracterización físico-química de los materiales

En la Tabla 5.1 se presentan las principales características de los catalizadores preparados para este estudio. En general, los catalizadores que contienen únicamente la fase cristalina M1 (serie Sb-3L) mostraron áreas superficiales entre 15 y 21 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, siendo la muestra tratada con un único ciclo de lavado (catalizador Sb-3L1) la que presentó mayor área superficial. Cabe indicar también que el catalizador **Sb-3** (que presenta mezcla de fases M1 y M2) muestra un área BET de 13.2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, mientras que la muestra **Sb-4** (compuesta sólo de fase M2) presenta la menor área superficial (4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

Tabla 5.1 Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb.

Catalizador	EDS Mo/V/Sb	S_{BET} (m^2/g)	$\text{NH}_3\text{-TPD}$			Fases cristalinas ^c
			Centros ácidos ^a		T_{max} ^b ($^{\circ}\text{C}$)	
			($\mu\text{mol}/\text{g}$)	($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)		
Sb-3L1	1/0.27/0.28	20.6	154	8	212	M1, SbMo_xO_y
Sb-3L2	1/0.26/0.17	18.2	156	8	190	M1, SbMo_xO_y
Sb-3L3	1/0.24/0.16	15.8	129	8	182	M1
Sb-3	1/0.27/0.15	14.0	321	24	214	M1, M2
Sb-4	1/0.35/0.50	3.4	4	1	165	M2
L3-W	0.02/0.0/1.0	-	-	-	-	SbMo_xO_y

^{a)} Cantidad de NH_3 quimisorbido a 100°C durante los experimentos de $\text{NH}_3\text{-TPD}$, por unidad de masa o de superficie del catalizador (medida a presión y temperatura estándar). ^{b)} Temperatura del máximo de la curva de desorción durante los experimentos de $\text{NH}_3\text{-TPD}$. ^{c)} Fase M1: $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$; Fase M2: $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{19}$ ($M = \text{Mo}, \text{V}$); Óxido metálico mixto (SbMo_xO_y) rico en Sb: $\text{Mo}_{0.01-0.02}\text{Sb}_{1.9-3.3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (determinado por EDS) con DRX muy similar al de la fase $\text{Mo}_{0.32}\text{Sb}_{3.3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 44-0054).

Las relaciones atómicas Mo/V/Sb de los catalizadores determinadas por microanálisis SEM-EDS, también incluidas en la Tabla 5.1, muestran que la composición de los catalizadores **Sb-3** y **Sb-4** es similar a la de otros catalizadores del mismo tipo, descritos anteriormente [150,270], mientras que la composición de los catalizadores de la serie Sb-3Ln parece depender de las condiciones de lavado.

Así, se observa un enriquecimiento de antimonio en la muestra Sb-3L1 (1 ciclo de lavado), mientras que el contenido de antimonio va disminuyendo al aumentar los ciclos de lavado, siendo mínimo para el catalizador Sb-3L3 (sometida a 3 ciclos de lavado).

En la Figura 5.1 se presentan los DRX de los catalizadores de la serie Sb-3Ln. Comparativamente se han incluido los difractogramas de los catalizadores Sb-3 y Sb-4. Las reflexiones características de las fases tipo $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ y $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{19}$ (M1 y M2, respectivamente) se aprecian de forma conjunta en la muestra Sb-3, mientras que, como cabría esperar, en el catalizador Sb-4 sólo aparecen los picos de difracción correspondientes a la fase M2.

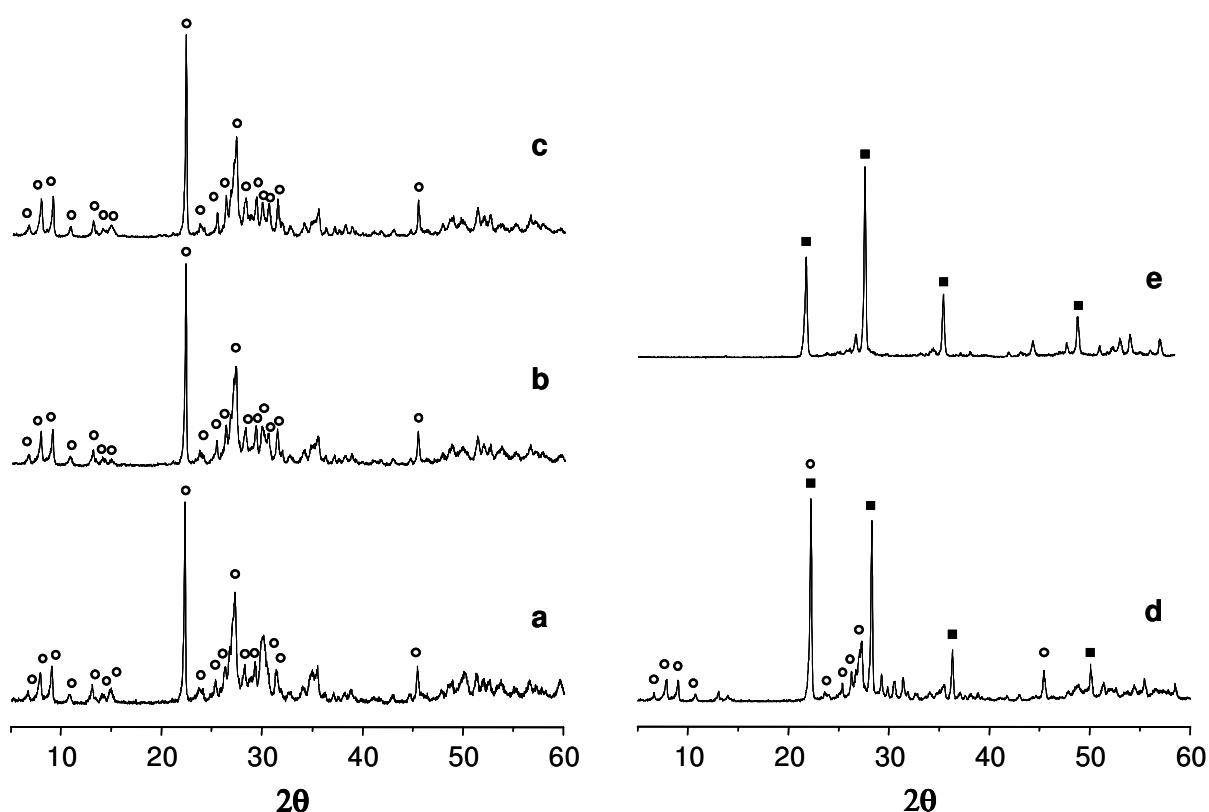


Figura 5.1 DRX de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb de la serie Sb-3Ln: Sb-3L1 (a), Sb-3L2 (b), y Sb-3L3 (c). Comparativamente se incluyen los catalizadores: Sb-3 (d), y Sb-4 (e). Símbolos: (○) $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ (fase M1); (■) $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{18}$ (fase M2).

En los difractogramas de los catalizadores de la serie Sb-3Ln desaparecen los picos relacionados con la M2 y prácticamente sólo se observan las reflexiones correspondientes a la fase M1 (Figura 5.1, difractogramas **a**, **b** y **c**). Por tanto, se confirma que el tratamiento con una disolución acuosa de H_2O_2 elimina de forma selectiva la fase M2 en catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Sb. Sin embargo, en la muestra tratada con el menor número de ciclos de lavado (Sb-3L1) se observaron nuevos picos de difracción.

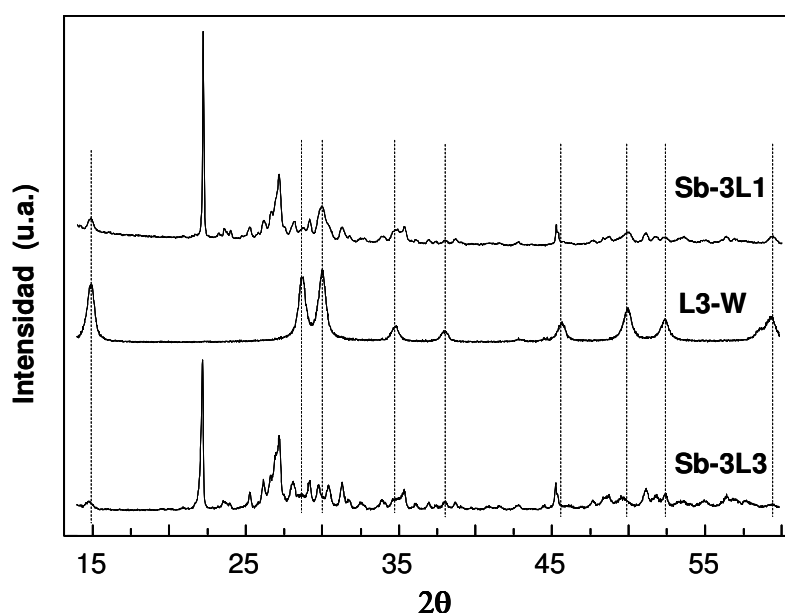


Figura 5.2 DRX del sólido **L3-W** obtenido de las aguas de lavado del catalizador Sb-3L3. Comparativamente se incluyen los DRX de los catalizadores Sb-3L1 y Sb-3L3. Las líneas discontinuas indican los picos de difracción más característicos de la fase $Mo_{0.32}SbO_{3.3} \cdot xH_2O$ (JCPDS: 44-0054).

Con el fin de determinar la naturaleza de estas nuevas reflexiones, también se estudiaron por DRX los sólidos recogidos de las aguas de lavado de las muestras de la serie Sb-3Ln. Tan sólo cabe indicar que la cantidad recogida de estos sólidos de las aguas de lavado (**L1-W**, **L2-W** y **L3-W**) aumentó con el número de ciclos de lavado, y todos presentaron un difractograma de rayos X similar. En la Figura 5.2 se muestran comparativamente los DRX del sólido **L3-W** y de los catalizadores

Sb-3L1 y Sb-3L3. Se puede observar que el sólido **L3-W** presenta reflexiones a $2\theta = 14.9, 28.6, 29.9, 34.7, 37.9, 45.9, 49.9, 52.4$ y 59.3° , que se corresponden con las de un óxido mixto rico en antimonio con una estequiometría $\text{Mo}_{0.32}\text{SbO}_{3.3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 44-0054), aunque, como se ha observado por análisis SEM-EDS, la composición del sólido **L3-W** presenta un contenido de antimonio mucho mayor, ($\text{Mo}_{0.01-0.02}\text{SbO}_{1.9-3.3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Estas mismas reflexiones, pero con menor intensidad, las podemos encontrar en el difractograma del catalizador Sb-3L1, principalmente. Por lo tanto, es lógico pensar que la fase $\text{Mo}_{0.01-0.02}\text{SbO}_{1.9-3.3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (extraída de las aguas de lavado del sólido Sb-3L3) esté también presente en el catalizador Sb-3L1, el cual se ha preparado empleando un menor número de lavados (Fig. 5.2).

Las diferencias en la relación atómica Sb/Mo observada por análisis EDS de los catalizadores Sb-3L1, Sb-3L2 y Sb-3L3, se puede explicar considerando la mayor o menor presencia de la fase mixta $\text{Mo}_{0.01-0.02}\text{SbO}_{1.9-3.3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ junto a la fase M1, lo cual depende del número de ciclos de lavado empleado. Por tanto, cuanto menor es el número de lavados mayor es la relación Sb/Mo, siendo el catalizador Sb-3L1 el que mayor relación molar Sb/Mo presenta.

Los parámetros de celda unidad calculados para la fase M1 de los catalizadores Sb-3L1, Sb-3L2 y Sb-3L3 resultaron ser prácticamente idénticos ($a = 21.1078$ nm, $b = 26.5961$ nm, $c = 4.0017$ nm) y muy similares a los descritos por otros investigadores para la fase M1 en óxidos de Mo-V-Te ó Mo-V-Sb [136,172,176,269].

Con el fin de obtener mayor información acerca de la composición de estos materiales se realizaron estudios por microscopía electrónica de transmisión de todos los catalizadores estudiados en este apartado. La imagen de TEM de la muestra **Sb-3** (Fig. 5.3, a) se caracteriza por la presencia de dos tipos de cristales: unos en forma de aguja con longitudes comprendidas entre 500 nm y 2 μm ; y otros más compactos, con forma rectangular, de tamaños entre 100 y 200 nm. Por otro lado, la imagen de TEM del catalizador **Sb-4** (Fig. 5.3, b) presenta cristales muy

compactos con formas rectangulares más o menos irregulares y de tamaños comprendidos entre 200 y 1500 nm, los cuales, de acuerdo con los resultados de DRX (Fig. 5.1, e), deben corresponder a cristales de fase M2.

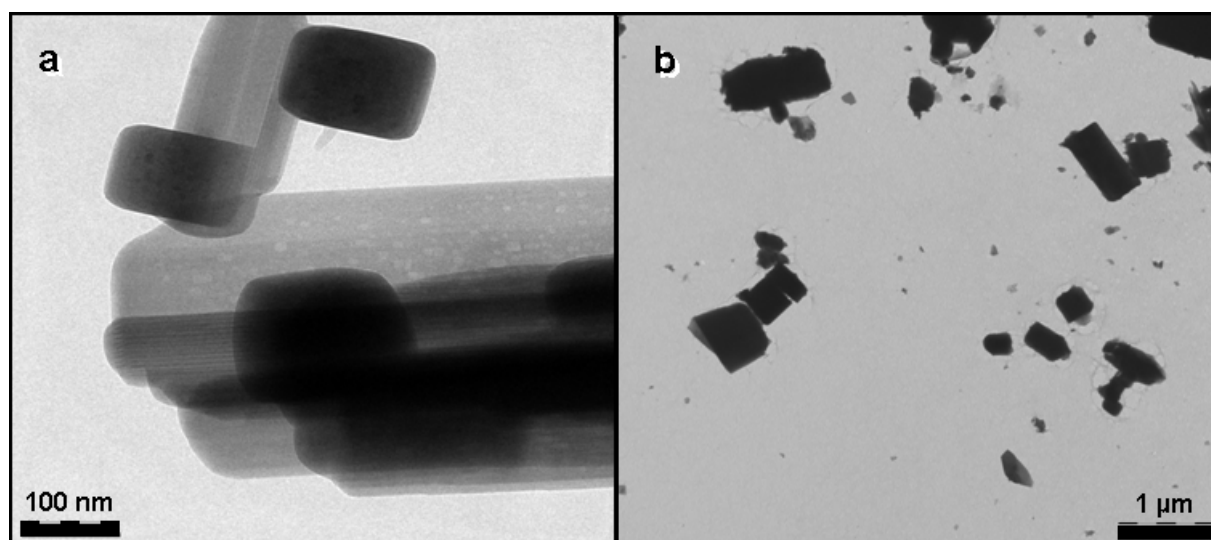


Figura 5.3 Micrografías de TEM de los catalizadores óxidos mixtos de Mo-V-Sb: **Sb-3** (a) y **Sb-4** (b).

En la Figura 5.4, se muestran algunas imágenes de TEM de los catalizadores Sb-3L1, Sb-3L2 y Sb-3L3. Además, también se incluye una imagen del sólido L3-W, recogido de las aguas de lavado de la muestra Sb-3L3 (Fig. 5.4, d).

En general, las muestras de la serie Sb-3Ln presentan cristales con forma de aguja (con longitudes entre 500 nm y 2 μm) que, de acuerdo con los resultados de DRX (Fig. 5.1), deben corresponder a la fase ortorrómbica tipo $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ (fase M1). Esto sugiere que existe un crecimiento preferencial en la dirección del eje cristalográfico c , $[0, 0, 1]$, para los cristales de fase M1.

Sin embargo, junto a los cristales de fase M1 de algunos de estos catalizadores también se observa la presencia de nano-partículas con morfología esférica, de diámetro comprendido entre 20 y 30 nm, en especial para el catalizador Sb-3L1 (Fig. 5.4, a), cuya concentración disminuye drásticamente con el número de

lavados empleados para la preparación del catalizador. Así, estas nano-esfereas son prácticamente inexistentes en el catalizador Sb-3L3 (Fig. 5.4, c).

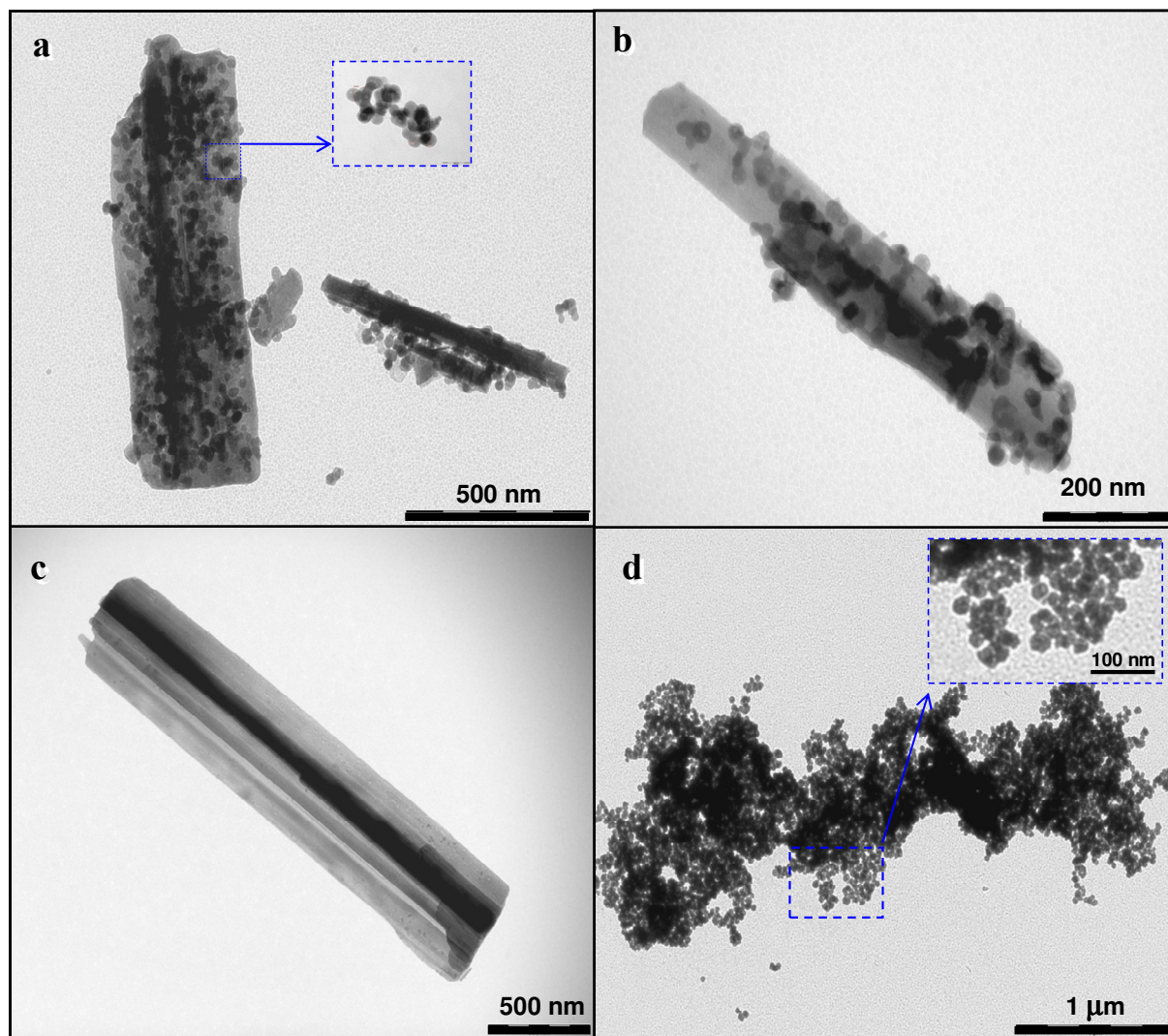


Figura 5.4 Micrografías TEM de los catalizadores óxidos de Mo-V-de la serie Sb-3Ln: Sb-3L1 (a), Sb-3L2 (b) y Sb-3L3 (c). Comparativamente se incluye una micrografía del sólido L3-W (d) obtenido de las aguas de lavado del catalizador Sb-3L3.

Las micrografías TEM del sólido L3-W (Fig. 5.4, d), recogido de las aguas de lavado de la muestra Sb-3L3, muestran también estas nano-partículas esféricas, por lo que, de acuerdo con los resultados de DRX (Fig. 5.1) y SEM-EDS (Tabla 5.1), se puede concluir que las nano-esferas, de estequiometría $\text{Mo}_{0.01-0.02}\text{SbO}_{1.9-3.3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ y estructura similar a la fase descrita como $\text{Mo}_{0.32}\text{SbO}_{3.3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 44-0054),

se forman durante el tratamiento post-síntesis, y se depositan sobre la superficie de los cristales de fase M1 cuando las muestras no son suficientemente lavadas. Por tanto, la presencia de estas nano-partículas puede justificar la mayor área superficial y la mayor relación Sb/Mo observadas para el catalizador Sb-3L1 (Tabla 5.1). Como se puede ver en la Fig. 5.4 (a), el volumen que ocupan las nano-esferas recubriendo el cristal de M1 es relativamente importante respecto al tamaño de dicho cristal, contribuyendo de forma significativa al resultado de los análisis SEM-EDS (volumen efectivo de análisis de $1 \mu\text{m}^3$).

En la Figura 5.5 se muestran los espectros infrarrojo (IR) de los catalizadores **Sb-3**, **Sb-4** y los de la serie Sb-3Ln. El espectro del catalizador **Sb-4** se caracteriza por la presencia de una banda intensa a 924 cm^{-1} , dos bandas a 750 y 560 cm^{-1} , y una banda poco intensa a 455 cm^{-1} (Fig. 5.5, espectro *e*). Este espectro es muy similar al de un catalizador MoVTeO compuesto de fase M2 pura [185], por lo que, se puede concluir que la presencia de estas bandas es característica de cristales con estructura M2. Por otra parte, los espectros de IR de los catalizadores Sb-3L1, Sb-3L2 y Sb-3L3 muestran en común las bandas a 918 , 870 , 805 , 715 , 650 y 602 cm^{-1} (Fig. 5.5, espectros *a*, *b* y *c*, respectivamente). Dado que los resultados de DRX de estos catalizadores indican la presencia mayoritaria de la fase M1, podemos asignar dichas bandas a la fase M1. Esta afirmación la confirma el hecho de que el espectro IR del catalizador **Sb-3** (compuesto por mezcla de fases M1 y M2) presenta las mismas bandas observadas para los materiales de la serie Sb-3Ln junto con las características a la fase M2 observadas en el catalizador **Sb-4**.

Analizando con más detalle los espectros IR se puede concluir que las bandas intensas a 924 ó 918 cm^{-1} (asociadas a la presencia de cristales M2 ó M1, respectivamente) están seguramente relacionadas con enlaces M-O_t ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$; O_t : oxígeno terminal) [280,281], mientras que las bandas a 870 , 805 , 715 y 650 cm^{-1} , observadas únicamente en los catalizadores con fase M1, se deben a vibraciones anti-simétricas de los enlaces puente Mo-O-X ($\text{X} = \text{Mo}, \text{Sb}$) [280,281].

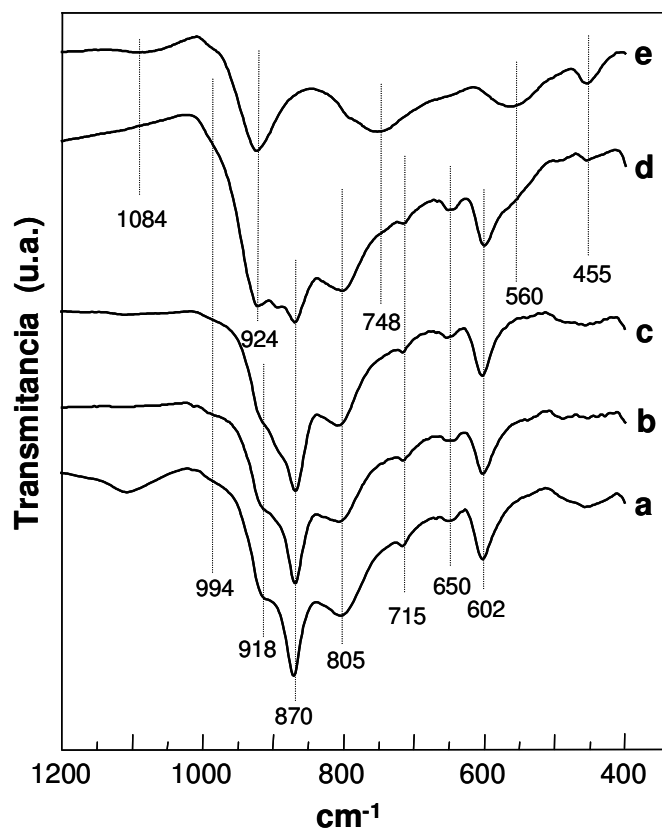


Figura 5.5 Espectros de Infrarrojo de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb estudiados en este apartado: Sb-3L1 (a), Sb-3L2 (b), Sb-3L3 (c), Sb-3 (d), Sb-4 (e).

Para los cristales de M2, la banda a 750 cm^{-1} podría asignarse a elongaciones asimétricas del enlace Mo-O_b (O_b : oxígeno no coordinado a ningún átomo de Sb de dentro de los canales hexagonales), mientras la banda a 455 cm^{-1} corresponde, probablemente, a elongaciones asimétricas de los enlaces puente $\text{M-O}_a\text{-M}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$; O_a : oxígeno coordinado a un átomo de Sb del interior de un anillo hexagonal) [281].

Por otro parte, las bandas de absorción IR en la región $650\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ son características de óxidos de antimonio [117]. Así, la banda a 650 cm^{-1} puede ser también asignada a elongaciones de flexión de los enlaces O-Sb-O , mientras la banda a 560 cm^{-1} puede ser asignada a elongaciones asimétricas de los enlaces $\text{Sb-O} < \text{M}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$) [305].

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Concretamente, se muestran las energías de ligadura para el máximo de banda y las anchuras a altura media de banda de las líneas de los estados nucleares V $2p_{3/2}$, Mo $3d_{5/2}$ y Sb $3d_{3/2}$ 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.

Así, vemos que el catalizador **Sb-4** presenta una relación molar Sb/Mo mayor que el catalizador **Sb-3**, lo que concuerda tanto con los análisis SEM-EDS como con las estequiometrías de las fases cristalinas, $(\text{SbO})_2\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ y/o $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{19}$ (fases M1 y M2, respectivamente), presentes en estas muestras.

Tabla 5.2 Resultados de los análisis por XPS de los catalizadores Mo-V-Sb estudiados en este apartado.

Catalizador	Energías de ligadura (eV) y FWHM ^a			Comp. superficie ^b		
	Mo $3d_{5/2}$	V $2p_{3/2}$	Sb $3d_{3/2}$	Mo	V	Sb
Sb-3L1	232.5 (2.10)	516.6 (2.01)	540.6 (1.80)	1.00	0.20	1.00
Sb-3L2	232.5 (2.11)	516.6 (1.63)	540.5 (1.77)	1.00	0.15	0.68
Sb-3L3	232.6 (2.12)	516.8 (1.74)	540.6 (1.69)	1.00	0.12	0.31
Sb-3	232.9 (2.11)	516.7 (1.80)	540.1 (1.68)	1.00	0.18	0.10
Sb-4	232.9 (2.05)	516.6 (1.75)	539.8 (1.90)	1.00	0.18	0.49
L3-W	232.9 (3.17)	-	540.8 (2.4)	0.02	-	1.00
		-	539.6 (2.2)			

^{a)} Energías de ligadura para el máximo de banda de los niveles nucleares V $2p_{3/2}$, Mo $3d_{5/2}$ y Sb $3d_{3/2}$, obtenidas de los espectros de XPS. Entre paréntesis la anchura a altura media de banda (FWHM).

^{b)} Composición elemental referida al Mo, para un espesor < 50 Å desde la superficie del sólido analizado.

De los resultados de XPS obtenidos para los sólidos de la serie **Sb-3Ln** se puede concluir que hay un enriquecimiento de Sb sobre la superficie de estos catalizadores, aunque la relación molar superficial Sb/Mo decrece a medida que

aumenta el número de ciclos de lavado. Esto es coherente con el resto de resultados discutidos anteriormente a cerca de la presencia de nano-partículas $\text{Mo}_{0.01-0.02}\text{SbO}_{1.9-3.3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre la superficie de los cristales de fase M1 en algunos de estos catalizadores como consecuencia de la eliminación de fase M2 durante el tratamiento con H_2O_2 . Sin embargo, en la muestra donde no se ha encontrado por SEM la presencia de dichas nano-partículas ricas en Sb (catalizador Sb-3L3) también se puede observar una importante contaminación de antimonio sobre la superficie del catalizador (Tabla 5.2).

Por otro lado, se observa además una modificación del estado de oxidación del antimonio en la superficie de estos catalizadores. Así, mientras los catalizadores preparados hidrotermalmente y activados a 600°C en flujo de N_2 (**Sb-3** y **Sb-4**) presentan mayoritariamente especies Sb^{III} (con energías de ligadura para Sb $3d_{3/2}$ a aprox. 540.0 eV), los materiales obtenidos mediante tratamiento post-síntesis (catalizadores de la serie Sb-3Ln) presentan principalmente especies Sb^{V} en la superficie, con energías de ligadura para Sb $3d_{3/2}$ a aprox. 540.6 eV (Figura 5.6) [306,307].

Respecto a los resultados de XPS (Tabla 5.2) obtenidos para la muestra **L3-W** (representativa de los sólidos recogidos de las aguas de lavado durante la preparación de los catalizadores de la serie Sb-3Ln), se confirma que la estequiometría de las nano-esferas ricas en Sb es homogénea, ya que la composición elemental determinada por XPS coincide con la composición obtenida por SEM-EDS (Tabla 5.1). Es importante señalar que la deconvolución de la señal Sb $3d_{3/2}$ indica un estado de oxidación mixto del Sb en las nano-esferas de la muestra **L3-W** (77% de Sb^{III} y 23% de Sb^{V} , con energías de ligadura a 539.6 y 540.8 eV, respectivamente).

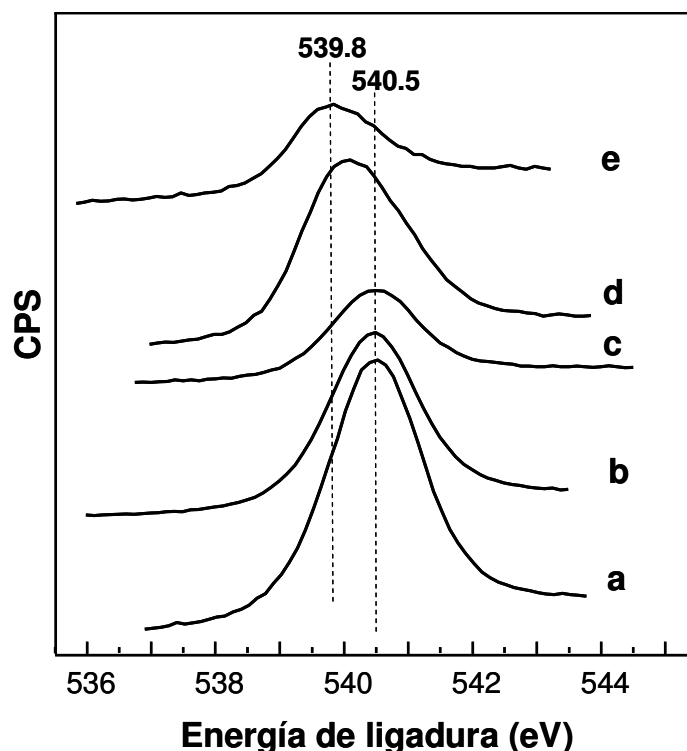


Figura 5.6 Espectros XPS del nivel $3d_{3/2}$ del antimonio para los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb: Sb-3L1 (a), Sb-3L2 (b), Sb-3L3 (c), **Sb-3** (d), y **Sb-4** (e). CPS: cuentas por segundo.

Respecto a los átomos de Mo y V en la superficie del catalizador, no se observan, aparentemente, cambios en sus estados de oxidación entre los materiales **Sb-3**, **Sb-4** y los de la serie Sb-3Ln. Así, la señal del nivel nuclear $2p_{3/2}$ del átomo de vanadio aparece a 516.16 eV en la mayoría de las muestras analizadas. Este valor es aproximadamente 0.4 eV menor que el generalmente descrito para V_2O_5 puro. Sin embargo, algunos autores describen una energía de ligadura de 516.6 eV para el vanadio (+V) [308,309], y energías de ligadura a 516.3, 515.7, 515.6 y 515.4 eV para la señal V $2p_{3/2}$ en V_6O_{13} , VO_2 , V_2O_4 y V_2O_3 , respectivamente [308], mientras que en el caso de la mezcla de fases $V_6Mo_4O_{25}$ - MoO_3 - As_2O_3 , se describió un valor de 516.6 eV para la señal de vanadio $2p_{3/2}$ [310]. Es importante señalar que el estado de oxidación del vanadio en V_6O_{13} es formalmente +4.33, y el desplazamiento de la energía de ligadura de sus átomos de vanadio respecto a la señal a 516.6 eV de nuestras muestras es tan solo de 0.3 eV. Por lo tanto, y

teniendo en cuenta que se usó una sal de vanadio(IV) como reactivo para la síntesis de estos catalizadores, no se puede descartar la presencia de vanadio(IV) en la superficie del catalizador.

En cuanto al molibdeno en superficie, el desplazamiento químico entre la señal de Mo^{VI} y Mo^{V} es de 1.1 eV, lo que implica inequívocamente que el Mo está presente en todas las muestras como Mo^{VI} (Tabla 5.2) [309], aunque la anchura de la señal de Mo $3d_{5/2}$ observada podría sugerir la presencia minoritaria de cationes molibdeno con un estado de oxidación menor que +6.

Por último, y con el fin de analizar posibles cambios en la densidad de centros ácidos de estos materiales, se ha llevado a cabo un estudio de desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3). En la Fig. 5.7 se muestran las curvas de desorción obtenidas experimentalmente para los diferentes catalizadores, mientras que en la Tabla 5.1 se presentan los resultados de los cálculos a partir de las medidas de TPD- NH_3 . De acuerdo con estos resultados el catalizador **Sb-3** presenta el mayor número de centros ácidos ($321 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$, que corresponden a $24 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$); mientras que los catalizadores de la serie Sb-3-**Ln** muestran una reducción drástica del número de centros ácidos, como consecuencia del tratamiento post-síntesis, especialmente cuando se considera el área superficial de los catalizadores ($8 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$) (Tabla 5.1).

Por otro lado, el catalizador **Sb-4** presenta la menor acidez tanto por unidad de masa como por unidad de superficie ($3.7 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ y $1.1 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$, respectivamente). Sin embargo, no se puede descartar alguna contribución de los centros ácidos de la fase M2 en el catalizador **Sb-3** (mezcla de fases M1 y M2) ya que en este último el tamaño medio de partícula de los cristales de fase M2 es menor que en el catalizador **Sb-4** (fase M2 pura).

Respecto a la fortaleza ácida de los centros analizados por TPD- NH_3 , comentar que la temperatura del máximo de desorción es significativamente

inferior en los catalizadores de la serie Sb-3Ln que en el catalizador **Sb-3** (Tabla 5.1 y Figura 5.7), lo que sugiere que la fortaleza de los centros ácidos disminuye después del tratamiento post-síntesis. Además, también se observan diferencias entre los catalizadores de la serie Sb-3Ln, disminuyendo su fortaleza ácida según aumenta el número de ciclos de lavado. Así, el catalizador Sb-3L3 presenta el menor número de centros ácidos con la menor fortaleza ácida.

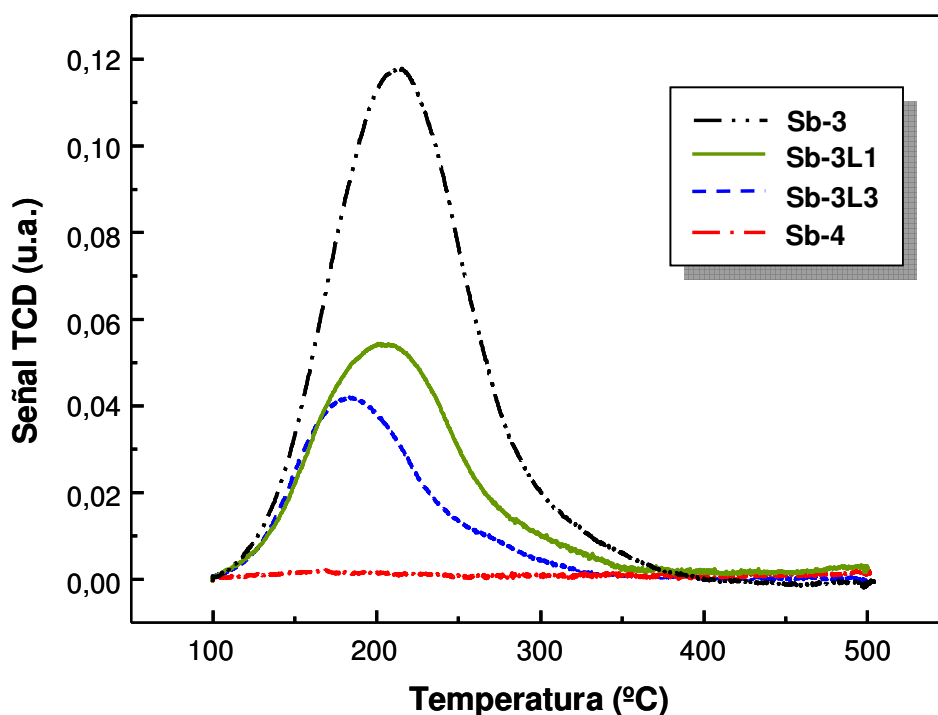


Figura 5.7 Curvas de TPD-NH₃ de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb basados en fase M1 (Sb-3L1 y Sb-3L3), en fase M2 (**Sb-4**), y en mezcla de fases M1 y M2 (**Sb-3**). Ver leyenda.

5.1.3 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano

En la Tabla 5.3 se presentan los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico sobre los catalizadores Mo-V-Sb-O. En todos los casos, los principales productos de reacción detectados fueron ácido acrílico, ácido acético, propeno, y óxidos de carbono. También se identificaron trazas de acroleína, acetaldehído, ácido propanoico y acetona.

El catalizador **Sb-3** (mezcla de fases M1 y M2) presenta una actividad alta en la oxidación de propano pero con una selectividad a ácido acrílico baja, mientras que el catalizador **Sb-4** (fase M2) es inactivo para la oxidación de propano en las condiciones de este estudio.

En el caso de los catalizadores obtenidos mediante el tratamiento post-síntesis (catalizadores de la serie **Sb-3Ln**), todos son activos y selectivos para la oxidación de propano a ácido acrílico, aunque se observaron diferencias importantes en las propiedades catalíticas dependiendo del número de ciclos de lavado al que fue sometido cada catalizador.

Tabla 5.3 Resultados catalíticos durante la oxidación de propano a 380 °C sobre catalizadores óxidos de Mo-V-Sb.

Catalizador	Conv. (%) ^a	Selectividad (%) ^b						ACE ^c	STY _{AA} ^d
		AA	HAc	C ₃ H ₆	Acetona	CO	CO ₂		
Sb-3L1	8.5	18.0	6.7	23.2	1.2	27.1	23.7	2.1	5.5
Sb-3L2	17.1	38.7	6.0	13.9	0.8	18.9	21.8	4.7	23.8
Sb-3L3	23.8	56.1	4.9	11.1	1.4	13.1	13.2	7.5	48.1
Sb-3	25.4	13.4	13.8	8.8	1.1	29.4	33.5	9.1	12.3
Sb-4	<0.2	-	-	-	-	-	-	-	-

^{a)} Conversión de propano a 380°C, y un tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{cat} h (mol_{C₃H₈})⁻¹.

^{b)} Selectividad a ácido acrílico (AA), ácido acético (HAc), etc. En algunos experimentos también se han detectado trazas de acetaldehído, acroleína y ácido propanoico (selectividad < 0.2%).

^{c)} Velocidades de reacción expresadas en 10⁻² mmol_{C₃H₈} h⁻¹ m⁻² (dato S_{BET} en Tabla 5.1).

^{d)} Velocidad de formación de ácido acrílico (AA), STY_{AA}, expresada en g_{AA} h⁻¹ kg_{Cat.}⁻¹.

En la Figura 5.8 se muestra la variación de la conversión de propano con la temperatura de reacción durante la oxidación de propano sobre estos catalizadores. También se incluyen comparativamente los resultados obtenidos sobre el catalizador de origen, **Sb-3**. En esta figura se observa claramente como aumenta la la conversión de propano a medida que se incrementa el número de ciclos de

lavado en los catalizadores de la serie Sb-3Ln, hasta llegar al catalizador Sb-3L3 que presenta una actividad catalítica similar a la observada para el catalizador de origen, Sb-3.

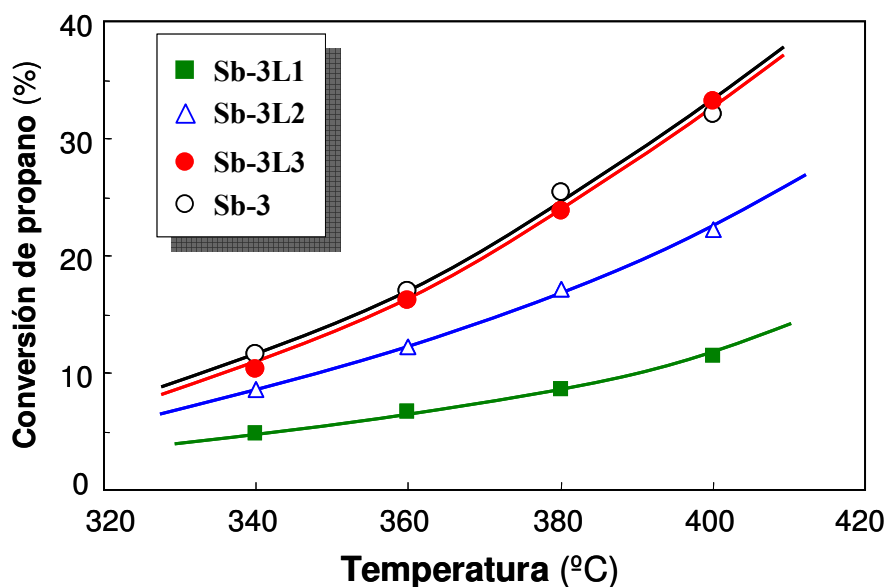


Figura 5.8 Variación de la conversión de propano con la temperatura de reacción durante la oxidación de propano sobre los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb: Sb-3L1, Sb-3L2, y Sb-3L3, y Sb-3. Ver leyenda.

En la Figura 5.9 se muestra la variación de la selectividad a ácido acrílico (Fig. 5.9, a) y a ácido acético (Fig. 5.9, b) con la conversión de propano, obtenidas a 380°C sobre los catalizadores de la serie Sb-3Ln, así como sobre el catalizador Sb-3. En general, la selectividad a ácido acrílico es mayor para los catalizadores sometidos al tratamiento post-síntesis con H₂O₂ (serie Sb-3Ln), que sobre el catalizador de origen Sb-3 (mezcla de fases M1 y M2). Además, la selectividad a ácido acrílico del material aumenta con el número de ciclos de lavado a que ha sido sometido, mientras que la selectividad a ácido acético presenta una tendencia opuesta (siendo el catalizador Sb-3 el más selectivo a ácido acético y el menos selectivo a ácido acrílico).

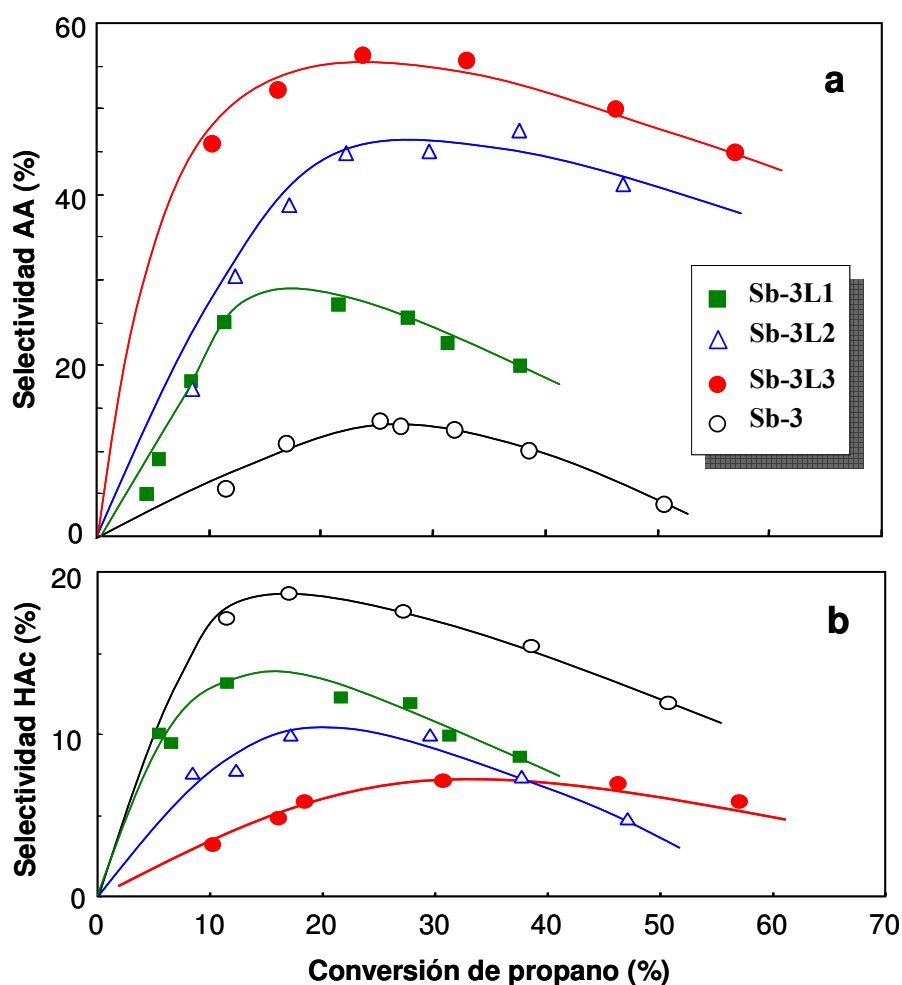


Figura 5.9 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) (a), y de la selectividad a ácido acético (HAc) (b) con la conversión de propano, obtenidas durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb (ver leyenda). Alimento: $C_3H_8/O_2/He/H_2O = 4/8/58/30$.

Por lo tanto, se puede concluir que los catalizadores preparados mediante el procedimiento post-síntesis de lavado con disolución acuosa de H_2O_2 (que presentan mayoritariamente la fase M1) son activos y selectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico, aunque tanto la actividad como la selectividad dependen fuertemente del número de ciclos de lavado al que se somete el material después del tratamiento post-síntesis. En este sentido, es interesante remarcar que el catalizador Sb-3L3 presenta el mejor comportamiento catalítico, con selectividades a ácido acrílico alrededor del 60 % para conversiones de propano en torno al 30 %

(para una temperatura de reacción de 380°C y un tiempo de contacto de 200 g_{cat.} h mol_{C₃H₈}⁻¹).

Por otra parte, la actividad catalítica específica para los catalizadores de la serie Sb-3Ln aumenta a medida que se incrementa el número de ciclos de lavado, aunque para todos ellos es inferior que la observada sobre el catalizador **Sb-3** (Tabla 5.3). Sin embargo, si consideramos la velocidad de formación de ácido acrílico (AA) por unidad de masa del catalizador y por unidad de tiempo, STY_{AA} (g_{AA} h⁻¹ kg_{Cat.}⁻¹), se puede observar que la mayor velocidad de formación de ácido acrílico se obtiene con el catalizador Sb-3L3, siendo ésta cuatro veces superior a la obtenida con el catalizador de origen **Sb-3** (Tabla 5.3). Es importante destacar que los valores de STY_{AA} para este catalizador (Sb-3L3) son similares a los conseguidos sobre catalizadores MoVTenbO [226], lo que confirma que el método post-síntesis puede ser una vía interesante para mejorar las propiedades catalíticas de estos materiales.

Para conocer mejor el funcionamiento catalítico de estos materiales, se ha estudiado también su comportamiento catalítico para la oxidación de propeno (producto primario e intermedio de reacción durante la oxidación de propano a ácido acrílico). En la Tabla 5.4 se resumen comparativamente los resultados catalíticos obtenidos durante la oxidación de propileno sobre estos catalizadores. Al igual que para los catalizadores estudiados anteriormente en el apartado 4.1, los principales productos de reacción obtenidos fueron ácido acrílico, ácido acético, acroleína, acetona y óxidos de carbono; aunque también se detectaron trazas de acetaldehído y ácido propanoico.

Los catalizadores obtenidos mediante el tratamiento post-síntesis para la eliminación de fase M2 (serie Sb-3Ln) resultaron ser activos y selectivos para la oxidación de propileno a ácido acrílico, y tanto la conversión de propileno como la

velocidad de reacción específica aumentan con el número de ciclos de lavado empleados en la preparación del catalizador.

La selectividad a ácido acrílico sigue también la misma tendencia que la observada para la oxidación de propano, aunque las diferencias entre los catalizadores son más pequeñas para la oxidación de propileno. Así, el catalizador **Sb-3L3** resultó ser también el más efectivo para la oxidación de propeno, alcanzando una velocidad de formación de ácido acrílico, STY_{AA} , de $275 \text{ g}_{AA} \text{ h}^{-1} \text{ Kg}_{cat}^{-1}$ para una temperatura de reacción de 380°C .

Hay que indicar que el catalizador **Sb-4** (con fase M2 pura) resultó ser mucho menos activo que los demás catalizadores y no selectivo para la oxidación de propileno a ácido acrílico, mostrando una selectividad a ácido acético superior a la obtenida con el resto de catalizadores.

Tabla 5.4 Resultados catalíticos obtenidos para la oxidación de propileno sobre los catalizadores óxidos Mo-V-Sb estudiados en este apartado.

Catalizador	W/F ^a	Conv. (%) ^b	Selectividad (%) ^c					ACE ^d	STY _{AA} ^e
			AA	HAc	Acet.	CO	CO ₂		
Sb-3L1	150	27.5	68.8	0.3	8.3	18.1	4.3	8.9	91
Sb-3L2	150	66.4	73.3	3.9	4.5	12.6	5.5	24.3	234
Sb-3L3	150	74.8	76.7	2.1	1.0	13.7	6.5	31.6	275
Sb-3	150	65.8	38.1	15.0	8.7	26.4	11.9	31.3	120
Sb-4	480	36.7	0	27.9	15.9	42.6	12.5	22.5	0

^{a)} Tiempo de contacto, W/F, en $\text{g}_{cat} \text{ h} (\text{mol}_{C_3H_6})^{-1}$; ^{b)} Conversión de propileno a 380°C ; ^{c)} Selectividad a ácido acrílico (AA), ácido acético (HAc), acetona (Acet.), etc. En algunos experimentos también se ha detectado acetaldehído y acroleína pero con selectividades $< 0.5\%$; ^{d)} Velocidad de reacción a 380°C expresada en $10^{-2} \text{ mmol}_{C_3H_6} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (determinada usando el dato S_{BET} de la Tabla 8.1); ^{e)} Velocidad de formación de ácido acrílico (AA) a 380°C por unidad de masa de catalizador, STY_{AA} , expresada en $\text{g}_{AA} \text{ h}^{-1} \text{ kg}_{cat}^{-1}$.

5.1.4 Discusión

Es sabido que la fase M2, en catalizadores Mo-V-Te-O con o sin Nb, es inactiva para la oxidación de propano, pero es activa y selectiva en la oxidación parcial de propeno a acroleína y ácido acrílico [185]. Esto podría explicar una posible sinergia por la presencia de fase M2 junto con la fase M1 durante la oxidación parcial de propano a ácido acrílico sobre catalizadores MoVTe(Nb)O [138,187,190].

En el caso de los catalizadores Mo-V-Sb-O, el papel de la fase M2 no está claro y parece ser bastante diferente a lo observado para los materiales con telurio, ya que, de acuerdo con los resultados aquí presentados, esta fase muestra una selectividad muy baja a productos de oxidación parcial durante la oxidación de propeno (Tabla 5.4). Así, una primera explicación para la baja selectividad a ácido acrílico observada sobre los catalizadores Mo-V-Sb-O en general, podría estar relacionada con una influencia negativa de la fase M2 en la formación de ácido acrílico. Sin embargo, tampoco se puede descartar que los resultados obtenidos para la oxidación de propano con el catalizador **Sb-3** (mezcla de fases M1 y M2) sean también consecuencia de una menor selectividad a ácido acrílico de la propia fase M1 en los materiales con antimonio. De hecho, a raíz de los resultados parece justificado pensar que la mejora del comportamiento catalítico de los materiales preparados mediante el tratamiento post-síntesis se deba más bien a la modificación de la superficie de la fase M1 que a la mera eliminación de la fase M2.

En este sentido, la eliminación y la modificación de los centros ácidos en la superficie de los catalizadores de la serie Sb-3Ln respecto al catalizador **Sb-3** (Tabla 5.1 y Figura 5.7), se debe probablemente al enriquecimiento superficial de Sb (como indican los resultados de XPS; Tabla 5.2), favoreciendo una mayor formación de ácido acrílico, del mismo modo que la incorporación de potasio ó niobio en óxidos mixtos de Mo-V-Sb-O favorece tanto la eliminación de centros ácidos superficiales como la mejora del comportamiento catalítico

[138,150,151,190,227,252,270]. Así, y de acuerdo con los resultados de caracterización aquí presentados, se observan tres importantes modificaciones sobre la superficie de los catalizadores de la serie **Sb-3Ln** si los comparamos con el catalizador de origen **Sb-3**: **i)** una drástica disminución del número de centros ácidos, **ii)** un enriquecimiento de Sb en la superficie del catalizador, y **iii)** una modificación del estado de oxidación del antimonio sobre la superficie del catalizador.

Estos cambios superficiales, observados en los catalizadores obtenidos por tratamiento post-síntesis, se pueden asociar con una eliminación de centros ácidos por especies de antimonio en disolución (provenientes del tratamiento de eliminación de fase M2 con solución acuosa de H₂O₂) que se depositan sobre la superficie de los cristales de fase M1 (insoluble a este tratamiento). Sin embargo, la cantidad óptima de Sb sobre la superficie del catalizador debería tener un límite. Este límite debe estar relacionado con el número de centros ácidos sobre la superficie del catalizador, por lo que un exceso de antimonio podría tener un efecto negativo bloqueando centros activos para la activación del alcano. Si esto es así, se debe llegar a un compromiso con el número de ciclos de lavado después del tratamiento con H₂O₂ de modo que se consiga la eliminación de las nano-esferas Mo_{0.01-0.02}SbO_{1.9-3.3}·xH₂O y del exceso de especies de antimonio en disolución, minimizando así la pérdida de actividad catalítica y optimizando la selectividad a ácido acrílico, como se observa para el catalizador **Sb-3L3** (Figuras 5.8 y 5.9).

Como ya se ha indicado anteriormente, el estado de oxidación de las especies de antimonio sobre la superficie de los sólidos cambia durante el tratamiento post-síntesis con solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Así, en la superficie de los catalizadores **Sb-3** y **Sb-4** se observó mayoritariamente la presencia de Sb^{III} (Tabla 5.2) coincidiendo con resultados publicados anteriormente para el mismo tipo de materiales [150,270], mientras que en la superficie de los catalizadores de la serie **Sb-3Ln**, el Sb^V fue la especie mayoritariamente observada.

Aunque el aumento del estado de oxidación del antimonio en los catalizadores constituidos sólo por fase M1 (serie Sb-3L n) podría también estar relacionado con la mejora en las propiedades catalíticas, una mejora similar se obtiene sobre catalizadores MoVSbO modificados por la incorporación de cationes potasio en la superficie (por el método de impregnación), sin observarse ninguna variación del estado de oxidación del antimonio sobre la superficie de los mismos [150,270].

En este sentido, Millet y colaboradores han propuesto que los átomos de Sb en la estructura de la fase M1 tienen una gran versatilidad, pudiendo cambiar su estado de oxidación de manera reversible, en función de las condiciones de reacción durante la oxidación de propano, y sin perder las propiedades catalíticas [184].

Finalmente, se debe comentar que la influencia del tratamiento post-síntesis con solución acuosa de agua oxigenada sobre el comportamiento catalítico de los óxidos mixtos Mo-V-Sb es diferente al propuesto recientemente para los catalizadores MoVTeNbO [190].

En nuestro caso, el tratamiento post-síntesis con agua oxigenada mejora la selectividad a ácido acrílico, con una disminución muy leve de la actividad catalítica en el mejor de los casos (catalizador Sb-3L3), donde prácticamente se han eliminado todas las impurezas.

Por el contrario, el tratamiento post-síntesis con solución acuosa de H₂O₂ sobre catalizadores MoVTeNbO parece favorecer un aumento de la actividad catalítica sin presentar cambios en la selectividad a ácido acrílico [190]. Quizás esta es una prueba más de las diferencias que existen entre los materiales con telurio o antimonio.

5.2 Catalizadores óxidos MoV-Sb-A con fase M1 pura (A= Li, Na, K, Rb ó Cs).

5.2.1 Consideraciones generales

En este apartado se va a estudiar la influencia del tratamiento post-síntesis (con una disolución acuosa de H₂O₂) de los materiales Mo-V-Sb-A preparados con metal alcalino incorporado en el gel de síntesis (donde A= Li, Na, K, Rb ó Cs), en el comportamiento catalítico para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico de los catalizadores resultantes.

Para ello, se han empleado los catalizadores Mo-V-Sb-A descritos en el apartado 4.2 (serie Sb-A4; A= Li, Na, K, Rb ó Cs), preparados hidrotérmicamente a partir de un gel de síntesis con una relación molar Mo/V/Sb/A de 1.00/0.25/0.15/0.04 y activados a 600 °C en flujo de N₂, los cuales presentaban mayoritariamente una mezcla de fases M1 y M2.

Así, los catalizadores de la serie **Sb-A4** se trataron con una disolución acuosa de H₂O₂, filtrando y lavando el sólido resultante con 3 ciclos de agua destilada (100 ml por gramo y ciclo). Los sólidos obtenidos, secados a 100 °C durante 12 h, fueron tratados a 500 °C en flujo de N₂ y se han denominado genéricamente como **Sb-A4-L3** (donde A= Li, Na, K, Rb ó Cs).

5.2.2 Caracterización físico-química de los materiales

En la Figura 5.10 se muestran los difractogramas de rayos-X normalizados (respecto al pico más intenso a $2\theta = 22.2^\circ$) de los catalizadores tratados con con solución acuosa de H₂O₂ (serie Sb-A4-L3). También se incluye comparativamente el DRX del catalizador sin metal alcalino, **Sb-3L3** (apdo. 5.1), preparado empleando el mismo procedimiento. En todos ellos se observan exclusivamente las reflexiones características de la estructura tipo M1 [180].

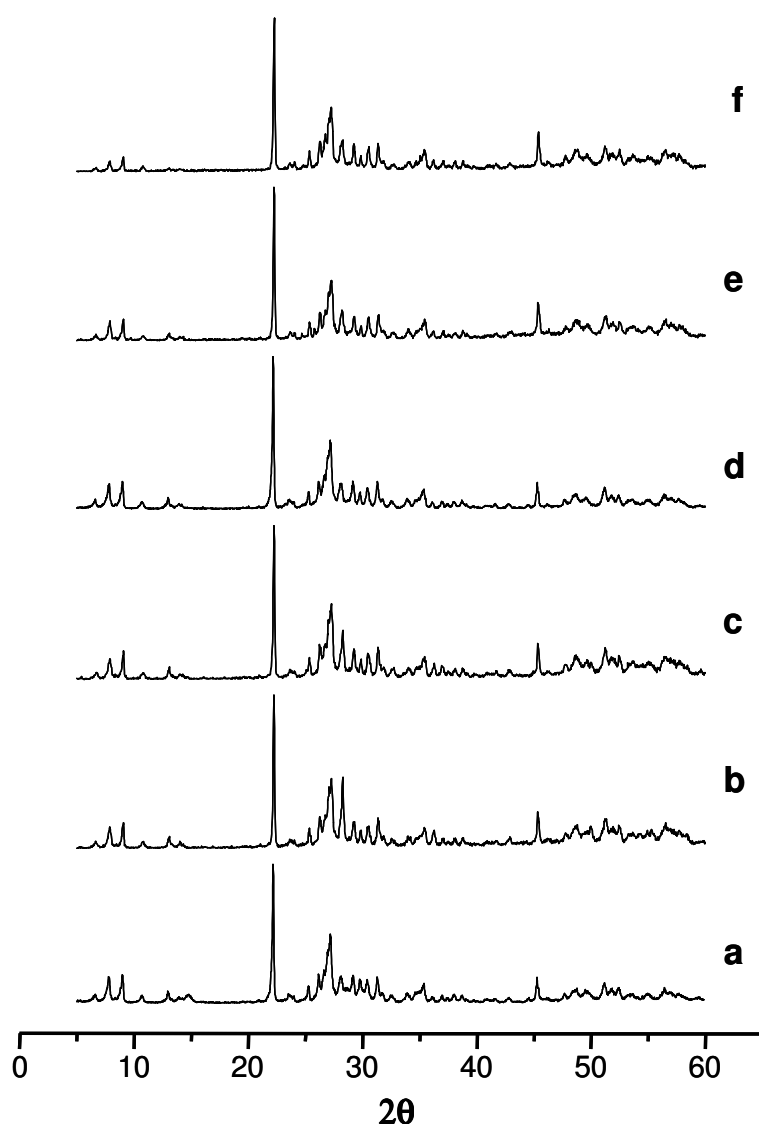


Figura 5.10 DRX de los catalizadores de la serie Sb-A4-L3: A= **Li** (b), **Na** (c), **K** (d), **Rb** (e), ó **Cs** (f). Comparativamente se incluye el DRX del catalizador Mo-V-Sb sin dopar obtenido con el mismo procedimiento: Sb-3L3 (a).

Por tanto, podemos afirmar que en todos los casos el tratamiento con H_2O_2 ha resultado efectivo para la eliminación de la fase M2. Sin embargo, existen pequeñas diferencias entre los DRX (normalizados) de los distintos catalizadores en cuanto a las intensidades relativas de las reflexiones de Bragg, principalmente las que se observan a bajos ángulos ($2\theta < 15^\circ$) (Tabla 5.5), y que están relacionadas con el ordenamiento de las fibras cristalinas de fase M1 para formar

superestructuras o agregados que dan lugar a cristales de mayores dimensiones (mayor sección) [148,203].

Concretamente, los picos de difracción a $2\theta = 6.6, 7.8$ y 8.9° de la estructura M1 en el catalizador **Sb-3L3** (con intensidades relativas de 0.15, 0.27 y 0.28, respectivamente) son más intensos que en los catalizadores con metal alcalino **Sb-A4-L3**, donde además parece existir una dependencia entre el metal alcalino y la intensidad de las tres reflexiones a $2\theta = 6.6, 7.8$ y 8.9° .

En efecto, se observa un aumento de estas intensidades relativas a medida que aumenta el radio iónico del metal, presentando un máximo para el caso del catalizador con potasio (**Sb-K4-L3**), a partir del cual disminuyen hasta llegar al catalizador con cesio (**Sb-Cs4-L3**) que presenta las intensidades más bajas (con intensidades relativas de 0.03, 0.07 y 0.10 para las difracciones a $2\theta = 6.6, 7.8$ y 8.9° , respectivamente) (Tabla 5.5).

Estos resultados parecen coincidir con lo observado en las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Figura 5.11), donde los cristales más grandes los encontramos en el catalizador sin metal alcalino (**Sb-3L3**), y los más pequeños en el catalizador con Cs (**Sb-Cs4-L3**), mientras que en el resto de catalizadores (con Li, Na, K ó Rb) no se observan prácticamente diferencias.

Quizás cabría destacar que, en el caso del catalizador con Rb (**Sb-Rb4-L3**), se aprecia la presencia de cristales con una sección transversal del plano *ab* menor que para el resto, lo que también estaría de acuerdo con los datos de intensidades de reflexión de la Tabla 5.5.

Por otro lado, los análisis mediante espectroscopía de emisión atómica (Tabla 5.5) revelan que el contenido de antimonio de la fase M1 disminuye considerablemente en los catalizadores preparados con metal alcalino, respecto al catalizador con fase M1 de Mo-V-Sb (**Sb-3L3**).

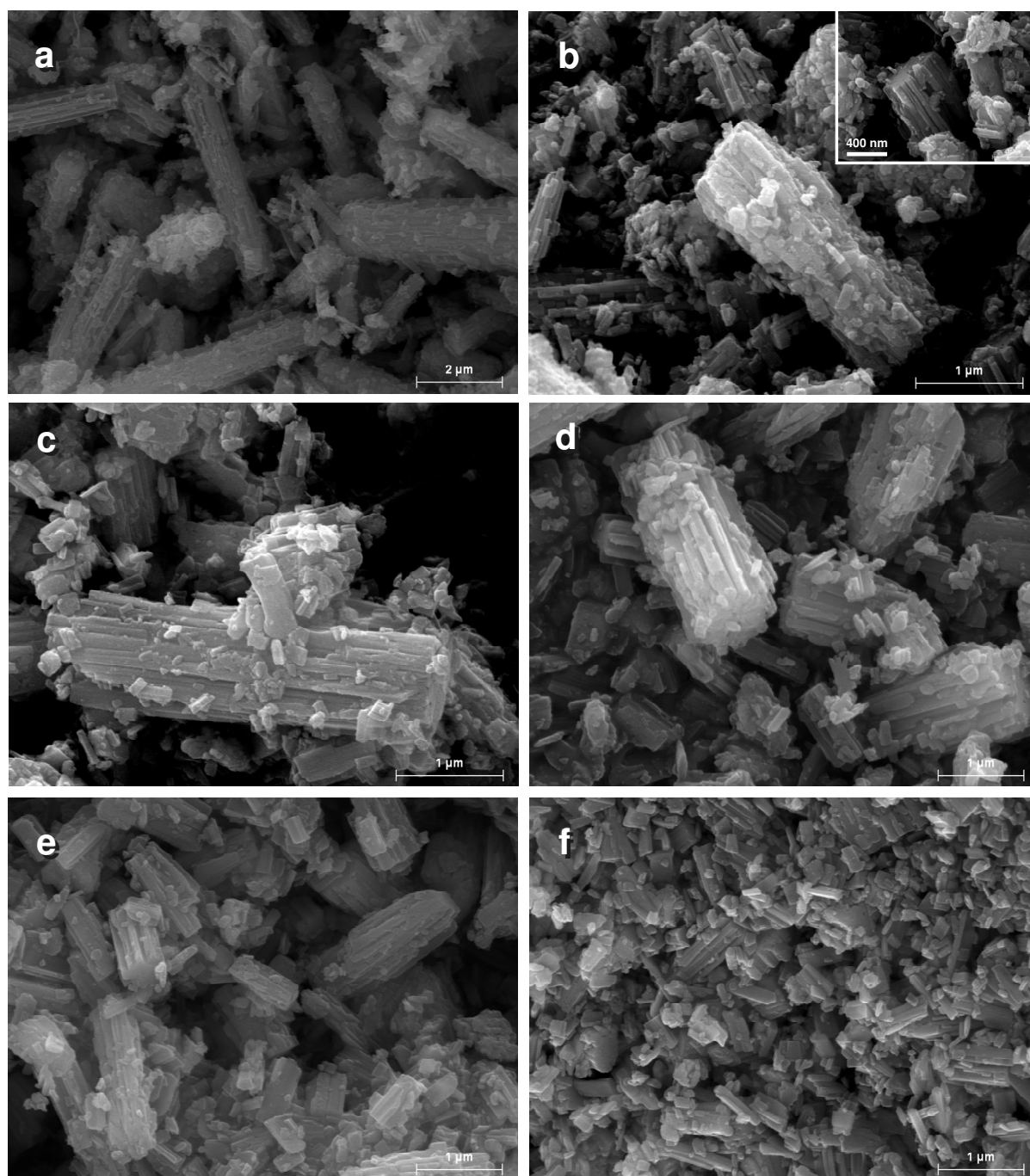


Figura 5.11 Imágenes SEM de los catalizadores de la serie Sb-A4-L3: A= Li (b), Na (c), K (d), Rb (e), ó Cs (f). Comparativamente se incluye una imagen del catalizador Mo-V-Sb sin dopar obtenido con el mismo procedimiento: Sb-3L3 (a).

Es importante indicar que los cristales de fase M1 de los catalizadores de la serie Sb-A4-L3 contienen cada uno el metal alcalino correspondiente aunque no todos en la misma proporción (Tabla 5.5). Así, el contenido de metal alcalino en la

fase M1 aumenta a medida que aumenta el radio iónico del catión alcalino, de modo que la fase M1 con cesio es la que presenta mayor contenido en metal alcalino. Esto se debe, probablemente, a la mayor capacidad de los cationes alcalinos de ocupar el interior de los canales de la fase M1 cuanto mayor es su radio iónico; comentado anteriormente y descrito por otros autores para fases cristalinas con cesio y con estructura M1 [177,188]. De hecho, la relación atómica (Sb+A)/(Mo+V) del catalizador Sb-Cs4-L3 es 0.12; lo que indica que, según la estequiometría teórica de la fase M1, (Sb+A)₂(Mo+V)₂₀O₅₇, la ocupación de los canales hexagonales es completa y se ha iniciado la ocupación parcial de los canales heptagonales (ver apartado 1.8.1).

Sin embargo, para el resto de catalizadores la relación atómica (Sb+A)/(Mo+V) determinada por ICP-AES es menor que 0.10, sugiriendo que la ocupación de los canales hexagonales no es completa y que, por tanto, los canales heptagonales deberían permanecer vacíos (Tabla 5.5).

Tabla 5.5 Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-A basados en fase M1 (A= Li, Na, K, Rb y Cs).

Catalizador	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	Composición química ^b				Intensidad ^c (Reflex. Bragg 2θ)		
		Mo	V	Sb	Alcalino	6.6 °	7.8 °	8.9 °
Sb-3L3	15.8	1.00	0.27	0.13	-	0.15	0.27	0.28
Sb-Li4-L3	16.1	1.00	0.17	0.09	0.002	0.05	0.14	0.17
Sb-Na4-L3	14.9	1.00	0.24	0.07	0.013	0.05	0.14	0.18
Sb-K4-L3	8.5	1.00	0.25	0.07	0.016	0.07	0.17	0.19
Sb-Rb4-L3	n.d	1.00	0.33	0.05	0.070	0.04	0.13	0.14
Sb-Cs4-L3	7.4	1.00	0.17	0.07	0.070	0.03	0.07	0.10

^{a)} Área superficial determinada mediante isoterma de adsorción BET. (n.d: no determinado).

^{b)} Composición determinada por espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES).

^{c)} Intensidades obtenidas a partir de los DRX normalizados (Fig. 5.10).

En base al modelo estructural descrito en la bibliografía para la fase M1, y a partir de la indexación de las reflexiones de Bragg presentes en cada uno de los DRX que se observan en la Fig. 5.10 (ver condiciones de medida en el apdo. 2.2.4), se refinaron, por el método de Rietveld, los parámetros de celda de la estructura M1 de cada uno de los catalizadores Sb-A4-L3, empleando el programa *Fullprof* [232]. Los resultados, que se muestran en la Tabla 5.6, se representan además gráficamente en la Figura 5.12, donde se puede observar como para cada uno de los cuatro parámetros de celda (a, b, c y Volumen) existe una evolución similar, más o menos pronunciada, según la cual el parámetro de celda crece al aumentar el número atómico del metal alcalino presente en la estructura M1, hasta llegar a un máximo para el catalizador con potasio, a partir del cual vuelve a disminuir.

Tabla 5.6 Parámetros de celda unidad de las estructuras cristalinas de fase M1 que componen los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-A (A= Li, Na, K, Rb y Cs).

Catalizador	Parámetros de celda unidad (Å) ^a			
	a	b	c	Volumen
Sb-3L3	21.1078	26.5961	4.0017	2246.5
Sb-Li4-L3	21.0830	26.5344	3.9962	2235.6
Sb-Na4-L3	21.0950	26.5750	3.9982	2241.4
Sb-K4-L3	21.1116	26.5948	4.0003	2246.0
Sb-Rb4-L3	21.0929	26.5949	3.9979	2242.7
Sb-Cs4-L3	21.0865	26.5881	3.9949	2239.7

^{a)} Parámetros de celda calculados a partir de las reflexiones de Bragg de los DRX de la Fig. 5.10, empleando el método Rietveld y usando el programa *Fullprof* [232].

Si se comparan estos resultados con los resultados de composición química de estos materiales (Tabla 5.5) parece evidente que el aumento de los parámetros de celda no está relacionado con la mayor cantidad de metal alcalino o de la suma de metal alcalino y Sb contenida en la estructura, sino que más bien depende de la

naturaleza del metal alcalino. En general, las fases M1 del catalizador con potasio y del material sin dopar presentan los parámetros de celda más altos.

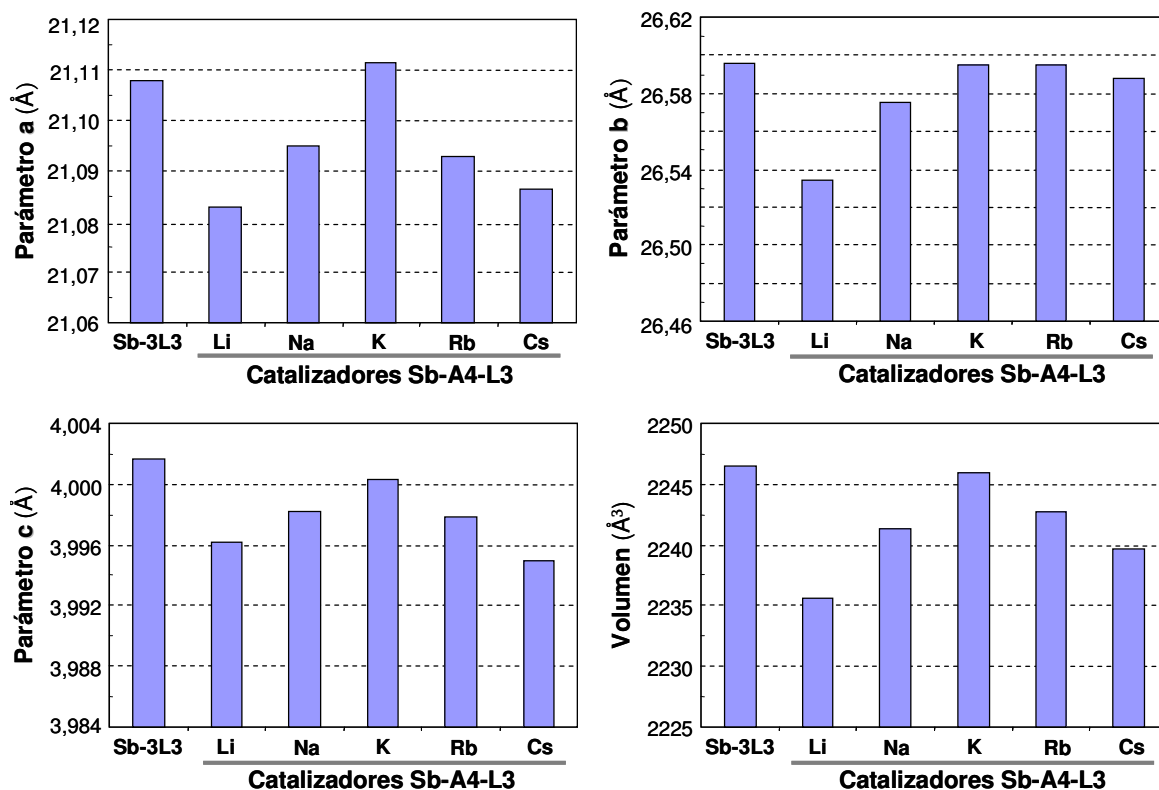


Figura 5.12 Representación de los parámetros de celda unidad (a, b, c y Volumen) de las estructuras cristalinas de fase M1 que componen los catalizadores monofásicos de la serie Sb-A4-L3 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs). Comparativamente se incluyen los resultados del catalizador sin alcalino Sb-3L3. Parámetros obtenidos mediante refinamiento por el método de Rietveld a partir de los correspondientes DRX de la Fig. 5.10.

5.2.3 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano

En la Figura 5.13 se representa la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano, durante la oxidación de propano sobre los catalizadores Sb-A4-L3. Además, comparativamente, se han incluido los resultados obtenidos sobre el catalizador Mo-V-Sb sin metal alcalino (Sb-3L3).

Lo primero que destaca es el hecho de que todos los catalizadores Sb-A4-L3 presentan una selectividad a ácido acrílico menor que el catalizador sin dopar Sb-3L3, sobre todo a altas conversiones de propano. Sin embargo, existen similitudes entre el comportamiento catalítico del catalizador de fase M1 sin metal alcalino y el de los catalizadores de fase M1 con Rb ó K, ya que a bajas conversiones de propano (< 10 %) la selectividad a ácido acrílico es prácticamente la misma para los tres. No obstante, a mayores conversiones de propano se observan notables diferencias en la selectividad a ácido acrílico entre ellos. Así, para una conversión de propano superior al 20 %, la descomposición del acrílico es mayor para el catalizador con Rb y mucho menor sobre el catalizador sin dopar, mientras que el catalizador con K presenta un comportamiento intermedio.

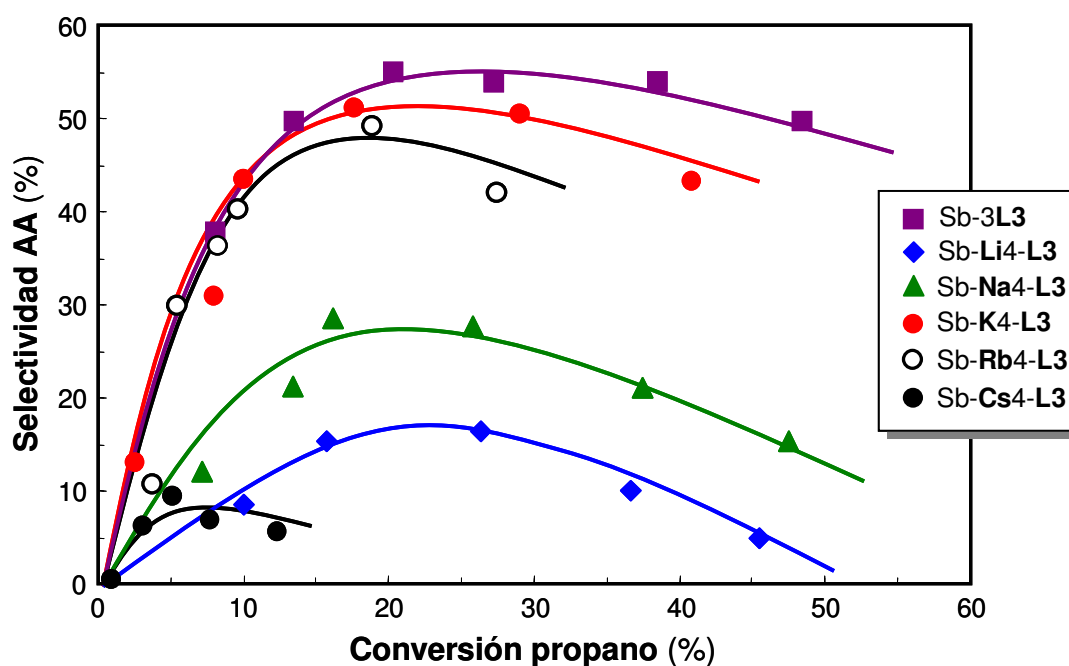


Figura 5.13 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre cada uno de los catalizadores de la serie Sb-A4-L3 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs). Alimento: $C_3H_8/O_2/He/H_2O = 4/8/58/30$.

El comportamiento catalítico del resto de catalizadores con metal alcalino es considerablemente peor en todo el rango de conversiones de propano estudiado. Así, el catalizador con Cs presenta selectividades a ácido acrílico por debajo del 10 %, obteniendo la selectividad máxima para una conversión de propano del 5 % aproximadamente. Los catalizadores **Sb-Li4-L3** y **Sb-Na4-L3** muestran una selectividad máxima a ácido acrílico del 17 y 27 %, respectivamente, para una conversión de propano, igual que el resto de catalizadores, alrededor del 20 %.

Por tanto, la selectividad a ácido acrílico disminuye de acuerdo con la siguiente tendencia: **Sb-3L3** > **Sb-K4-L3** > **Sb-Rb4-L3** > **Sb-Na4-L3** > **Sb-Li4-L3** > **Sb-Cs4-L3**.

Si se comparan estos resultados catalíticos con los que se obtuvieron en el apartado 4.2 para los catalizadores de la serie Sb-A4 (Fig. 4.22), precursores de la serie **Sb-A4-L3**, no se observan mejoras en el comportamiento catalítico para los catalizadores con sodio o potasio (**Sb-Na4-L3** y **Sb-K4-L3**). Sin embargo, sí que se observan mejoras apreciables para el resto de catalizadores.

Así, mientras que para el catalizador **Sb-Cs4** no se observó la formación de ácido acrílico, el correspondiente catalizador obtenido mediante el tratamiento post-síntesis, **Sb-Cs4-L3**, presenta cierta selectividad a ácido acrílico, aunque inferior al 10 %.

Por otro lado, las selectividades a ácido acrílico sobre los catalizadores con Li ó Rb, compuestos únicamente por fase M1 (**Sb-Li4-L3** y **Sb-Rb4-L3**), se han multiplicado por dos respecto a los correspondientes catalizadores de partida **Sb-Li4** y **Sb-Rb4**.

Sin embargo, el incremento de selectividad más importante corresponde al catalizador de fase M1 sin metal alcalino (**Sb-3L3**) que ve multiplicada por 5 su selectividad a ácido acrílico respecto al catalizador original **Sb-3**, siendo el catalizador más efectivo para la oxidación de propano a ácido acrílico de todos los estudiados hasta el momento en esta memoria.

5.2.4 Discusión

Con el objetivo de intentar justificar los resultados catalíticos obtenidos sobre estos catalizadores (Sb-3L3 y serie Sb-A4-L3) en función de la naturaleza y características de la fase M1, en la Figura 5.14 se representa la selectividad a ácido acrílico obtenida sobre los mismos (para un 40 % de conversión de propano) frente a cada uno de los parámetros de celda unidad de la fase M1 (a , b , c y *Volumen*) calculados para cada catalizador (Tabla 5.6 y Fig. 5.12).

En general se observa que la selectividad a ácido acrílico se favorece al aumentar las dimensiones de la celda unidad de la fase M1, lo que implica un aumento en las distancias de enlace promedio y por tanto una estructura más abierta.

Salvo en el caso del parámetro b , para el cual se observa una correlación exponencial de la selectividad a ácido acrílico, con un límite asintótico para un valor b próximo a 26.6000; la selectividad a ácido acrílico parece tener una dependencia más bien lineal frente al resto de parámetros de la celda unidad, aumentando según crece el valor de estos parámetros para la estructura tipo M1 que actúa como catalizador.

Pero la dependencia lineal más importante de la selectividad a ácido acrílico se observa respecto al parámetro c (coincidiendo con la dirección de crecimiento cristalino predominante) para el cual se obtiene un factor de correlación r^2 de 0.9205. Este valor es relativamente alto, si se tiene en cuenta la cantidad de posibles errores aleatorios y sistemáticos, de origen operativo, instrumental y/o metódico que han podido influir en cada uno de los resultados. En este sentido, hay que recordar que los catalizadores, aunque siguiendo un procedimiento idéntico, se han preparado mediante síntesis independientes y tratamientos post-síntesis (térmicos y de lavado) también independientes, con muchas etapas que pueden verse afectadas por multitud de factores, muchos de ellos incluso desconocidos. Y a todo esto hay que sumar los posibles errores derivados de los ensayos catalíticos de cada uno de estos catalizadores.

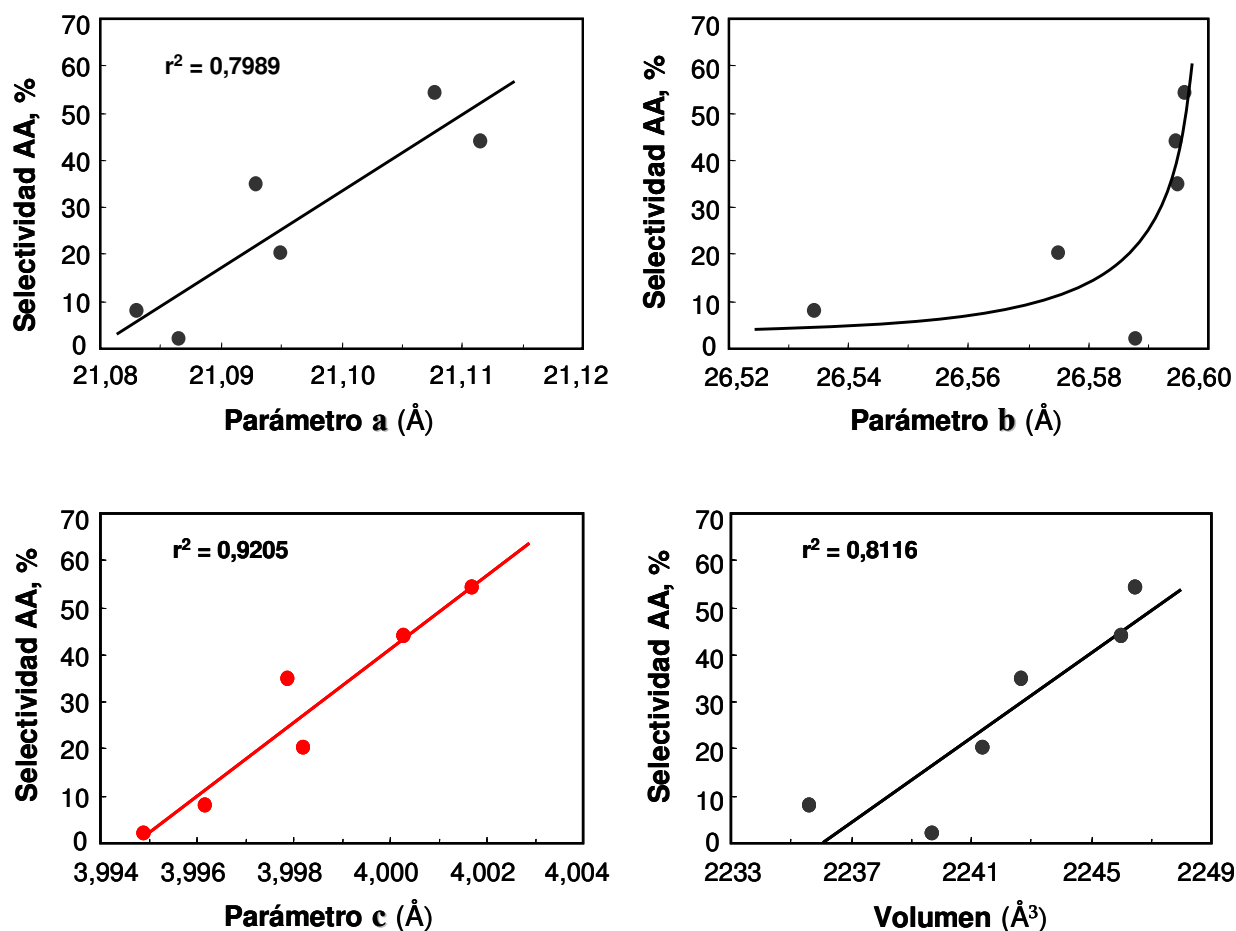


Figura 5.14 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA), en condiciones de isoconversión de propano del 40 %, en función de los parámetros de celda unidad (**a**, **b**, **c** y **volumen**) de la estructura cristalina tipo M1 que compone cada uno de los catalizadores: Sb-3L3 y serie Sb-A4-L3 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs). Condiciones experimentales: $T^a = 380$ °C; relación molar $C_3H_8/O_2/He/H_2O = 4/8/58/30$.

Por otro lado, esto también nos da una idea de que, pese a la dificultad, el método de trabajo es válido y los resultados son relativamente reproducibles y comparables entre sí.

Por último, se puede concluir que mejoras en esta dirección para obtener catalizadores compuestos por cristales de fase M1 con estructuras más abiertas parece ser una vía adecuada para conseguir catalizadores más efectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico.

5.3 Influencia del método de incorporación de potasio en catalizadores de fase M1 pura.

5.3.1 Consideraciones generales

A lo largo de esta tesis ha quedado demostrado que en el caso de los catalizadores MoVSbO la fase M2 parece ejercer un efecto negativo en las propiedades catalíticas para la oxidación de propano a ácido acrílico, mientras que un tratamiento post-síntesis para la eliminación de la fase M2, en las condiciones de preparación adecuadas, permite obtener catalizadores compuestos de fase M1 pura que favorecen la formación de ácido acrílico.

Por otro lado, también ha quedado evidente el efecto positivo de la incorporación de ciertos cationes de metales alcalinos (en especial el K^+) en un catalizador Mo-V-Sb-O, tanto si la incorporación del metal alcalino se hace directamente por impregnación sobre el catalizador activado (**Sb-i-K600**), como si se lleva a cabo por adición en el gel de síntesis (**Sb-K4**).

Conjugando estos dos aspectos clave (la presencia de iones alcalinos y la eliminación de la fase M2) para la preparación de catalizadores óxidos de Mo-V-Sb, en el apartado anterior (5.2) se han estudiado las propiedades catalíticas de materiales óxidos de Mo-V-Sb-A (A= metal alcalino) compuestos únicamente por fase M1 (tratados con disolución acuosa de H_2O_2), encontrando que el catalizador preparado con potasio (**Sb-K4-L3**) presentaba los mejores resultados catalíticos, aunque no se observó ninguna mejora respecto al catalizador de origen **Sb-K4**, ni respecto al catalizador **Sb-3L3**, con fase M1 sin metal alcalino (Fig. 4.22 y 5.13).

En el presente apartado se pretende analizar el efecto de la incorporación de cationes K^+ directamente en la superficie (por el método de impregnación) de un catalizador Mo-V-Sb compuesto de fase M1 pura (catalizador **Sb-3L3**), sobre las propiedades catalíticas para la oxidación de propano a ácido acrílico.

Para ello se tomó una porción del catalizador Sb-3L3 y se impregnó a volumen de poro con una disolución de carbonato potásico, empleando una relación molar K/Mo= 0.0025 y siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.4.1. El catalizador resultante se ha denominado Sb-3L3-iK

Además, se realizará un estudio comparativo entre los resultados catalíticos y de caracterización del catalizador Sb-3L3-iK y los obtenidos para los catalizadores de partida Sb-3 (del apartado 3.1) y Sb-3L3 (del apartado 5.1), y los catalizadores promovidos con potasio de los apartados anteriores: Sb-K4-L3 (del apartado 5.2), Sb-i-K600 (del apdo.4.1) y Sb-K4 (del apdo. 4.2).

5.3.2 Caracterización físico-química de los materiales

En la Tabla 5.7 se muestran las características más representativas de los catalizadores que se van a estudiar comparativamente en este apartado. Los catalizadores Sb-3L3-iK, Sb-3L3, y Sb-K4-L3, están compuestos únicamente por fase M1, mientras que los catalizadores Sb-3, Sb-i-K600 y Sb-K4 presentan mayoritariamente las fases M1 y M2.

Tabla 5.7 Características generales de los catalizadores comparados en este apartado.

Catalizador	Comp. en síntesis Mo/V/Sb/K	Post-tratamiento	S _{BET} ^c (m ² g ⁻¹)	Fases cristalinas ^d
Sb-3	1/0.3/0.16/-	Ninguno	13.2	M1, M2
Sb-i-K600	1/0.3/0.16/0.0025 ^a	Impreg. K ⁺	10.5	M1, M2
Sb-3L3	1/0.3/0.16/-	Disol. aq. H ₂ O ₂	15.8	M1
Sb-3L3-iK	1/0.3/0.16/0.0025 ^a	1) Disol. aq. H ₂ O ₂ 2) Impreg. K ⁺	15.7	M1
Sb-K4	1/0.3/0.16/0.04 ^b	Ninguno	8.6	M1, M2
Sb-K4-L3	1/0.3/0.16/0.04 ^b	Disol. aq. H ₂ O ₂	8.5	M1

^{a)} Relación molar K/Mo impregnada en tratamiento post-síntesis; ^{b)} Relación molar K/Mo introducida en el gel de síntesis; ^{c)} Área superficial determinada por isoterma BET de adsorción de N₂; ^{d)} Fases cristalinas mayoritarias detectadas por DRX.

En el caso de los catalizadores no sometidos a tratamientos post-síntesis (**Sb-3** y **Sb-K4**), podemos observar que: **i)** el catalizador sin K muestra una composición química Mo/V/Sb (determinada por ICP-AES, Tabla 5.8) similar a la empleada en el gel de síntesis de partida (Tabla 5.7); y **ii)** el catalizador preparado con la misma relación Mo/V/Sb pero con iones K^+ en el gel de síntesis presenta una disminución en las cantidades de Sb y de K que se incorporan a la estructura respecto a la relación atómica Mo/V/Sb/K empleada en el gel de síntesis.

Por otro lado, mediante el análisis por EDS empleando microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM, con la que se pudieron seleccionar zonas de análisis correspondientes a cristales aislados), se analizó por separado la composición de cada una de las fases cristalinas M1 y/o M2 que componen los catalizadores (Tabla 5.8). En la Figura 5.15 se pueden ver algunas imágenes de los cristales de fase M1 y M2 donde se realizaron las medidas por EDS, cuyos resultados promedio se exponen en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8 Resultados del análisis elemental global (ICP-AES) y específico (EDS-HRTEM) de los catalizadores que se comparan en este apartado.

Catalizador	Comp. total ^a Mo/V/Sb/K	EDAX-HRTEM ^b	
		Cristal M1 Mo/V/Sb/K	Cristal M2 Mo/V/Sb/K
Sb-3 ^a	1.00/0.25/0.16/ 0.000	1.00/0.29/0.11/ 0.000	1.00/0.29/0.67/ 0.000
Sb-i-K600	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>
Sb-3L3 ^b	1.00/0.24/0.16/ 0.000	1.00/0.29/0.33/ 0.000	<i>No se detecta fase M2</i>
Sb-3L3-iK	1.00/0.24/0.16/ 0.004	<i>n.d.</i>	<i>No se detecta fase M2</i>
Sb-K4 ^c	1.00/0.29/0.11/ 0.017	1.00/0.23/0.10/ 0.014	1.00/0.18/0.34/ 0.000
Sb-K4-L3 ^d	1.00/0.25/0.07/ 0.016	1.00/0.17/0.07/ 0.010	<i>No se detecta fase M2</i>

^{a)} Composición total determinada por espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES).

^{b)} Composición específica determinada por la media de varios análisis discretos por EDS sobre varios cristales de una misma fase (M1 ó M2), seleccionados mediante el empleo de HRTEM (Fig. 5.16).

n.d.: no determinado.

Lo más importante a destacar es la incorporación selectiva de potasio en los cristales de fase M1 cuando éste se incorpora en el gel de síntesis (catalizador Sb-K4), mientras que no se detecta presencia de potasio en los cristales de la fase M2 para el mismo catalizador.

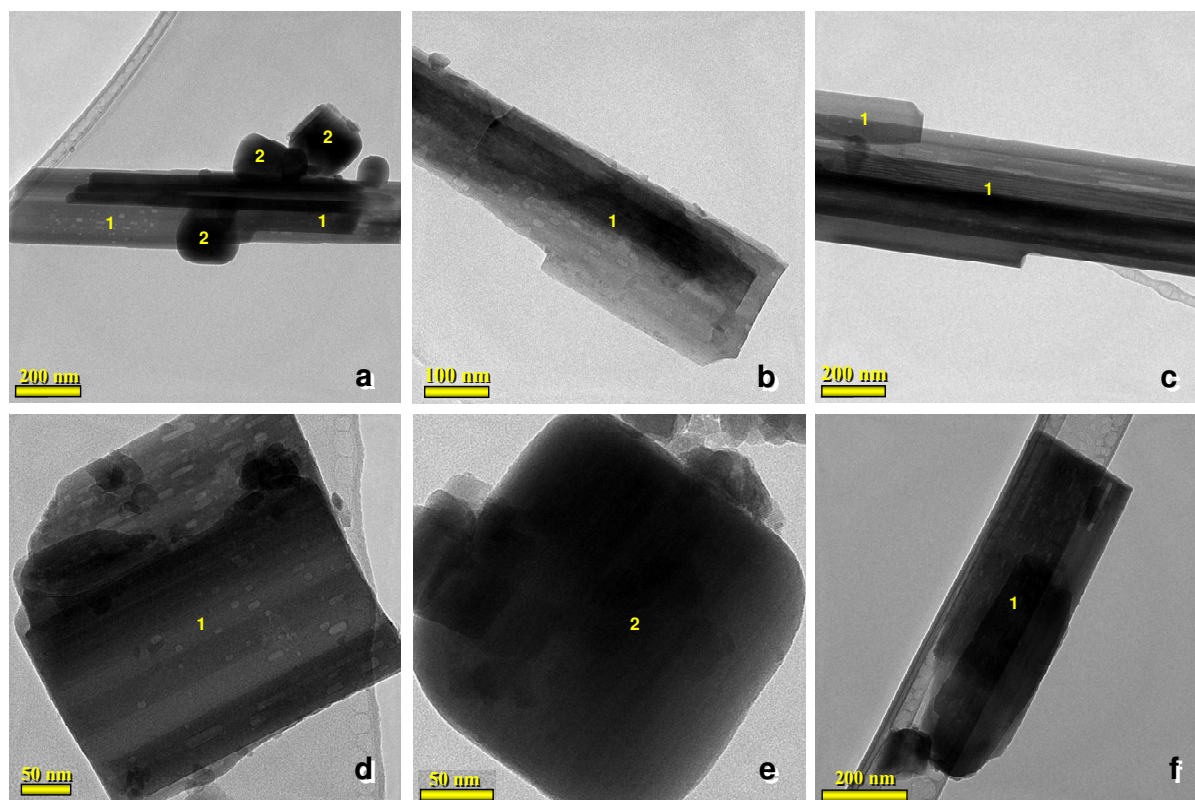


Figura 5.15 Imágenes de microscopía de alta resolución (HRTEM) de los catalizadores: Sb-3 (a) y (b); Sb-3L3 (c); Sb-K4 (d) y (e); Sb-K4-L3 (f). Los números 1 y 2 indican las fases cristalinas M1 y M2, respectivamente.

Por otra parte, los cristales con estructura M1 de los catalizadores Sb-3 y Sb-K4 (con mezcla de fases) presentan una cantidad de Sb ligeramente inferior a la que se correspondería con la estequiometría teórica de la fase $(\text{SbO})_2M_{20}\text{O}_{56}$ ($M = \text{Mo}$ y V). Esto indica canales heptagonales vacíos y una ocupación parcial de los canales hexagonales, ya que una relación molar $\text{Sb}/M = 0.1$ supone una ocupación total de éstos últimos. Además, es interesante señalar que la relación molar $(\text{Sb}+\text{K})/(\text{Mo}+\text{V})$ en los cristales de fase M1 del catalizador Sb-K4 es igual a 0.09,

es decir, aproximadamente igual al número de anillos hexagonales por mol de M (donde $M = \text{Mo} + \text{V}$) que pueden ser ocupados. Por otro lado, los cristales de fase M2 (analizados por EDS-HRTEM) en ambos catalizadores muestran una cantidad mayor de Sb, lo que se corresponde con su estequiometría teórica, $(\text{Sb}_2\text{O})\text{M}_6\text{O}_{19}$, con un contenido en antimonio 3.3 veces superior al de la fase M1. Es importante señalar que el contenido de antimonio es mayor en los cristales de fase M2 del catalizador **Sb-3** que en los del catalizador **Sb-K4** (preparado con K en el gel de síntesis).

Por otro lado, en los catalizadores que presentan sólo fase M1, **Sb-3L3** y **Sb-K4-L3** (preparados a partir de los correspondientes catalizadores con mezcla de fases, **Sb-3** y **Sb-K4**, respectivamente) se observa claramente que existe un enriquecimiento de antimonio en los cristales de la fase M1 del catalizador sin potasio (**Sb-3L3**) respecto a lo observado en los cristales de la fase M1 del catalizador original, **Sb-3** (Tabla 5.8).

Por el contrario, en el catalizador de fase M1 pura y potasio en la estructura (**Sb-K4-L3**) no sólo no existe enriquecimiento de antimonio, sino que además se observa una disminución en los contenidos de antimonio y vanadio, mientras la cantidad de potasio permanece prácticamente constante, si lo comparamos con la composición de los cristales de la fase M1 del catalizador de partida (**Sb-K4**), con mezcla de fases M1 y M2 (Tabla 5.8).

Con el fin de obtener información de la composición y de las características de los elementos en la superficie de los catalizadores estudiados, se realizaron análisis mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). En la Tabla 5.9 se muestran las energías de ligadura para el máximo de banda y las anchuras a altura media de banda para los estados nucleares V $2p_{3/2}$, Mo $3d_{5/2}$, Sb $3d_{3/2}$ y K $2p_{3/2}$, obtenidas en los espectros de XPS de los catalizadores. También se incluyen en dicha tabla las relaciones atómicas de los metales en la superficie de cada catalizador.

Tabla 5.9 Resultados de XPS de los catalizadores Mo-V-Sb con y sin potasio.

Catalizador	Energías de ligadura y FWHM (eV) ^a				Composición de la superficie ^b			
	Mo 3d _{5/2}	V 2p _{3/2}	Sb 3d _{3/2}	K 2p _{3/2}	Mo	V	Sb	K
Sb-3	232.9 (2.11)	516.7 (1.80)	539.8 (1.68)	-	1.00	0.18	0.10	-
Sb-i-K600	232.8 (2.30)	516.6 (1.85)	539.8 (1.68)	292.9 (1.55)	1.00	0.17	0.09	0.008
Sb-3L3	232.6 (2.12)	516.8 (1.74)	540.6 (1.69)	-	1.00	0.12	0.31	-
Sb-3L3-iK	232.7 (2.12)	516.8 (1.74)	540.5 (1.69)	292.9 (1.55)	1.00	0.12	0.31	0.008
Sb-K4	232.6 (2.12)	516.3 (1.70)	539.7 (1.68)	292.9 (1.55)	1.00	0.15	0.11	0.011
Sb-K4-L3	232.8 (2.34)	516.7 (1.67)	539.9 (1.68)	292.9 (1.55)	1.00	0.16	0.09	0.011

^a) Energías de ligadura para el máximo de banda de los niveles nucleares V 2p_{3/2}, Mo 3d_{5/2}, Sb 3d_{3/2}, y K 2p_{3/2}, obtenidas de los espectros de XPS. Entre paréntesis la anchura a altura media de banda (FWHM). ^b) Composición elemental referida al Mo, para un espesor < 50 Å desde la superficie del sólido analizado.

En todos los catalizadores estudiados se observa una disminución del contenido de vanadio en la superficie respecto a la composición global, determinada por ICP-AES (Tabla 5.8). En el caso del catalizador **Sb-3**, se observa además un menor contenido de antimonio en superficie respecto a la composición global del catalizador, lo que implica un enriquecimiento de Mo sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, como se comentó anteriormente, los resultados de XPS del material después del tratamiento post-síntesis (catalizador **Sb-3L3**) muestran un enriquecimiento de Sb en superficie (ver detalles en el apartado 5.1).

Los resultados de XPS del catalizador **Sb-3L3-iK** (que resulta de impregnar con iones K⁺ el material **Sb-3L3**) confirman la incorporación efectiva del metal alcalino, sin observarse ningún cambio en la composición superficial para el resto de elementos.

Por otro lado, si el catalizador Mo-V-Sb-K, obtenido hidrotérmicamente con potasio en el gel de síntesis (Sb-K4), es sometido al tratamiento post-síntesis de eliminación de fase M2, el material resultante (Sb-K4-L3) no muestra ningún enriquecimiento de Sb sobre la superficie de los cristales de fase M1, mostrando una composición elemental en superficie similar a la obtenida para el material Sb-K4 (Tabla 5.9). Cabe indicar, que en ambos catalizadores el contenido de K en la superficie es menor que el observado por ICP-AES para la composición global del catalizador (Tabla 5.8), lo cual es coherente con una incorporación parcial del potasio en la estructura interna de estos catalizadores.

Por tanto, en todas los materiales donde se incorporó potasio (impregnado o en el gel de síntesis), éste se encuentra presente en la superficie del catalizador final, con una señal de XPS a 292.9 eV, correspondiente a la energía de ligadura para el estado $2p_{3/2}$ del átomo de potasio.

También se analizó el estado de oxidación del Sb en superficie a partir de los resultados de XPS. Así, en los catalizadores compuestos por mezcla de fases M1 y M2, sin potasio (Sb-3) o con K (Sb-i-K600 y Sb-K4, independientemente del método de incorporación), el antimonio de la superficie se encuentra mayoritariamente como Sb^{III} , con energías de ligadura para Sb $3d_{3/2}$ a aprox. 540.0 eV (Tabla 5.9) [306,307]; mientras que los catalizadores obtenidos tras un tratamiento post-síntesis con H_2O_2 (Sb-3L3 y Sb-3L3-iK), presentan contenidos de Sb^V superficial de, aproximadamente, un 95%, con energías de ligadura para Sb $3d_{3/2}$ a aprox. 540.6 eV (Tabla 5.9). Sin embargo, el catalizador obtenido tras un tratamiento post-síntesis de un material sintetizado con potasio en el gel de síntesis, Sb-K4-L3, presenta mayoritariamente Sb^{III} en su superficie (con un 5% de Sb^V).

Por lo tanto, podemos decir que el tratamiento post-síntesis con una solución acuosa de H_2O_2 no produce cambios apreciables en la superficie de los cristales de fase M1 cuando el material de partida se ha sintetizado hidrotérmicamente en presencia de cationes K^+ . Sin embargo, se observan cambios importantes tanto en el contenido de Sb como en su estado de oxidación cuando el catalizador se ha

obtenido por tratamiento post-síntesis de materiales sintetizados en ausencia de potasio en el gel de síntesis (ver detalles en el apartado 5.1). Estos resultados están de acuerdo con los resultados observados por EDS-HRTEM (Tabla 5.8).

Respecto a los estados de oxidación del V y Mo superficiales, no se observan cambios significativos entre los diferentes catalizadores estudiados. La señal V $2p_{3/2}$ en todos ellos es resultado de dos componentes a 517.3 eV y 516.2 eV debido a la presencia de los estados de oxidación de vanadio (IV) y (V), siendo mayoritario el (IV) (con contenidos alrededor del 65%). Por otro lado, la señal de Mo $3d_{5/2}$ a aproximadamente 232.8 eV, corresponde inequívocamente a la presencia de Mo (VI) [309], aunque la anchura de la señal observada podría sugerir la presencia minoritaria de cationes Mo^{+5} .

Con la intención de estudiar la acidez superficial de estos catalizadores se realizaron experimentos de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD- NH_3). En la Figura 5.16 se muestran las curvas resultantes, normalizadas por unidad de masa y de superficie de catalizador.

Como se ha comentado anteriormente (ver apartados 4.1, 4.2 y 5.1), tanto la incorporación de K (impregnado o en el gel de síntesis) como el tratamiento post-síntesis con H_2O_2 sobre un catalizador Mo-V-Sb (con o sin K), dirigen a una disminución drástica del número y fortaleza de centros ácidos sobre la superficie del catalizador.

En la Tabla 5.10 se presenta el número de centros ácidos por unidad de superficie (NCA), y la temperatura del máximo de desorción de NH_3 para cada catalizador, calculados a partir de los experimentos de TPD- NH_3 .

El NCA se ha calculado a partir del volumen de amoníaco quimisorbido (medido en condiciones estándar en los experimentos de TPD- NH_3). Así, la densidad superficial de centros ácidos disminuye según la siguiente tendencia: **Sb-3 > Sb-3-iK600 > Sb-K4 > Sb-3L3 > Sb-K4-L3 ~ Sb-3L3-iK**.

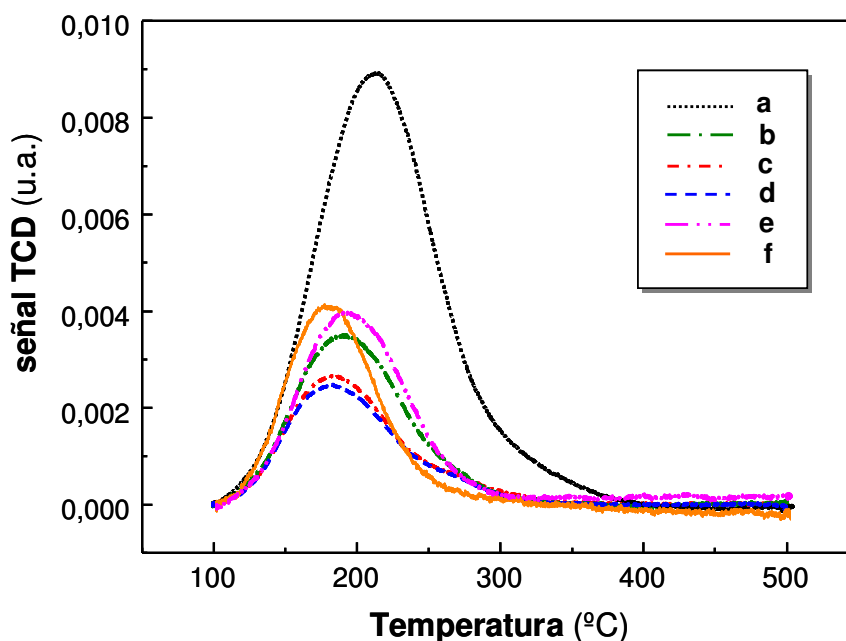


Figura 5.16 Curvas de TPD-NH₃ para los catalizadores **Sb-3** (a), **Sb-i-K600** (b), **Sb-3L3** (c), **Sb-3L3-iK** (d), **Sb-K4** (e), y **Sb-K4-L3** (f). Normalizadas por unidad de masa y de superficie del catalizador.

Por otra parte, la tendencia en la fortaleza ácida de los centros de estos catalizadores, deducida a partir de la temperatura del máximo de desorción, es similar a la observada para el número de centros ácidos (NCA). Sin embargo, si se analiza en detalle la forma de estas curvas de desorción de NH₃, se observa que su perfil está formado por la superposición de tres señales, que deberían corresponder a tres tipos de centros de desorción diferentes. En la Figura 5.17 se muestra la deconvolución de dichas curvas de desorción, mientras que en la Tabla 5.10 se resumen los resultados obtenidos. Se puede apreciar cómo el área del pico correspondiente a los centros de menor de acidez (que denominaremos centros tipo 1) permanece prácticamente invariable, mientras que el área asociada a centros con fortaleza intermedia (que denominaremos centros de tipo 2) es la que experimenta una disminución más grande para los catalizadores obtenidos con K en el gel de síntesis y/o a partir de tratamientos post-síntesis (con H₂O₂ y/o impregnando con potasio).

Tabla 5.10 Resultados de los experimentos de TPD-NH₃ sobre los catalizadores Mo-V-Sb con y sin potasio comparados en este apartado.

Catalizador	NCA ^a	TPD-NH ₃ ^b						R ²
		Señal 1		Señal 2		Señal 3		
		T ^a	Área	T ^a	Área	T ^a	Área	
Sb-3	24.3	176	0.15	218	0.70	299	0.10	0.9997
Sb-3-iK600	10.3	169	0.13	207	0.15	253	0.05	0.9993
Sb-3L3	8.2	169	0.13	207	0.07	258	0.05	0.9992
Sb-3L3-iK	7.4	169	0.13	207	0.06	249	0.06	0.9992
Sb-K4	9.4	178	0.22	219	0.11	254	0.05	0.9994
Sb-K4-L3	7.5	168	0.20	201	0.09	230	0.05	0.9993

^a) Número de centros ácidos por unidad de superficie (NCA, en $\mu\text{mol m}^{-2}$), calculado a partir del NH₃ quimisorbido (medido en condiciones estándar de presión y temperatura) en los experimentos de TPD-NH₃ y el área del catalizador (Tabla 5.7). ^b) Resultados que se extraen del análisis matemático de las curvas de TPD-NH₃ obtenidas para cada catalizador (Fig. 5.17). R² es el *coeficiente de determinación múltiple* obtenido del análisis matemático.

Cuando se comparan los resultados de TPD-NH₃ para los catalizadores obtenidos mediante tratamiento post-síntesis (Sb-i-K600, Sb-3L3, Sb-3L3-iK) a partir del catalizador Mo-V-Sb obtenido sin K en el gel de síntesis (Sb-3), se observa claramente como el área asociada a centros de acidez intermedia, con máximo alrededor de 210 °C, es prácticamente la única que disminuye gradualmente conforme desciende el NCA del catalizador: **Sb-3** < **Sb-i-K600** < **Sb-3L3** < **Sb-3L3-iK** (Tabla 5.10 y Fig. 5.17, *a-d*). Además, la fortaleza ácida de los tres tipos de centro del catalizador de origen (Sb-3) se reduce por igual para el resto de catalizadores obtenidos a partir de tratamientos post-síntesis.

Por otro lado, el catalizador preparado con K en el gel de síntesis (Sb-K4) también presenta una reducción del área de la señal asociada a centros de tipo 2, respecto al catalizador preparado sin K, **Sb-3**. Sin embargo, en este caso el tratamiento post-síntesis para la obtención del catalizador compuesto de fase M1 pura (Sb-K4-L3) no supone cambios drásticos en la distribución de los centros ácidos superficiales.

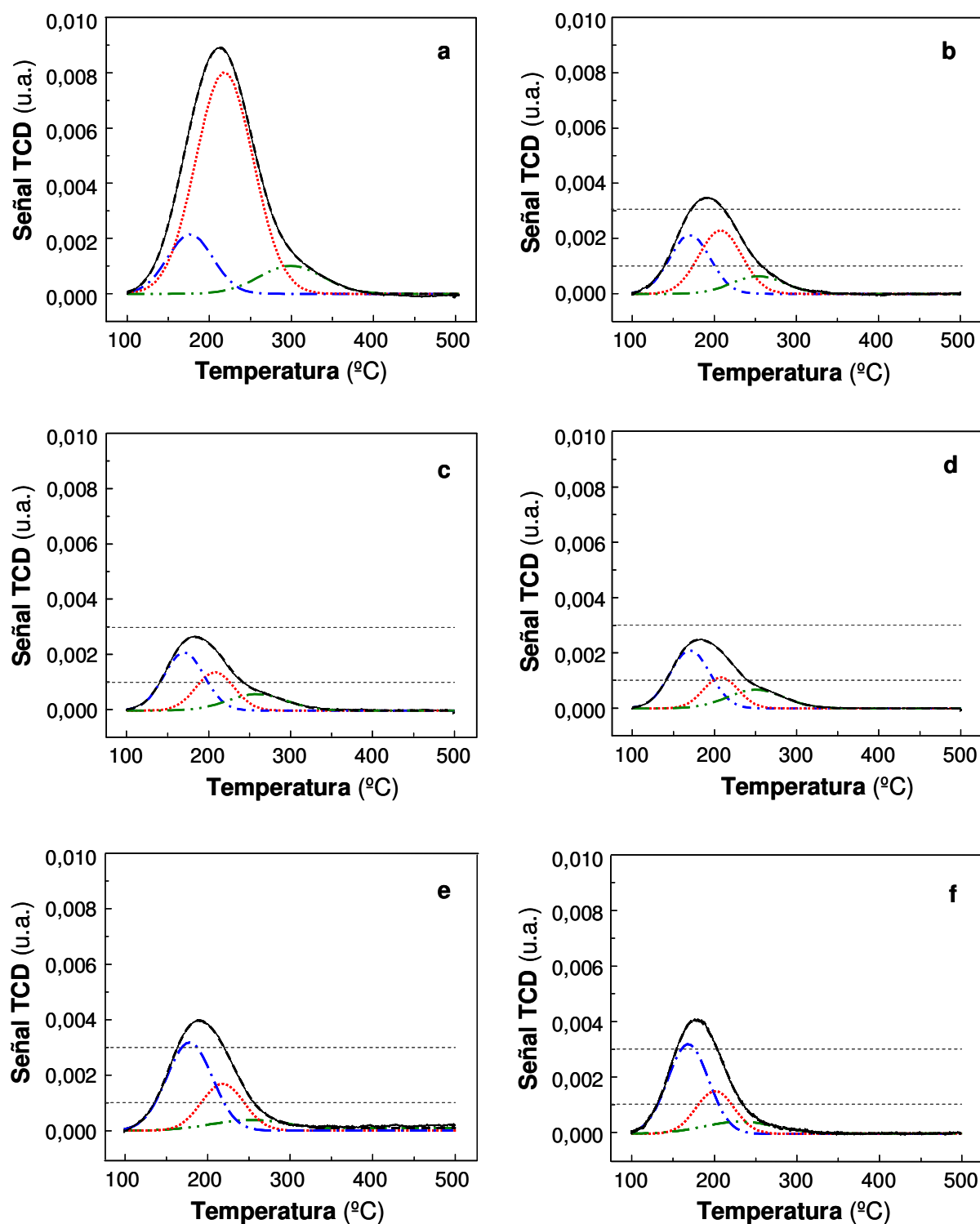


Figura 5.17 Deconvolución de las curvas de TPD-NH₃ de los catalizadores **Sb-3** (a), **Sb-i-K600** (b), **Sb-3L3** (c), **Sb-3L3-iK** (d), **Sb-K4** (e), y **Sb-K4-L3** (f); normalizadas por unidad de masa y de superficie del catalizador. Leyenda: curva experimental (—), curva señal tipo 1 calculada (- · -), curva señal tipo 2 calculada (· · ·), curva señal tipo 3 calculada (- · · -), simulación señal principal (----).

5.3.3 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de Propano

En la Figura 5.18, se muestra de forma comparativa la variación de la conversión de propano para los diferentes catalizadores con o sin potasio, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C y a un tiempo de contacto, W/F, de 400 $\text{g}_{\text{Cat}} \cdot \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$.

A partir de estos resultados se puede concluir que el tratamiento post-síntesis no tiene un efecto importante sobre la actividad catalítica. Así, tanto el catalizador preparado con potasio en el gel de síntesis (**Sb-K4**, mezcla de fases), como el obtenido por tratamiento con H_2O_2 (**Sb-K4-L3**) muestran una actividad catalítica muy similar, siendo ésta menor que para el resto de catalizadores. Del mismo modo, si se compara la actividad catalítica del catalizador Mo-V-Sb sin potasio (**Sb-3**) y el obtenido por tratamiento post-síntesis con H_2O_2 (**Sb-3L3**), no se observan diferencias apreciables, si bien estos dos últimos son más activos que los catalizadores con potasio.

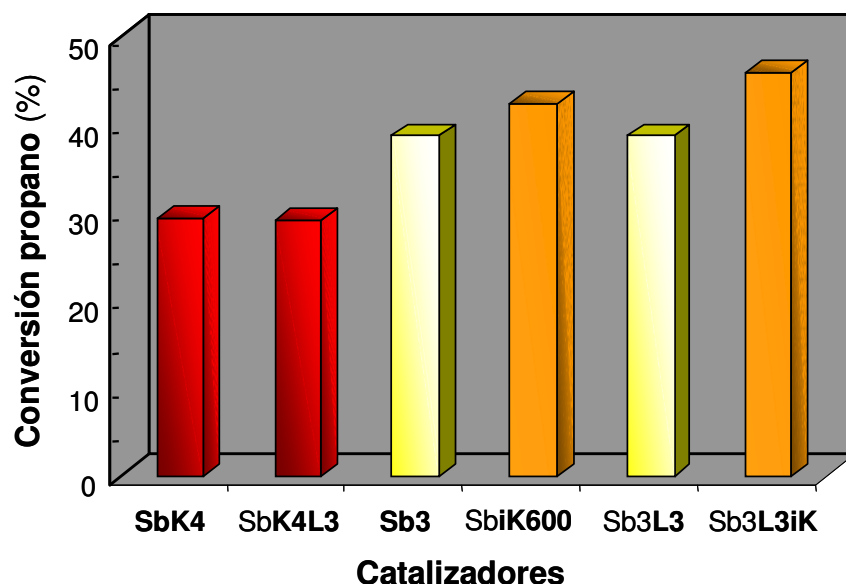


Figura 5.18 Conversión de propano durante su oxidación parcial a 380 °C y a un tiempo de contacto, W/F, de 400 $\text{g}_{\text{Cat}} \cdot \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$ sobre los catalizadores **Sb-3**, **Sb-i-K600**, **Sb-3L3**, **Sb-3L3-iK**, **Sb-K4**, y **Sb-K4-L3**.

Finalmente, el par de catalizadores que resulta de la impregnación con cationes K^+ del catalizador Sb-3 (**Sb-i-K600**) y del catalizador obtenido tras el tratamiento post-síntesis (Sb-3L3-iK) son los que presentan mayor actividad catalítica. Por tanto, la actividad catalítica aumenta según el siguiente orden: Sb-K4 ~ Sb-K4-L3 < Sb-3 ~ Sb-3L3 < **Sb-i-K600** ~ Sb-3L3-iK. De lo que se puede concluir que, la incorporación de K mediante impregnación aumenta la conversión de propano, mientras que la incorporación de K en el gel de síntesis dirige a la formación de catalizadores menos activos. Sin embargo, el tratamiento post-síntesis con H_2O_2 para la eliminación de fase M2, no tiene un efecto apreciable sobre la actividad catalítica.

En la Figura 5.19 se presenta la variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano obtenida durante la oxidación parcial de propano sobre estos catalizadores.

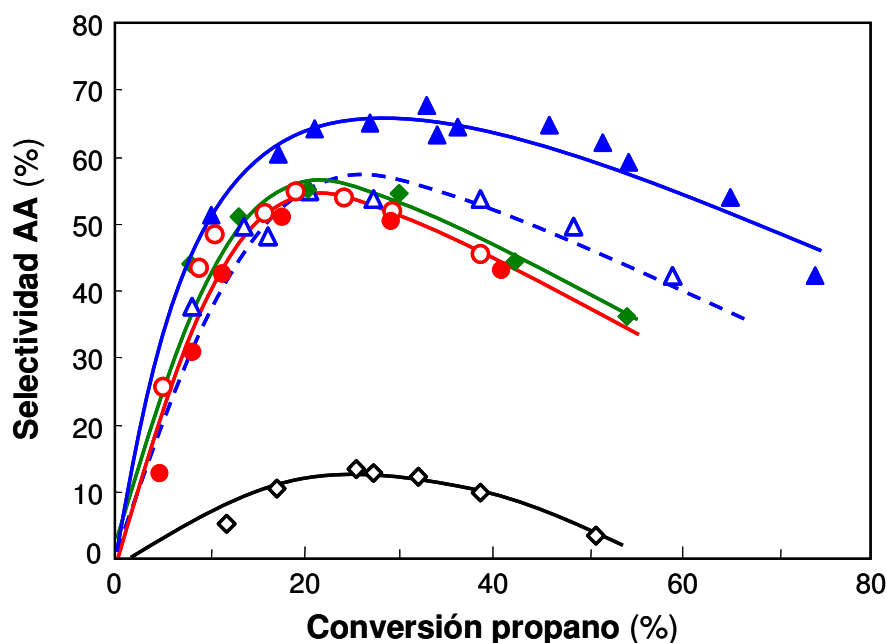


Figura 5.19 Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores Sb-3 (◇), Sb-i-K600 (◆), Sb-3L3 (△), Sb-3L3-iK (▲), Sb-K4 (○), y Sb-K4-L3 (●).

Los catalizadores con potasio **Sb-i-K600**, **Sb-K4** y **Sb-K4-L3**, así como el catalizador sin potasio **Sb-3L3**, muestran un comportamiento parecido, con una selectividad máxima a ácido acrílico alrededor del 55% (para aproximadamente un 25% de conversión de propano), aunque la descomposición del ácido acrílico a conversiones de propano superiores es ligeramente menor sobre el catalizador **Sb-3L3** (Fig. 5.19).

Por último, el catalizador **Sb-3L3-iK**, compuesto sólo por fase M1 y con potasio incorporado por impregnación, es el que presenta la mayor selectividad a ácido acrílico, alrededor del 70%, para una conversión de propano del 35%. Además, la descomposición de ácido acrílico a altas conversiones de propano sobre el catalizador **Sb-3L3-iK** es mucho menor que para el resto de catalizadores, manteniendo una selectividad relativamente alta y permitiendo alcanzar rendimientos a ácido acrílico considerablemente superiores al resto de catalizadores, como se aprecia en la Figura 5.20.

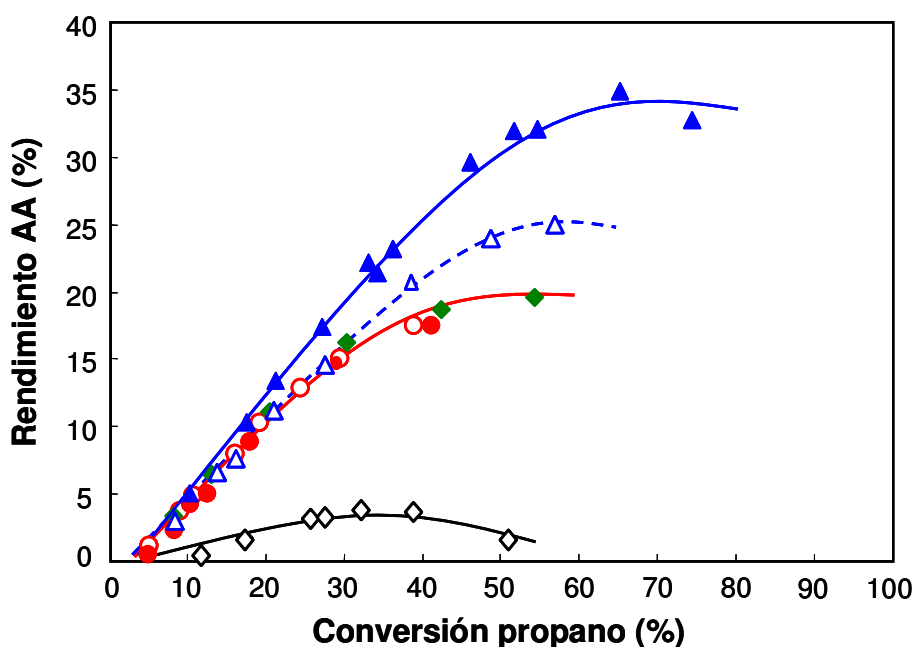


Figura 5.20 Variación del rendimiento a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores **Sb-3** (◇), **Sb-i-K600** (▲), **Sb-3L3** (△), **Sb-3L3-iK** (▲), **Sb-K4** (○), y **Sb-K4-L3** (●).

5.3.4 Discusión

De acuerdo con los resultados de EDS para el catalizador Sb-**K4** se deduce que sólo parte del potasio y antimonio presentes en el gel de síntesis se incorpora al material cristalino resultante, siendo además la cantidad de Sb incorporada menor que para el correspondiente catalizador preparado sin potasio, **Sb-3** (Tablas 5.7 y 5.8). Por otra parte, los resultados de EDS-HRTEM de cristales M1 y M2 en el catalizador Sb-**K4** sugieren que el potasio se incorpora selectivamente en los cristales de fase M1. Además, no se han observado diferencias entre en el contenido de potasio en los cristales de fase M1 de éste (Sb-**K4**) y del catalizador resultante tras el tratamiento post-síntesis de eliminación de la fase M2 (Sb-**K4-L3**). Estos hechos inducen a pensar que el Sb y el K están compitiendo por un mismo tipo de posiciones de red en los cristales de fase M1. En este sentido, es importante señalar que la suma de ambos (Sb y K) en los catalizadores, es ligeramente inferior al número de anillos hexagonales que deberían ocupar los átomos de Sb según la estequiometría teórica para la fase M1 (ver apdo. 1.8.2). Se ha sugerido que la ocupación de anillos heptagonales llevaría asociada una pérdida de actividad y selectividad catalíticas en la oxidación de propano a ácido acrílico [170,188]. Sin embargo, no se observa diferencia en la actividad catalítica entre el catalizador sin potasio (**Sb-3**) y el catalizador con potasio (Sb-**K4**). Por tanto, parece probable que los cationes K^+ estén compitiendo con los cationes Sb^{III} por la ocupación de estos canales hexagonales, permaneciendo aparentemente vacíos los canales heptagonales.

Por otra parte, se observó una mejora sustancial en la selectividad a ácido acrílico tanto en el catalizador tratado con H_2O_2 (Sb-**3L3**) como en el preparado con potasio en el gel de síntesis (Sb-**K4**), respecto del catalizador convencional **Sb-3** (Fig. 5.19). Sin embargo, el tratamiento con agua oxigenada del catalizador con potasio (Sb-**K4**) no supone ninguna variación aparente en el comportamiento catalítico. Por lo tanto, aunque es evidente que tanto el tratamiento con H_2O_2 como

la incorporación de K en el gel de síntesis tienen un efecto positivo en las propiedades catalíticas del material resultante, ambos efectos no son acumulativos.

De acuerdo con los resultados de XPS, el tratamiento con agua oxigenada de materiales MoVSb sin potasio favorece un enriquecimiento de Sb (y un cambio en su estado de oxidación, con la presencia del 95% de Sb^V) en la superficie del catalizador. Sin embargo, este mismo tratamiento en materiales MoVSb con potasio no parece provocar ningún cambio apreciable ni en la composición superficial del catalizador, ni en el estado de oxidación del Sb en superficie (con la presencia de sólo un 5% de Sb^V). Probablemente, la presencia de potasio en el catalizador impida la incorporación de las especies de antimonio a la superficie del catalizador durante el tratamiento post-síntesis, y la oxidación de los elementos en superficie.

Este efecto también se refleja en los resultados de TPD-NH₃ donde se observan pequeñas diferencias entre la acidez superficial del catalizador con potasio (**Sb-K4**) y el que se obtiene tras el tratamiento post-síntesis con H₂O₂ (**Sb-K4-L3**), sobre todo en lo que respecta a la fortaleza de los centros ácidos (Tabla 5.10). Sin embargo, las diferencias son más notables cuando se comparan los resultados del catalizador Mo-V-Sb sin K (**Sb-3**) y el que se obtiene por tratamiento con H₂O₂ (**Sb-3L3**).

Todos estos resultados confirman la hipótesis de que la mejora en el comportamiento catalítico de los catalizadores dopados con K o tratados con H₂O₂ respecto al catalizador convencional **Sb-3**, se deben más bien a los cambios inducidos en la superficie del catalizador que al bloqueo de centros no selectivos en la fase M2 o la eliminación de la fase M2. Sin embargo, parece evidente que los cambios sobre la distribución y características de los centros activos en la superficie de los cristales de fase M1 tras el tratamiento con H₂O₂, y las modificaciones inducidas en el catalizador por la incorporación de potasio en el gel de síntesis, tienen lugar por mecanismos diferentes y sus efectos no son acumulativos.

Por otro lado, cuando el potasio (y en general los metales alcalinos) se incorpora directamente por impregnación sobre un catalizador MoVSb activado que presenta la fase M1 pura (tratado con agua oxigenada) sí que se observa un efecto positivo acumulativo de los distintos tratamientos que se traduce en una mejora considerable de las propiedades catalíticas del material resultante (Fig. 5.19 y 5.20), aún cuando sólo se aprecian pequeñas diferencias en las características físico-químicas del catalizador (Sb-3L3-iK) respecto al material sin dopar (Sb-3L3): un ligero descenso del número de centros ácidos de tipo 2 (Tabla 5.10) inducido por la presencia de potasio sobre la superficie del material (Tabla 5.9).

En la Fig. 5.21 se representa el área de la señal asignada a centros del tipo 2, calculada a partir del experimento de TPD-NH₃ para cada catalizador (Fig. 5.17 y Tabla 5.10), frente a la selectividad a ácido acrílico obtenida durante la oxidación de propano (a la temperatura de 380 °, y para una conversión de propano del 40 %) sobre el correspondiente catalizador.

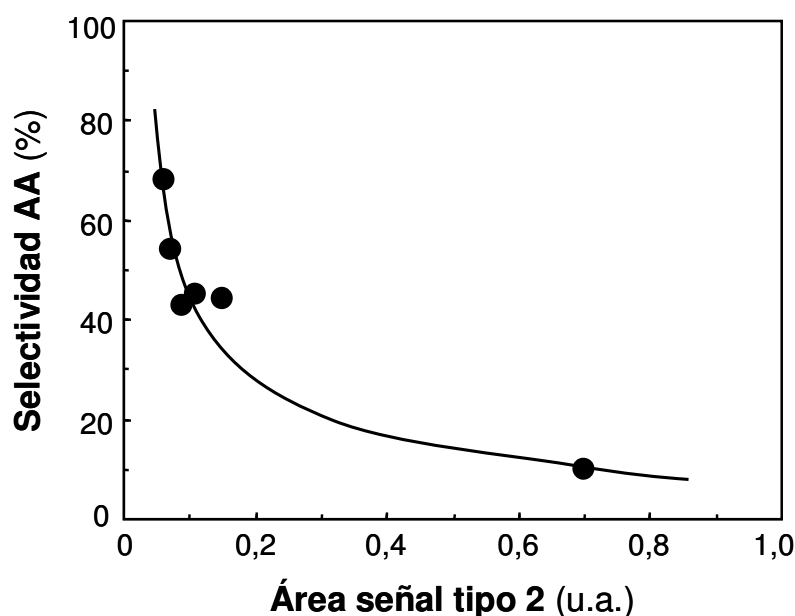


Figura 5.21 Selectividad a ácido acrílico (AA) en función del área bajo la curva de la señal tipo 2 obtenida a partir de los resultados de TPD-NH₃, para cada uno de los catalizadores siguientes: Sb-3, Sb-3-iK600, Sb-3L3, Sb-3L3-iK, Sb-K4, y Sb-K4-L3 (ver Tabla 8.10). Condiciones de reacción en el texto.

En general, se observa la existencia de una relación directa, aumentado de forma exponencial la selectividad a ácido acrílico según disminuye el número de centros ácidos tipo 2 sobre la superficie del catalizador. Esto justifica que pequeñas variaciones en la señal de TPD-NH₃ de tipo 2 originen cambios importantes en las propiedades catalíticas durante la oxidación de propano a ácido acrílico. En este sentido, el catalizador Sb-3L3-iK, con menor número de centros ácidos de tipo 2, resultó ser el más selectivo para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico.

5.4 Conclusiones

Se han conseguido preparar catalizadores de Mo-V-Sb (sin niobio) con alta actividad y selectividad para la oxidación de propano a ácido acrílico. Estos catalizadores compuestos mayoritariamente por la fase cristalina M1 se prepararon mediante un procedimiento post-síntesis, empleando óxidos mixtos de Mo-V-Sb obtenidos mediante un método hidrotermal y activados térmicamente a 600°C en flujo de nitrógeno, los cuales fueron tratados con solución acuosa de H₂O₂. Con este tratamiento se consigue la eliminación de fases no deseadas, principalmente la fase M2.

Con estos catalizadores, se obtuvieron rendimientos a ácido acrílico del 30%, lo que representa una importante mejora comparado con los mejores resultados publicados hasta la fecha sobre catalizadores MoVSbO (Tabla 1.9). Sin embargo, el comportamiento catalítico de estos materiales depende fuertemente del procedimiento de lavado empleado en su obtención tras el tratamiento con solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

Los resultados de caracterización de estos materiales sugieren que la fase cristalina M2 se elimina completamente, quedando de forma mayoritaria la fase M1. Sin embargo, en los materiales poco lavados, se observa la presencia de nanopartículas, con estequiometría $\text{Mo}_{0.01-0.02}\text{SbO}_{1.9-3.3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, sobre la superficie de los

cristales de fase M1. Los resultados catalíticos indican que la presencia de estas partículas favorece una disminución de la actividad catalítica de estos materiales.

Por otra parte, los resultados catalíticos demuestran que el papel de la fase cristalina M2 en los catalizadores MoVSbO es completamente diferente al propuesto para catalizadores MoVTenbO. Así, en el caso de los catalizadores con antimonio, la fase M2 es inactiva para la oxidación de propano y presenta una baja selectividad a productos de oxidación parcial durante la oxidación de propeno. No obstante, este hecho no puede explicar completamente los pobres resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores Mo-V-Sb-O convencionales.

Sin embargo, teniendo en cuenta la drástica eliminación de centros ácidos que tiene lugar en la superficie de los catalizadores de Mo-V-Sb-O tras ser sometidos a un tratamiento post-síntesis con agua oxigenada, se puede concluir que la neutralización de los centros ácidos en superficie puede ser una ruta atractiva para la preparación de catalizadores más selectivos a ácido acrílico, de forma análoga a la incorporación de potasio sobre catalizadores MoVSbO, aunque en este caso la mejora catalítica se deba a la incorporación selectiva de especies de Sb sobre la superficie del catalizador como consecuencia del tratamiento post-síntesis con H₂O₂.

Empleando el mismo tratamiento con H₂O₂ se ha conseguido obtener la fase M1 de óxidos mixtos de Mo-V-Sb promovida con diferentes metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, ó Cs) en su estructura, lo cual no había sido descrito anteriormente en la bibliografía. Estas fases M1 son activas y selectivas para la oxidación de propano a ácido acrílico, y sus propiedades catalíticas dependen de la naturaleza del metal alcalino incorporado, siendo el material con potasio el que presenta mejor comportamiento catalítico. Sin embargo, el rendimiento máximo a ácido acrílico es menor que el que se alcanza con el catalizador de Mo-V-Sb sin dopar obtenido mediante el mismo tratamiento (Sb-3L3).

Existe una dependencia entre los parámetros de celda unidad de la estructura M1 y la selectividad a ácido acrílico obtenida para cada catalizador, de modo que la selectividad a ácido acrílico es mayor según aumentan los valores de los parámetros de celda de la fase M1, que en general son máximos para el catalizador sin metal alcalino (Sb-3L3), seguido del catalizador con potasio (Sb-K4-L3).

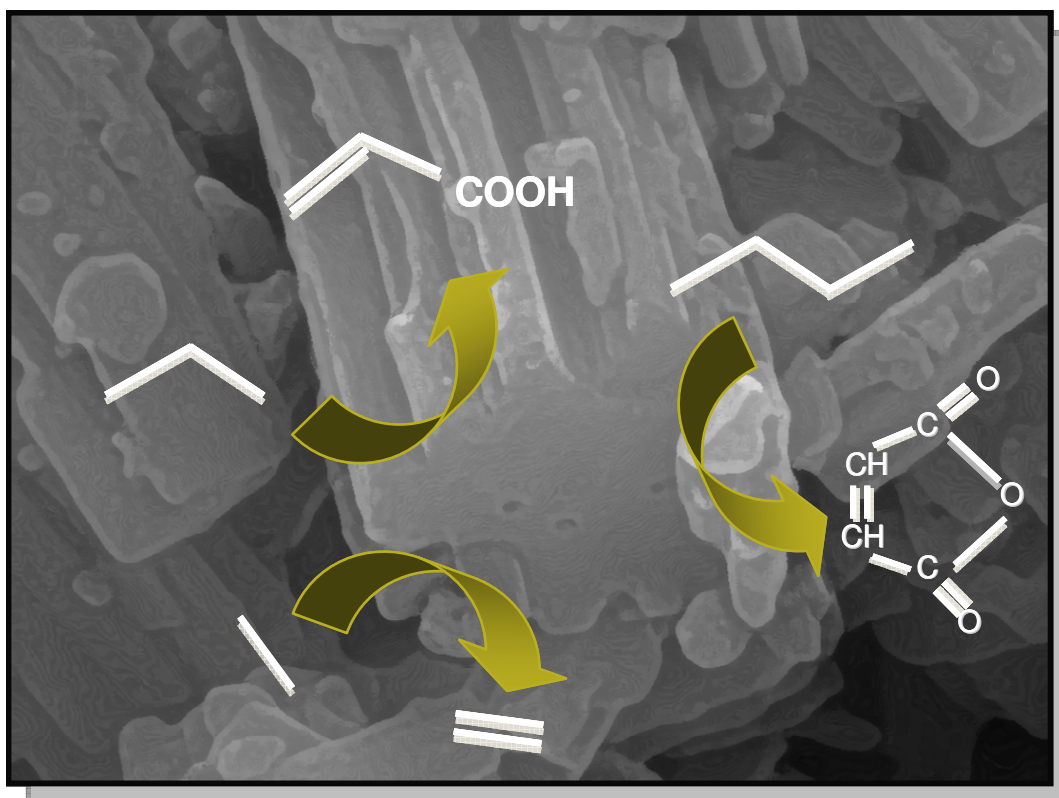
Por otra parte, la incorporación de potasio al material durante la síntesis hidrotermal tiene lugar de forma selectiva en los cristales de fase M1, ocupando muy probablemente posiciones en el interior de los canales hexagonales, compitiendo así con los átomos de Sb y disminuyendo el contenido de éste en el catalizador.

Tanto la incorporación de K (por impregnación en la superficie, o en el *bulk* cuando se incorpora al gel de síntesis) como el tratamiento post-síntesis con agua oxigenada (para la eliminación de fase M2) sobre un catalizador Mo-V-Sb, reducen la acidez superficial del material y favorecen un aumento de la selectividad a ácido acrílico, aunque el mecanismo de eliminación de los centros ácidos (en especial los centros denominados del tipo 2) es diferente en cada caso. Sin embargo, se puede concluir que la disminución de la densidad superficial de los centros ácidos tipo 2, de acidez intermedia (cuya naturaleza todavía está bajo estudio), parece ser un parámetro clave en la obtención de catalizadores Mo-V-Sb más efectivos para la formación de ácido acrílico.

El método de incorporación de potasio en estos catalizadores no es trivial, e influye de manera diferente sobre el número y la fortaleza de los centros ácidos no selectivos. Así, la incorporación de potasio al gel de síntesis, aunque no impide la eliminación de fase M2, modifica las características de la fase M1, en especial la composición, la acidez y los parámetros de celda unidad (Tabla 5.6 y Fig. 5.12). Sin embargo, en este caso, el tratamiento post-síntesis con H₂O₂ no tiene un efecto positivo en las propiedades catalíticas, debido probablemente a la presencia de

potasio que de algún modo ejerce un efecto bloqueo sobre las reacciones superficiales que deberían tener lugar en la superficie de los cristales de la fase M1 durante el tratamiento con solución acuosa de H_2O_2 .

Por su parte, la impregnación de K sobre cristales de fase M1 pura ha resultado ser el procedimiento más adecuado para la preparación de catalizadores con un menor número de centros ácidos de tipo 2, lo que ha supuesto la obtención de un material con una alta actividad y selectividad para la oxidación de propano a ácido acrílico, obteniendo selectividades alrededor del 70 % para un 40 % de conversión de propano, y alcanzando rendimientos a ácido acrílico de hasta el 35 %. Es importante señalar que estos rendimientos son muy superiores a los mejores descritos en la bibliografía para catalizadores Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-K, y comparable a los mejores rendimientos descritos sobre catalizadores MoV-Sb-Nb, superando incluso los resultados obtenidos con algunos de los mejores catalizadores Mo-V-Te-Nb (Tabla 1.9).



6. ÓXIDOS MIXTOS DE Mo y V PARA OXIDACIÓN PARCIAL DE ALCANOS LIGEROS.

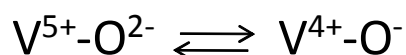
Los catalizadores basados en pirofosfato de vanadilo (VPO) son hasta el momento el único sistema catalítico empleado a nivel industrial en reacciones de oxidación parcial de alcanos ligeros. En efecto, estos catalizadores son actualmente empleados en la industria para la obtención de anhídrido maleico a partir de *n*-butano. Aunque también presentan cierta efectividad para otras reacciones de oxidación parcial de alcanos, no son tan eficientes como en la transformación de *n*-butano a anhídrido maleico [311]. Así, estos catalizadores son muy efectivos en la obtención de anhídrido maleico y anhídrido ftálico durante la oxidación de *n*-pentano [36,102]. Además, con catalizadores VPO es posible obtener eteno (durante la oxidación parcial de etano) [312,313], o ácido acrílico (durante la oxidación parcial de propano) [123,124,142,314-316], aunque en la mayoría de los casos los rendimientos son bajos.

En el caso de los sistemas catalíticos basados en heteropoliácidos [101,317], y muy especialmente los heteropolianiones parcialmente reducidos (HPAs de Mo-V-P intercambiados con niobio y piridina) [125,129,130,318], presentan en algunos casos productividades interesantes a productos de oxidación parcial durante la oxidación selectiva de alcanos ligeros C₂-C₄. Así, y aunque la selectividad al producto de oxidación parcial no es muy alta en ningún caso, con estos materiales se pueden obtener productividades interesantes a anhídrido maleico (a partir de *n*-butano) [125,130], a ácido acrílico (a partir de propano) [125,129], o a eteno y ácido acético (a partir de etano) [130,318].

Como ya se ha indicado anteriormente, los sistemas catalíticos basados en óxidos mixtos de Mo y V, especialmente los del tipo MoVTenbO, han demostrado una relativamente alta actividad catalítica y una alta selectividad para la oxidación y amoxidación de propano a ácido acrílico y acrilonitrilo, respectivamente [94,97,133,158,164], y para la deshidrogenación oxidativa de etano a eteno [38,166].

Estos resultados sugieren que la activación oxidativa de alcanos ligeros debe llevarse a cabo mediante un mecanismo similar, lo que estaría de acuerdo con resultados anteriores obtenidos para la deshidrogenación oxidativa de alcanos C₂-C₄ sobre catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos [7,26,112,319], donde se propone que la ruptura del enlace C-H en un alcano ligero es una reacción difícil que debe llevarse a cabo por una especie de oxígeno nucleofílica de la estructura del catalizador [320].

Por otra parte, la distribución de los centros activos en una fase cristalina determinada es un factor clave en la optimización del proceso catalítico, en especial cuando se considera moléculas de diferente longitud. Así, si el plano basal [1,0,0] del pirofosfato de vanadilo, (VO)₂P₂O₇, contiene la distribución adecuada de centros activos para la oxidación de *n*-butano [311], el plano basal [0,0,1] de la fase M1 parece contener la distribución de centros activos necesaria para llevar a cabo selectivamente la oxidación de propano [137,154,195,321]. En este último caso, la activación del alcano debería ocurrir en los átomos de vanadio ocupando posiciones del canal heptagonal (vacío) de manera que se producen las siguientes formas resonantes:



De modo que la especie O⁻ tendría la habilidad para llevar a cabo la abstracción de un átomo de hidrógeno de la molécula de propano en la posición del metilo para producir un radical propilo secundario [320].

Por otro lado, la distancia entre centros activos puede ser clave para la activación de un alcano determinado. Así, la presencia de enlaces V-O-V en catalizadores de vanadio tiene un efecto negativo en la DHO de *n*-butano, mientras que tendría una importancia menor en el caso de la DHO de etano. Esto se debe

simplemente a que para las moléculas C₄ la distancia entre los átomos de vanadio (V-O-V) es suficiente como para realizar la activación en dos átomos de carbono de la molécula, lo que podría favorecer reacciones consecutivas [7].

Por otra parte, la coordinación de los centros activos podría determinar las características de la reacción de oxidación. Así, se ha propuesto que la DHO estaría favorecida en átomos de vanadio con coordinación tetraédrica, mientras que los procesos de inserción de oxígeno estarían favorecidos en átomos de vanadio con coordinación octaédrica y un fuerte carácter de doble enlace V=O [7,8,26,27].

Por consiguiente, la naturaleza de los productos de oxidación parcial, así como su selectividad, parecen depender tanto del alcano alimentado como de las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

El objetivo de este estudio es conocer de forma comparativa las propiedades catalíticas de materiales Mo-V-Te(Sb)-Nb(K)-O en la deshidrogenación oxidativa de etano y en la oxidación parcial de *n*-butano, comparando los resultados con los obtenidos en esta memoria para la oxidación parcial de propano.

6.1 Deshidrogenación oxidativa de etano (DHO)

6.1.1 Consideraciones generales

Actualmente, el etileno es la molécula más utilizada en la industria petroquímica. En la introducción se indicaron los aspectos clave del interés que despierta el desarrollo del proceso de deshidrogenación oxidativa de etano, como proceso sostenible y una alternativa seria a los procesos actuales de obtención de olefinas, es decir, al craqueo en fase vapor o *steam cracking* (proceso que más energía consume de toda la industria química) y a la deshidrogenación catalítica. Desde un punto de vista aplicado, sería necesario alcanzar rendimientos a etileno superiores al 65-70 %, con productividades superiores a 1.0 Kg_{C₂H₄} Kg_{cat.}⁻¹ h⁻¹, para

que el proceso de deshidrogenación oxidativa de etano pueda competir con el proceso de *steam cracking* [27].

En las últimas décadas se han propuesto varios sistemas catalíticos para la DHO de etano, cuyas condiciones y mecanismos de reacción dependen fuertemente de las características del catalizador [15,25,37,319]. Sin embargo, el problema más importante en la mayoría de los sistemas catalíticos estudiados reside en la baja selectividad a etileno (o alta formación de óxidos de carbono por oxidación consecutiva de etileno) al aumentar la conversión de etano.

Los catalizadores basados en óxidos mixtos de MoVTenb que presentan la fase M1 tienen la característica de operar a temperaturas de reacción relativamente bajas (entre 300-400 °C), alcanzando rendimientos a etileno alrededor del 75 % [15,25,37,66,319], lo que mejora los resultados obtenidos por steam cracking (50-60 %). Sin embargo, la productividad a etileno obtenida con estos catalizadores es uno de los aspectos que se debería mejorar.

Los catalizadores basados en Mo-V-Sb-O con fase M1 son también activos y relativamente selectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno [41,148,227], aunque con rendimientos inferiores a los obtenidos para los catalizadores con telurio. Esto se debe, en gran medida, a la menor selectividad a etileno de los catalizadores con Sb para altas conversiones de etano.

Por lo tanto, sería de gran utilidad conocer la influencia del método de preparación, incorporación de promotores o empleo de métodos post-síntesis en las propiedades catalíticas de los catalizadores con antimonio.

En este apartado se va a estudiar comparativamente el comportamiento catalítico, durante la deshidrogenación oxidativa de etano, de algunos de los óxidos mixtos de Mo-V-Sb preparados en apartados anteriores, activos y selectivos para la oxidación de propano a ácido acrílico.

6.1.2 DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Te-Nb

En la Tabla 6.1 se resumen algunas de las características de los catalizadores de Mo-V-Te (con y sin Nb) que se prepararon con diferentes contenidos de oxalato en el gel de síntesis (apartado 3.3). Se incluyen además los valores de conversión de propano y la selectividad a ácido acrílico que se obtuvieron para la oxidación de propano a 380 °C y un tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{cat} h (mol_{C₃H₈})⁻¹.

Estos catalizadores se han estudiado para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano, en el intervalo de temperaturas de 320-420 °C. En todos los casos el principal producto de reacción obtenido durante la DHO de etano fue el eteno, y en menor medida, óxidos de carbono (CO y CO₂). En ningún caso se observó la formación de ácido acético.

En la Figura 6.1 se muestra la variación de la conversión de etano (Fig. 6.1, a) y de la selectividad a eteno (Fig. 6.1, b) con la relación molar oxalato/Mo en el gel de síntesis empleado en la preparación de los catalizadores MoVTeO con y sin Nb. Para ambas series de catalizadores se observa claramente un aumento de la conversión de etano al aumentar la relación oxalato/Mo empleada en el gel de síntesis, presentando un máximo para una relación molar oxalato/Mo de 0.59. El empleo de mayores contenidos de oxalato tiene un efecto negativo en la actividad catalítica del catalizador resultante.

Por otra parte, los catalizadores preparados en ausencia de ácido oxálico (fuente de C₂O₄²⁻) son prácticamente inactivos para la oxidación de etano (Figura 6.1, a).

Aunque los catalizadores con y sin Nb muestran la misma tendencia respecto a la variación de la conversión de etano con la relación molar oxalato/Mo, los catalizadores con niobio son significativamente más activos que los correspondientes catalizadores sin niobio.

Tabla 6.1 Características generales de los catalizadores óxidos MoVTe con o sin Nb, testados en DHO de etano.

Catalizador	C ₂ O ₄ ²⁻ /Mo ^a	Oxid. propano ^b		Fases cristalinas ^c (DRX)
		Conv. (%)	SAA	
Te-Ox0	0.00	0	0	TeMo ₅ O ₁₆ , (Mo _{0.97} V _{0.07}) ₅ O ₁₄
Te-Ox1	0.10	2	1	TeMo ₅ O ₁₆ , (Mo _{0.97} V _{0.07}) ₅ O ₁₄
Te-Ox2	0.20	5	2	TeMo ₅ O ₁₆ , (Mo _{0.97} V _{0.07}) ₅ O ₁₄
Te-Ox4	0.42	19	8	M1 , M2, TeMo ₅ O ₁₆
Te-Ox6	0.59	19	15	M1 , M2
Te-Ox8	0.77	7	3	M1 , TeMo ₅ O ₁₆ , (Mo _{0.97} V _{0.07}) ₅ O ₁₄
Te-Ox10	1.00	1	1	M1 , TeMo ₅ O ₁₆ , (Mo _{0.97} V _{0.07}) ₅ O ₁₄
TeNb-Ox0	0.00	0	0	TeMo ₅ O ₁₆ , (Mo _{0.97} V _{0.07}) ₅ O ₁₄
TeNb-Ox1	0.10	8	33	M1 , M2
TeNb-Ox2	0.20	10	50	M1
TeNb-Ox4	0.42	31	68	M1
TeNb-Ox6	0.59	33	69	M1
TeNb-Ox8	0.77	12	33	(Mo _{0.97} V _{0.07}) ₅ O ₁₄
TeNb-Ox10	1.00	2	10	(Mo _{0.97} V _{0.07}) ₅ O ₁₄

^{a)} Relación molar Oxalato/Molibdeno en el gel de síntesis. ^{b)} Condiciones de reacción: tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{cat} h (mol_{C₃H₈})⁻¹; T^a = 380 °C; relación molar C₃H₈/O₂/He/H₂O alimentada de 4/8/58/30. ^{c)} Fases cristalinas mayoritarias detectadas por DRX.

Respecto a la selectividad a eteno, se observan diferencias muy pequeñas entre los catalizadores de ambas series, aunque ésta es ligeramente superior para los catalizadores con niobio (Fig. 6.1, b). Al igual que la actividad, la selectividad a eteno también se ve afectada por la presencia de ácido oxálico en el gel de síntesis con el que se prepara el catalizador, aunque de manera diferente. Así, en este caso, sólo la presencia de pequeñas cantidades de ácido oxálico en el gel de síntesis fueron suficientes para obtener catalizadores con alta selectividad a eteno, sin apenas diferencias entre los catalizadores con y sin Nb preparados con relaciones molares oxalato/Mo entre 0.2 y 1.0 (Fig. 6.1, b).

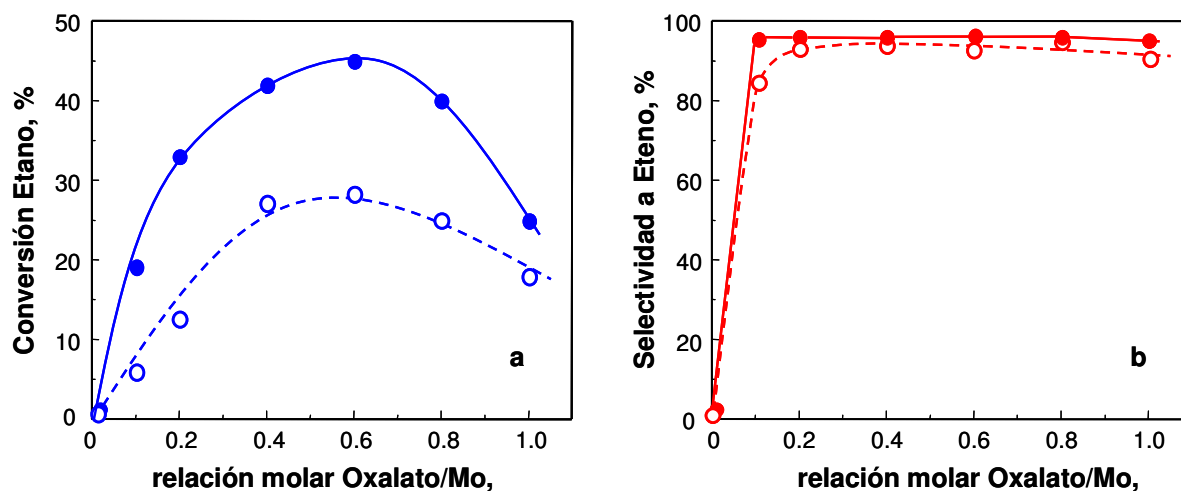


Figura 6.1 Variación de la conversión de etano (a) y de la selectividad a etileno (b) con la relación molar oxalato/Mo en el gel de síntesis, obtenidas durante la oxidación de etano sobre los catalizadores MoVTe (○) y MoVTeNb (●). Condiciones experimentales: $W/F=40$ $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_2\text{H}_6})^{-1}$; $T^a=380$ °C; Alimentación: relación molar $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{He} = 30/20/50$.

Sin embargo, la ausencia de iones oxalato en el gel de síntesis dirige a la obtención de catalizadores con los que no se observa selectividad a eteno durante la DHO de etano. Por lo tanto, es evidente que la presencia de ácido oxálico es un factor clave en la preparación de catalizadores activos y selectivos en la DHO de etano a eteno. Cabe destacar que, trabajando a un tiempo de contacto de $40 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$ se han conseguido selectividades superiores al 95 %, para conversiones de etano en torno al 50 %, en la mayoría de los catalizadores MoVTeO, con o sin niobio, preparados con ácido oxálico, lo que representa un rendimiento a etileno muy interesantes, superiores al 48 % [38,166].

Al igual que se observó en la oxidación de propano a ácido acrílico (apartado 3.3) el funcionamiento catalítico de estos materiales en DHO de etano está estrechamente relacionado con la presencia de la fase M1, $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$. En este sentido, y teniendo en cuenta los resultados de caracterización (apartado 3.3), se ha observado que en los catalizadores que contienen niobio la presencia de fase M1 es mayor, lo que indica la importancia de la presencia de la fase M1 en la actividad

catalítica (Fig. 6.1, a). A su vez, los catalizadores más activos y los que muestran una mayor presencia de fase M1 (con y sin Nb), son los preparados con una relación molar oxalato/Mo óptima comprendida entre 0.4 y 0.6, lo que sugiere cierto paralelismo con los resultados obtenidos para la oxidación parcial de propano (Tabla 6.1)

Además, debemos señalar dos aspectos que se discutirán en profundidad más adelante: **i)** la diferente naturaleza de los productos de oxidación parcial obtenidos para etano (eteno) y para propano (ácido acrílico); y **ii)** La selectividad máxima a eteno (superior al 95 %) es muy similar entre todos los catalizadores preparados con ácido oxálico, independientemente de la relación oxalato/Mo en el gel de síntesis (Fig. 6.1, b), mientras que la selectividad a ácido acrílico durante la oxidación parcial de propano sobre los mismos catalizadores varía con el contenido de ácido oxálico en la síntesis.

El catalizador Mo-V-Te preparado con niobio y con una relación molar oxalato/Mo de 0.6 (catalizador **TeNb-Ox6**), con el que se obtuvieron los mejores resultados durante la oxidación parcial de propano, también ha resultado ser el catalizador más efectivo para la DHO de etano, alcanzando rendimientos a etileno en torno al 75 %, de acuerdo con los mejores resultados obtenidos sobre catalizadores óxidos MoVTeNb [38,166,168].

6.1.3 DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Sb impregnados con cationes de metales alcalinos

En este apartado vamos a analizar el comportamiento catalítico durante la DHO de etano de catalizadores Mo-V-Sb-O promovidos con metales alcalinos, en los que el metal alcalino se ha incorporado al catalizador por impregnación (con una relación A/Mo= 0,0025) de acuerdo con el método descrito anteriormente en el apartado 4.1, y activados finalmente en 600°C. Con fines comparativos se estudiará además las propiedades catalíticas del material original (**Sb-3**), del material impregnado con potasio y activado a 500°C (**Sb-i-K500**) y del material impregnado

con una mayor relación molar K/Mo= 0.005 (**Sb-i-K600c**). En la Tabla 6.2 se muestran de forma comparativa los resultados catalíticos para la DHO de etano, junto a las fases cristalinas observadas para cada catalizador y las propiedades catalíticas para la oxidación de propano.

Tabla 6.2 Características generales de los catalizadores Mo-V-Sb modificados por impregnación con metal alcalino, testados en DHO de etano.

Catalizador ^a	A ⁺ /Mo ^a	DHO de etano		Oxid. propano		Fases cristalinas ^d (DRX)
		Conv. ^b	S _{C₂H₄} ^c	Conv. ^b	S _{AA} ^c	
Sb-3	0	34	89	22	17	M1 y M2
Sb-i-Li600	0.0025	23	92	9	33	M1 , M2 y Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁
Sb-i-Na600	0.0025	33	95	13	44	M1 , M2 y Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁
Sb-i-K500	0.0025	39	92	22	35	M1 y M2
Sb-i-K600v	0.0025	41	97	20	55	M1 , M2 y Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁
Sb-i-K600c	0.0050	27	94	10	50	M1 , M2 y MoO ₃ -orto
Sb-i-Cs600	0.0025	35	94	16	40	M1 y M2

^a) Catalizadores Sb-i-AX basados en OMM de Mo-V-Sb modificados por impregnación con diferentes cationes de metales alcalinos (A= Li, Na, K ó Cs) y calcinados a 600 °C ó 500 °C en N₂ (X= 500 ó 600). Se incluye el catalizador de origen (**Sb-3**). A⁺/Mo: relación molar utilizada para la impregnación. ^b) Conversión del alcano (Conv. en %) a temperatura de reacción 380-400 °C; tiempo de contacto, W/F, de 40 ó 200 g_{cat} h (mol_{alcano})⁻¹ para etano o propano, respectivamente; Relación molar C₂H₆/O₂/He= 30/20/50 y C₃H₈/O₂/He/H₂O= 4/8/58/30. ^c) Selectividad a eteno (S_{C₂H₄}), o ácido acrílico (S_{AA}) en %, para una conversión de alcano alrededor del 30 %. ^d) Fases cristalinas mayoritarias detectadas por DRX.

Todos los catalizadores estudiados mostraron altas selectividades a eteno, aunque el catalizador **Sb-i-K600v** muestra la mayor conversión de etano y la mayor selectividad a eteno.

En la Figura 6.2 se representa la variación de la selectividad a eteno con la conversión de etano, durante la DHO de etano sobre los catalizadores con potasio activados a 500 °C (catalizador **Sb-i-K500**) ó 600 °C (catalizador **Sb-i-K600v**), así

como para el catalizador MoVSbO sin dopar (**Sb-3**). Se observa que la selectividad a eteno mejora sobre los catalizadores modificados con potasio, si bien ésta es significativamente mayor para el catalizador activado a 600 °C, especialmente a altas conversiones de etano, para el cual se observa una menor descomposición de la olefina que para el catalizador activado a 500 °C.

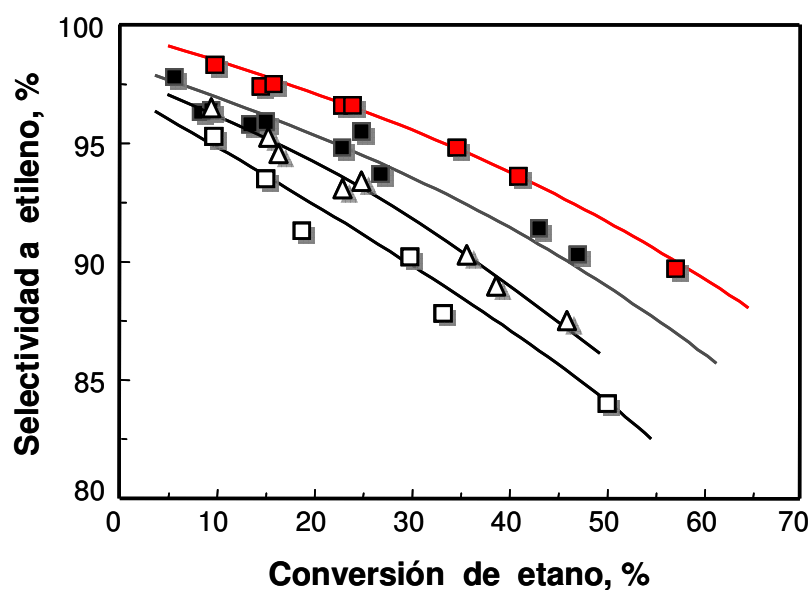


Figura 6.2 Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano, durante la DHO de etano sobre los catalizadores: Sb-i-K500 (Δ), Sb-i-K600v (\blacksquare), Sb-i-K600c (\blacksquare), y Sb-3 (\square) (ver Tabla 6.2). Condiciones experimentales: $T^a = 380$ °C; relación molar $C_2H_6/O_2/He = 30/20/50$.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos durante la oxidación de propano sobre estos mismos catalizadores (Tabla 6.2) se observa una buena similitud, a pesar de que la naturaleza del producto mayoritario obtenido durante la DHO de etano y la oxidación de propano sea diferente (olefina y ácido olefínico, respectivamente).

De acuerdo con los resultados de caracterización la diferencia entre el catalizador activado a 500°C y el activado a 600 °C está en la mayor descomposición parcial de las fases M1 y M2 (Fig. 4.6) que tiene lugar en los

catalizadores activados a 600 °C. Esta descomposición parcial de fases está más favorecida al disminuir el tamaño del catión de metal alcalino impregnado, y resulta óptima con el potasio, para el cual se obtuvo la mayor descomposición de fase M2 con la mínima descomposición de fase M1. Por lo tanto, al igual que se sugería en el caso de la oxidación de propano, este hecho influye del mismo modo en el comportamiento catalítico de estos materiales para la DHO de etano a eteno.

Por otra parte, se han comparado las propiedades catalíticas para DHO de etano de los catalizadores con mayor (**Sb-i-K600c**) o menor contenido de potasio (**Sb-i-K600v**) (Tabla 6.2). Para las mismas condiciones de reacción, el catalizador impregnado con una relación K/Mo de 0.0025 molar presenta una conversión de etano más alta que el catalizador original sin dopar (**Sb-3**), mientras que un mayor contenido de potasio (K/Mo= 0.005) genera un efecto negativo en la actividad catalítica (Tabla 6.2). Algo parecido ocurre con la selectividad a eteno, la cual es máxima sobre el catalizador impregnado con una relación molar K/Mo de 0.0025, para todo el rango de conversiones de etano estudiado, pero disminuye al aumentar la cantidad de K impregnada, aunque el catalizador con una relación K/Mo de 0.005 sigue siendo más selectivo que el catalizador sin dopar (Figura 6.2). En este caso la tendencia observada también coincide con los resultados que se obtienen para oxidación parcial de propano.

Respecto a la influencia de la naturaleza del metal alcalino (Li, Na, K ó Cs), se observa (para los catalizadores preparados con una relación molar A/Mo= 0.0025, y activados a 600 °C/N₂) que tanto la conversión de etano como la selectividad a eteno (a isoconversión de etano) siguen la misma tendencia observada para la conversión de propano: **Sb-3** < **Sb-i-Li600** < **Sb-i-Na600** ~ **Sb-i-Cs600** < **Sb-i-K600** (Tabla 6.2). Sin embargo, las diferencias observadas en la selectividad a eteno en estos catalizadores son muy pequeñas comparadas con las diferencias para la selectividad a ácido acrílico durante la oxidación de propano.

En la Figura 6.3 presenta la variación la selectividad a etileno con la conversión de etano, obtenida durante la DHO de etano sobre estos catalizadores. La incorporación de cationes de metales alcalinos como promotores en estos materiales, dirige a la formación de catalizadores que presentan una mejora para la DHO de etano a etileno, en especial a altas conversiones de etano, siendo el catalizador promovido con K el más selectivo a etileno en todo el rango de conversiones de etano estudiado.

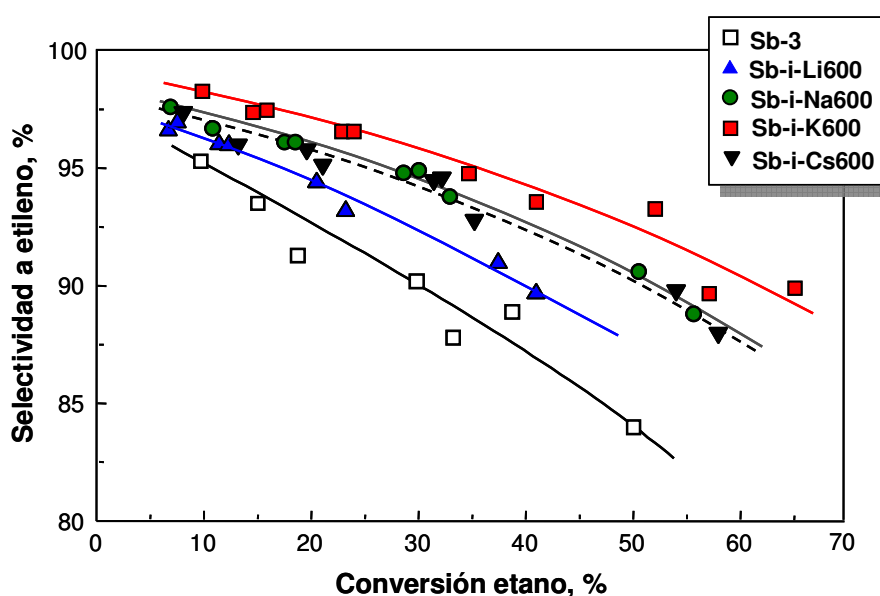


Figura 6.3 Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano, obtenida durante la DHO de etano sobre los catalizadores MoVSbO modificados por impregnación con diferentes metales alcalinos (Li, Na, K ó Cs) activados a 600 °C. Comparativamente se incluyen los resultados de catalizador de origen Sb-3 (ver Leyenda). Condiciones de reacción: $T^a = 400$ °C; relación molar $C_2H_6/O_2/He = 30/20/50$.

6.1.4 DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Sb preparados con cationes de metales alcalinos en el gel de síntesis

Con el fin de conocer la influencia de la incorporación del catión de metal alcalino en la estructura del catalizador, se ha estudiado las propiedades catalíticas durante la deshidrogenación oxidativa de etano sobre los catalizadores preparados hidrotérmicamente con una relación molar Mo/V/Sb/A de 1/0.25/0.15/0.04 en el gel

de síntesis (A= Li, Na, K, Rb ó Cs), aunque en el caso del potasio se estudiaron diferentes concentraciones de potasio (K/Mo= 0.01-0.08). En la Tabla 6.3 se presentan las características de los catalizadores y sus propiedades catalíticas para la DHO de etano y la oxidación parcial de propano.

Tabla 6.3 Características generales de los catalizadores Mo-V-Sb-A (A= Li, Na, K, Rb ó Cs) preparados mediante incorporación de metales alcalinos en el gel de síntesis.

Catalizador ^a	x	DHO de etano		Oxid. propano		Fases cristalinas ^d
		Conv. ^b	S _{C₂H₄} ^c	Conv. ^b	S _{AA} ^c	
Sb-3	0	34	89	51	13	M1 , M2
Sb-Li4	0.04	22	90	35	7	M1 , M2 > Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁
Sb-Na4	0.04	30	94	38	26	M1 , M2 > Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁
Sb-K1	0.01	28	90	43	30	M1 , M2
Sb-K2	0.02	23	92	32	40	M1 , M2
Sb-K4	0.04	29	95	39	54	M1 , M2
Sb-K8	0.08	8	87	7	t	M1 , M2 y Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁
Sb-Rb4	0.04	18	93	18	25	M1 , M2 > MoO ₃
Sb-Cs4	0.04	7	94	11	t	M1 , M2 >> Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁

^a) Catalizadores Mo-V-Sb-A (A= Li, Na, K ó Cs) preparados con una relación molar Mo/V/Sb/A de 1/0.25/0.15/x (x= 0.0 a 0.8) en el gel de síntesis. Se incluye el catalizador de referencia sin dopar (**Sb-3**). ^b) Conversión del alcano (Conv. en %) a temperatura de reacción de 400 °C y un tiempo de contacto, W/F, de 40 ó 400 g_{cat} h (mol_{alcano})⁻¹ para etano o propano, respectivamente; relación molar C₂H₆/O₂/He= 30/20/50 y C₃H₈/O₂/He/H₂O= 4/8/58/30. (t= trazas). ^c) Selectividad a eteno (S_{C₂H₄}) o ácido acrílico (S_{AA}) en %, para una conversión de alcano aprox. del 30 %. ^d) Fases cristalinas mayoritarias detectadas por DRX.

En primer lugar estudiaremos el comportamiento catalítico para la DHO de etano de los catalizadores preparados con diferentes contenidos de potasio en el gel de síntesis (relación molar K/Mo entre 0.00 y 0.08) (Tabla 6.3).

Dado que se observa una influencia importante del contenido de potasio en el gel de síntesis sobre el área superficial del catalizador resultante (que varía desde

14 m² g⁻¹ para el catalizador sin K, hasta 3 m² g⁻¹ para el catalizador preparado con una relación molar K/Mo= 0.08), se compararán las actividades catalíticas específicas (ACE) de estos materiales. Así, en la Figura 6.4 se muestra la variación de actividad catalítica específica (Fig. 6.4, a) y de la selectividad a etileno en condiciones de isoconversión (Fig. 6.4, b), con la relación molar K/Mo en el gel de síntesis empleado para preparar los catalizadores.

La actividad catalítica específica para la deshidrogenación oxidativa de etano aumenta con el contenido de potasio en el gel de síntesis empleado para preparar el catalizador, mostrando un máximo para una relación molar K/Mo de 0.04, a la cual se obtiene también la mayor selectividad a etileno. Un contenido de potasio mayor (para las condiciones de síntesis empleadas) supone un efecto negativo en la actividad catalítica y en la selectividad a etileno, siguiendo la misma tendencia observada para los resultados de oxidación parcial de propano a ácido acrílico (Tabla 6.3).

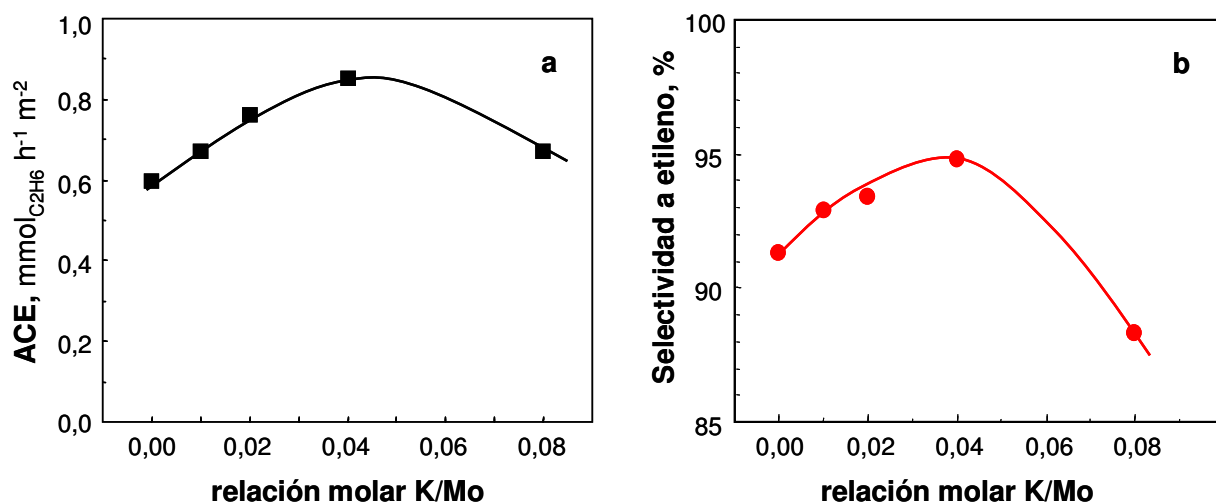


Figura 6.4 Variación de la actividad catalítica específica (ACE, mmol_{C₂H₆} h⁻¹ m⁻²) a un tiempo de contacto, W/F, de 40 g_{cat} h (mol_{C₂H₆})⁻¹ (a), y de la selectividad a etileno (a isoconversión de etano del 30 %) (b), con la relación molar K/Mo empleada en el gel de síntesis de los catalizadores óxidos de MoV-Sb-K. Condiciones de reacción: T^a= 400 °C; relación molar C₂H₆/O₂/He = 30/20/50.

En la Figura 6.5 se presenta la variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano, obtenida durante la DHO de etano a 400 °C sobre los catalizadores óxidos Mo-V-Sb-A (A= Li, Na, K, Rb ó Cs) preparados con una relación molar A/Mo de 0.4 en el gel de síntesis (serie **Sb-A4**). En todos los casos la selectividad inicial a etileno es superior al 95 %. Sin embargo, al aumentar la conversión de etano se observan algunas diferencias de selectividad dependiendo del metal alcalino incorporado. En el caso de los catalizadores con Na, K y Rb se observan selectividades a etileno más altas que las obtenidas con el catalizador sin dopar (**Sb-3**), mientras que la incorporación de Li no modifica las propiedades catalíticas, y la incorporación de Cs tiene un efecto negativo en la formación de etileno. Así, la selectividad a etileno disminuye de acuerdo con: **Sb-K4** > **Sb-Na4** ~ **Sb-Rb4** > **Sb-Li4** ~ **Sb-3** > **Sb-Cs4**. Esta tendencia es similar a la observada para la selectividad a ácido acrílico durante la oxidación de propano sobre los mismos catalizadores.

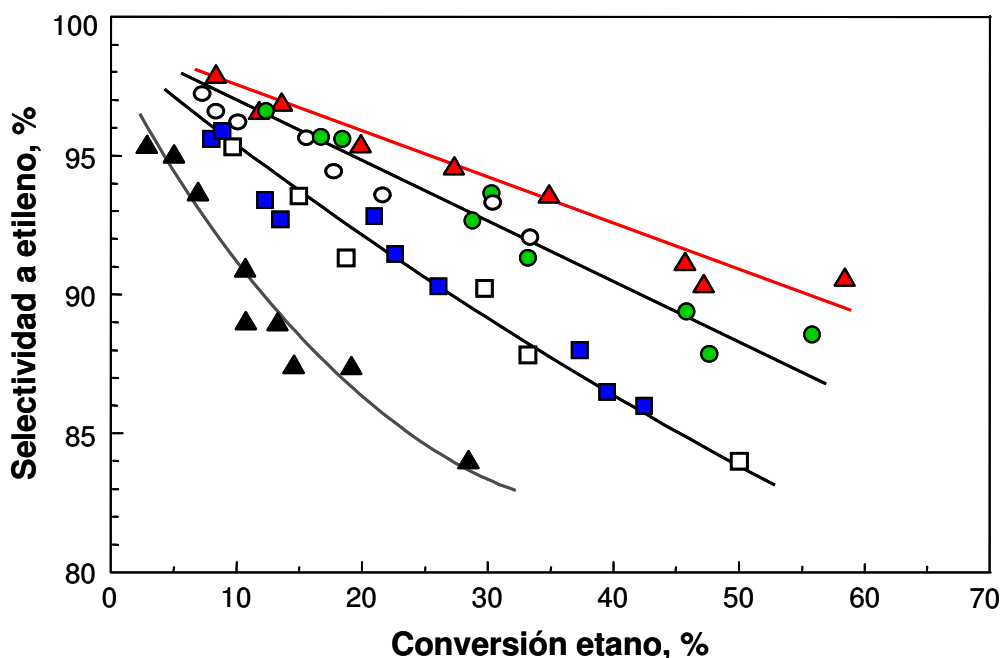


Figura 6.5 Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano, durante la DHO de etano a 400 °C sobre los catalizadores: **Sb-Li4** (■), **Sb-Na4** (●), **Sb-K4** (▲), **Sb-Rb4** (○) y **Sb-Cs4** (▲). Comparativamente se incluyen los resultados del catalizador sin metal alcalino, **Sb-3** (□). Relación molar $C_2H_6/O_2/He = 30/20/50$.

En la Figura 6.6 se muestra la variación de la actividad catalítica específica (ACE) de los catalizadores de la serie Sb-A4, en función del radio iónico del catión de metal alcalino incorporado al catalizador. La ACE fue calculada a partir de los resultados obtenidos durante la DHO de etano a 400 °C y a un tiempo de contacto, W/F, de 40 g_{cat} h (mol_{C₂H₆})⁻¹. También se incluye, comparativamente, el resultado obtenido para el catalizador sin dopar Sb-3.

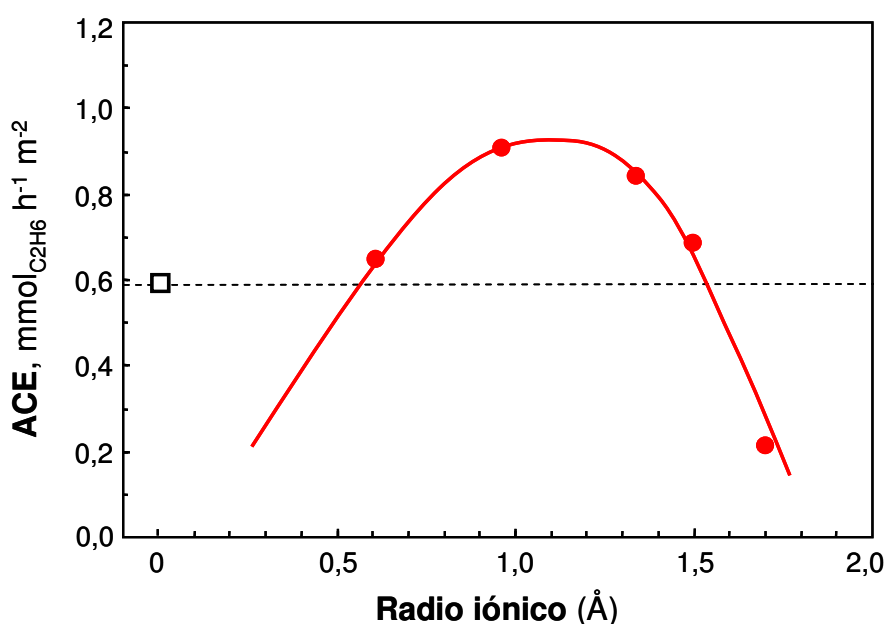


Figura 6.6 Representación de la actividad catalítica específica (ACE, mmol_{C₂H₆} h⁻¹ m⁻²), obtenida en la DHO de etano (a 400 °C y a un tiempo de contacto, W/F, de 40 g_{cat} h (mol_{C₂H₆})⁻¹) con los catalizadores de la serie Sb-A4 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs), frente al radio iónico del metal alcalino incorporado (●): Li, 0,60 Å ; Na, 0,95 Å; K, 1,33 Å; Rb, 1,49 Å; y Cs, 1,69 Å. Comparativamente se incluye el dato del catalizador sin dopar Sb-3 (□). Relación molar C₂H₆/O₂/He = 30/20/50.

En general la actividad catalítica específica es mayor en los catalizadores dopados con metal alcalino, aumentando inicialmente según aumenta el radio iónico del catión alcalino incorporado al catalizador, hasta llegar a un máximo (entre Na⁺ y K⁺) a partir del cual disminuye hasta llegar al catalizador con cesio,

que presenta la menor actividad catalítica específica (inferior incluso que la observada para el catalizador sin dopar **Sb-3**).

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para la oxidación selectiva de propano (Fig. 4.13, a) sobre los mismos catalizadores, se observa una tendencia similar, si bien la actividad observada para la oxidación de propano con el catalizador con rubidio fue ligeramente inferior a la del catalizador sin dopar.

6.1.5 DHO de etano sobre catalizadores Mo-V-Sb con fase M1 pura

En el presente apartado vamos a estudiar el comportamiento catalítico para la deshidrogenación oxidativa de etano de catalizadores Mo-V-Sb, con o sin metal alcalino, modificados mediante un tratamiento post-síntesis con disolución acuosa de agua oxigenada (capítulo 5), y que presentan únicamente la fase M1.

Por una parte, se han estudiado los catalizadores obtenidos a partir del catalizador **Sb-3** (con mezcla de fases M1 y M2) mediante un tratamiento post-síntesis con disolución acuosa de H₂O₂ seguido de 1, 2 ó 3 ciclos de lavado (catalizadores **Sb-3-L1**, **Sb-3-L2** y **Sb-3-L3**, respectivamente), tal y como se describe en el apartado 5.1.

Por otra parte, se han estudiado las propiedades catalíticas para la DHO de etano de los catalizadores de la serie **Sb-A4-L3** (A= Li, Na, K, Rb ó Cs), obtenidos mediante el tratamiento post-síntesis con disolución acuosa de H₂O₂ a partir del correspondiente catalizador de la serie **Sb-A4** (preparado mediante incorporación del correspondiente metal alcalino en el gel de síntesis), tal y como se describe en el apartado 5.2.

En la Tabla 6.4 se presentan las características de los diferentes catalizadores estudiados, así como sus propiedades catalíticas para la DHO de etano y la oxidación parcial de propano, en términos de conversión de alcano y selectividad al producto de oxidación parcial mayoritario (eteno o ácido acrílico).

Tabla 6.4 Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb, con y sin metal alcalino, obtenidos mediante tratamiento post-síntesis con disolución acuosa de H₂O₂.

Catalizador ^a	DHO de etano		Oxid. de propano		Fases cristalinas (DRX) ^d
	Conv. ^b	S _{C₂H₄} ^c	Conv. ^b	S _{AA} ^c	
Sb-3	34	89	51	13	M1 y M2
Sb-3L1	35	88	19	12	M1 > Mo _{0.02} SbO _{3.3}
Sb-3L2	45	92	40	45	M1 >> Mo _{0.02} SbO _{3.3}
Sb-3L3	47	94	57	55	M1
Sb-3L3-iK	38	97	54	68	M1
Sb-Li4-L3	34	94	46	16	M1
Sb-Na4-L3	40	94	48	28	M1
Sb-K4-L3	37	97	41	50	M1
Sb-Rb4-L3	20	92	27	42	M1
Sb-Cs4-L3	9	72	8	2	M1

^{a)} La descripción detallada de las características del catalizador se encuentra en los apartados 3.1 (**Sb-3**), 5.1 (serie **Sb-3Ln**), 5.2 (serie **SbA4-L3**) y 5.3 (**Sb-3L3-iK**). ^{b)} Conversión de alcano (Conv., %) a temperatura de reacción de 380-400 °C y un tiempo de contacto, W/F, de 40 o 400 g_{cat} h (mol_{alcano})⁻¹ para etano o propano, respectivamente. Relación molar C₂H₆/O₂/He= 30/20/50 y C₃H₈/O₂/He/H₂O= 4/8/58/30. ^{c)} Selectividad a eteno (S_{C₂H₄}) o ácido acrílico (S_{AA}) en %, para una conversión de alcano alrededor del 30 %. ^{d)} Fases cristalinas mayoritarias detectadas por DRX.

En la Figura 6.7 se muestra la variación de la conversión de etano con la temperatura de reacción (Fig. 6.7, a) y la variación de la selectividad a eteno con la conversión de etano (Fig. 6.7, b), obtenidas durante la DHO de etano sobre los catalizadores Sb-3L1, Sb-3L2 y Sb-3L3. Comparativamente se incluyen los resultados obtenidos para el catalizador precursor, **Sb-3**.

Tanto la conversión de etano como la selectividad a eteno aumentan a medida que aumenta el número de ciclos de lavado (Fig. 6.7). Esta tendencia es similar a la observada para la oxidación parcial de propano (Tabla 6.4), aunque existen pequeñas diferencias. Así, para la DHO de etano los catalizadores lavados con más de un ciclo presentan una conversión de etano mayor que la del catalizador **Sb-3**,

mientras que para la oxidación de propano los catalizadores Sb-3Ln no superan la conversión de propano del catalizador **Sb-3**.

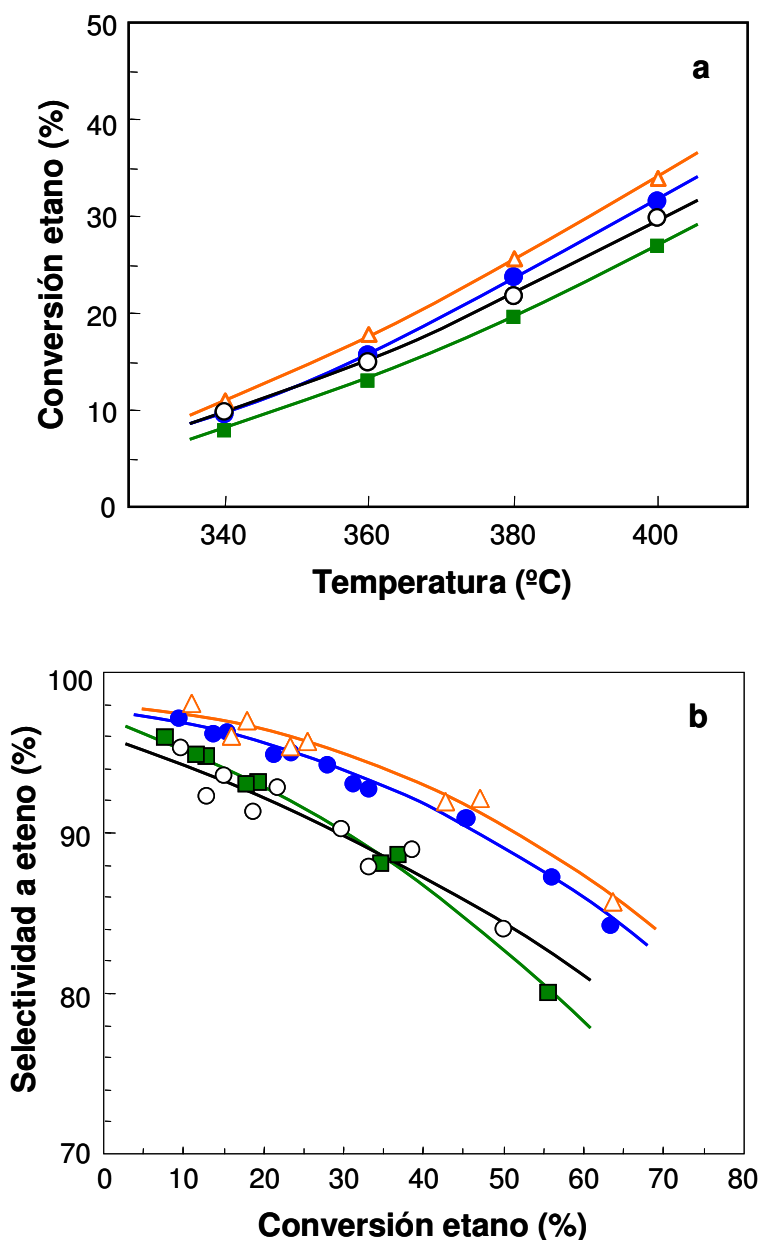


Figura 6.7 a) Variación de la conversión de etano con la temperatura de reacción (a un tiempo de contacto, W/F, de 40 gcat h mol_{C₂H₆}⁻¹), y **b)** Variación de la selectividad a eteno con la conversión de etano a 400 °C; durante la DHO de etano sobre catalizadores MoVSbO: **Sb-3L1** (■), **Sb-3L2** (●), **Sb-3L3** (△); y el catalizador original **Sb-3** (○). Relación molar C₂H₆/O₂/He de 30/10/60.

En cuanto a los catalizadores con metal alcalino de la serie Sb-A4-L3, se observa que, excepto para el catalizador con cesio, todos estos catalizadores presentan una alta selectividad (Figura 6.8). Sin embargo, para altas conversiones de etano se pueden observar diferencias significativas dependiendo del catión alcalino incorporado. Así, los catalizadores Sb-Li4-L3 y Sb-Na4-L3 presentan un comportamiento similar al del catalizador sin promotor (Sb-3L3), mientras que el catalizador Sb-Rb4-L3 es el menos selectivo a etileno a altas conversiones de etano. El catalizador Sb-K4-L3 presenta la mayor selectividad a etileno para todo el rango de conversiones de etano estudiado, alcanzando valores próximos a los obtenidos para catalizadores MoVTeNbO.

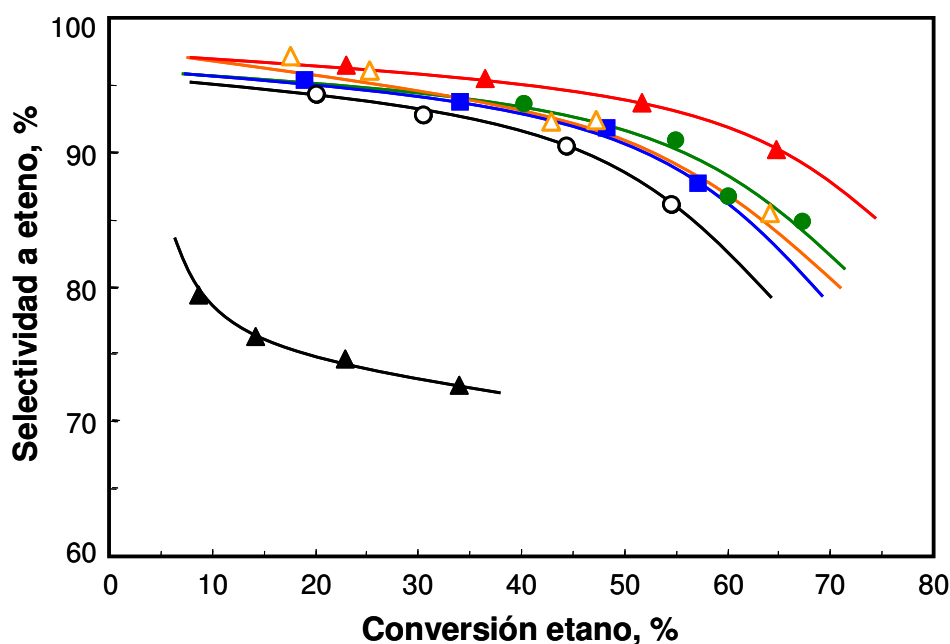


Figura 6.8 Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano, durante la DHO de etano a 400 °C sobre los catalizadores: Sb-3L3 (Δ), Sb-Li4-L3 (■), Sb-Na4-L3 (●), Sb-K4-L3 (▲), Sb-Rb4-L3 (○) y Sb-Cs4-L3 (▲).

Excepto en el caso del cesio, la selectividad a etileno de estos materiales obtenidos mediante tratamiento post-síntesis con agua oxigenada (Sb-3L3 y serie

Sb-A4-L3) es mayor a la obtenida con los catalizadores de partida correspondientes (Sb-3 y serie Sb-A4), en condiciones de isoconversión de etano (Fig. 6.9). Por tanto, se puede concluir que el tratamiento post-síntesis en catalizadores MoVSb, obtenidos con o sin metal alcalino en el gel de síntesis, mejora las propiedades catalíticas para la DHO de etano a eteno.

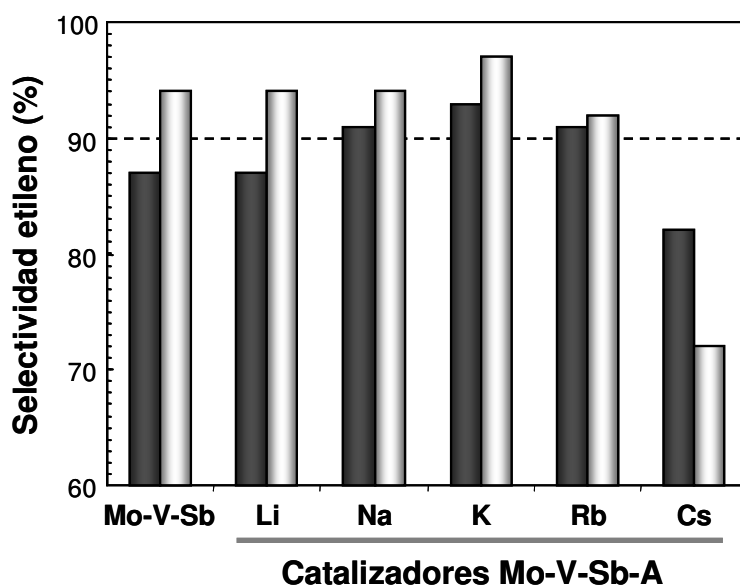


Figura 6.9 Selectividad a etileno (a isoconversión de etano del 40 %) durante la DHO de etano sobre los catalizadores de origen Sb-3 y Sb-A4 (negro), y los catalizadores Sb-3L3 y Sb-A4-L3 (blanco) obtenidos mediante tratamiento post-síntesis de los anteriores. (A= Li, Na, K, Rb ó Cs). Condiciones de reacción: $T^a = 400$ °C; relación molar $C_2H_6/O_2/He = 30/20/50$.

6.1.6 Discusión

De acuerdo con los resultados obtenidos para los diferentes catalizadores estudiados, la tendencia observada en la evolución de la conversión y selectividad para la deshidrogenación oxidativa de etano con la incorporación de metales alcalinos o por el tratamiento post-síntesis en catalizadores Mo-V-Sb-O es similar a la observada para la oxidación parcial de propano. En efecto los resultados de la Figura 6.10 muestran un paralelismo entre la selectividad a eteno y la selectividad a

ácido acrílico, para un nivel de conversión de alcano del 30%, obtenidas con los catalizadores presentados en esta memoria. Esto ocurre aún cuando los productos finales sean diferentes: etileno a partir de etano, y propileno y ácido acrílico a partir de propano. Sin embargo, el nivel de conversión de alcano elegido corresponde al rango de conversión de propano al que generalmente se observa la máxima selectividad a ácido acrílico.

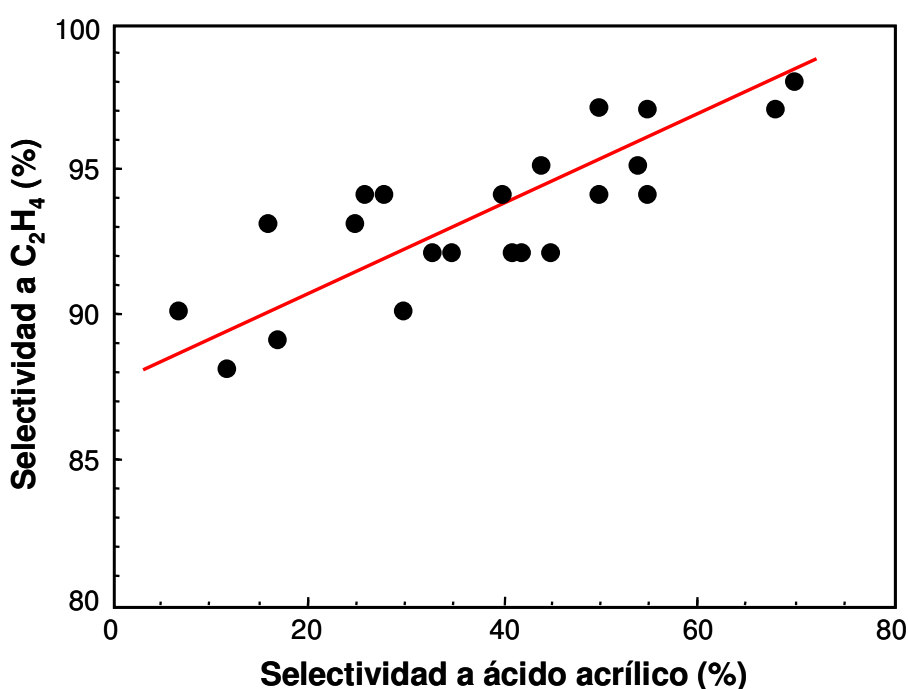


Figura 6.10 Representación de la selectividad a eteno (para DHO de etano) frente a la selectividad a ácido acrílico (para oxidación parcial de propano), de los catalizadores estudiados en DHO de etano y selectivos a ácido acrílico. Ambas selectividades obtenidas para una conversión de alcano alrededor del 30 %.

Estos resultados sugieren que la etapa de activación oxidativa del alcano debe ser la misma para ambas reacciones. Además la fase activa, y los centros activos involucrados en la activación del alcano, son los mismos para ambas reacciones. Sin embargo, el hecho de que se obtengan diferentes productos de reacción se debe a la diferente reactividad de la olefina obtenida, y a la modificación de la

funcionalidad del catalizador durante la oxidación parcial de propano por la segunda etapa de reacción, la oxidación de propileno a ácido acrílico.

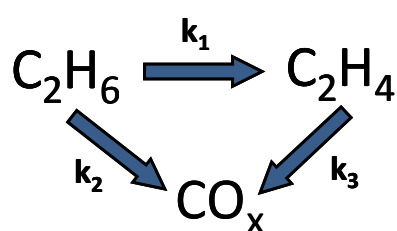
Así, el propileno tiene tres hidrógenos alílicos (de alta reactividad) y tres hidrógenos vinílicos, mientras que el etileno presenta sólo cuatro hidrógenos vinílicos. Por tanto, en el primer caso tenemos una molécula intermedia muy reactiva (que puede dar lugar a diferentes productos oxigenados en las condiciones de reacción empleadas) mientras que, en el segundo caso, tenemos una molécula con baja reactividad.

El hecho de que se obtenga ácido acrílico durante la oxidación de propano, indica que debemos tener un segundo tipo de centros activos (probablemente diferentes a los necesarios para activar propano), capaces de transformar selectivamente el propileno a ácido acrílico. En efecto, se ha propuesto que en presencia de centros activos y selectivos para la activación de los hidrógenos alílicos (como son los centros Te^{IV} o Sb^{III}) y centros capaces de incorporar oxígeno al hidrocarburo (como son los centros $\text{O}=\text{Mo}^{6+}=\text{O}$), es posible un ataque selectivo a la olefina para dar lugar a productos de oxidación parcial [166]. En este caso, y teniendo en cuenta el esquema de reacción propuesto para este proceso (Esquema 1.6), el óptimo de selectividad se alcanzará a conversiones de propano intermedias.

Señalar que la suma de las selectividades iniciales a productos de oxidación parcial (propeno y ácido acrílico) a bajas conversiones de propano es del 90% en catalizadores muy efectivos, aunque estos valores disminuyen a medida que aumenta la conversión de propano, como consecuencia de la descomposición parcial de ácido acrílico. En este sentido, un trabajo reciente de Lintz y Muller [137,154] propone que existe un límite aparente para el máximo rendimiento posible a ácido acrílico, dado que éste se puede considerar como un producto secundario e inestable. Por tanto, sólo si somos capaces de mejorar las propiedades catalíticas para favorecer una rápida y selectiva oxidación de propileno a ácido acrílico, pero también reducir la degradación de ácido acrílico, será posible mejorar la aplicabilidad del proceso.

En el caso de etano, el proceso es más simple (sólo se necesita una etapa de reacción), pero además, el producto obtenido es mucho más estable. La variación de la selectividad a etileno es muy similar entre los catalizadores modificados más efectivos (Fig. 6.3 y 6.8), a diferencia de lo que ocurre en la oxidación parcial de propano sobre los mismos catalizadores, donde la selectividad a ácido acrílico sigue claramente la tendencia descrita (Tabla 6.2 y 6.4).

En este sentido, es importante diferenciar los esquemas de reacción de ambas reacciones. Así, si consideramos los productos de reacción para la DHO de etano que se han obtenido (eteno, CO y CO₂) y la variación la selectividad a eteno con la conversión de etano, llegamos a la conclusión de que el esquema de reacción puede explicarse de acuerdo con:



Donde el etileno es un producto primario inestable y en el que la selectividad inicial (a baja conversión) estará relacionada con la relación k_1/k_2 , mientras que la selectividad a eteno a altas conversiones de etano (y, por tanto, la mayor o menor degradación de etileno) dependerá de la relación k_1/k_3 .

Cuando se compara la variación de la selectividad a eteno con la conversión de etano para el catalizador original (**Sb-3**) con la obtenida para los catalizadores modificados (bien por la incorporación de metales alcalinos por impregnación, o en el gel de síntesis y/o por el tratamiento post-síntesis, Fig. 6.3, 6.5, 6.7 y 6.8) se observa que las diferencias más importantes se encuentran en los resultados obtenidos a altas conversiones de etano. Dicho en otras palabras, el factor clave de los catalizadores más efectivos está relacionado con la menor degradación de etileno a altas conversiones de etano. Es importante señalar que, en el caso de los

catalizadores **Sb-i-K600**, **Sb-K4-L3** y **Sb-3L3-iK**, se alcanzan valores de selectividad muy próximos a los obtenidos para los catalizadores MoVTeNbO [32, 33], que son hasta el momento los catalizadores más eficientes para este proceso.

6.2 Oxidación selectiva de *n*-butano.

6.2.1 Consideraciones generales

La oxidación en fase gas de *n*-butano a anhídrido maleico con oxígeno molecular es actualmente un proceso comercial que emplea catalizadores basados en pirofosfato de vanadilo, $(VO)_2P_2O_7$ que se conocen por el nombre de VPO [322]. Durante los últimos 30 años, se han descrito un gran número de modificaciones del catalizador, estudiando además las condiciones de reacción, influencia de promotores, nuevas fases cristalinas, estructura, etc [311,323-326].

Aunque existe todavía un amplio margen de mejora, ya que los mejores rendimientos a anhídrido maleico a escala industrial están actualmente en torno al 60 %, por el momento no existen sistemas catalíticos alternativos con los que se obtengan comportamientos comparables a los obtenidos con catalizadores VPO para esta reacción.

En este apartado se estudiarán comparativamente las propiedades catalíticas de óxidos mixtos de Mo-V-Nb y Mo-V-X-(Nb) (X= Te ó Sb), para la oxidación selectiva de *n*-butano, comparando estos resultados con los obtenidos para un catalizador VPO. Con fines comparativos se estudiará también la oxidación de 1-buteno, intermedio de reacción en la oxidación de *n*-butano, así como la adsorción/desorción de 1-buteno sobre los catalizadores más efectivos, mediante espectroscopía IR.. En base a todos los resultados obtenidos se discutirá el esquema y el mecanismo de reacción para la oxidación de *n*-butano sobre los distintos catalizadores.

Como catalizadores representativos de óxidos mixtos de Mo-V-Te, Mo-V-Sb, Mo-V-Te-Nb y Mo-V-Sb-Nb se han empleado catalizadores descritos

anteriormente en esta memoria: **Te-1**, **Sb-3**, **Te-Nb3** y **Sb-Nb4**, respectivamente. Además, se preparó un catalizador óxido de Mo-V-Nb a partir de una mezcla de las disoluciones acuosas de heptamolibdato amónico, metavanadato amónico y oxalato amónico de niobio, siguiendo el método de co-precipitación (apdo. 2.1.1.2) y activando el sólido resultante a 600 °C/N₂ (apdo. 2.1.3.2).

Por otro lado, también se preparó un catalizador VPO, según el método descrito en el apartado 2.1.2, que fue activado en condiciones de reacción (ver apdo. 2.1.3.3).

6.2.2 Caracterización de catalizadores

En la Tabla 6.5 se presentan las características de los diferentes catalizadores empleados en este estudio, así como sus propiedades catalíticas para la oxidación parcial de propano, en términos de conversión de propano y selectividad a AA.

Tabla 6.5 Características de los catalizadores sintetizados para el estudio de la reacción de oxidación de *n*-butano.

Catal.	Composición ^a	S _{BET} m ² g ⁻¹	Fases cristalinas (DRX) ^c	Oxid. C ₃ H ₈ ^b	
				Conv.	S _{AA}
Nb-1	Mo ₁ V _{0.23} Nb _{0.14} O _x	6.4	M ₅ O ₁₄ , Mo _{0.67} V _{0.33} O ₂	10	0
Sb-3	Mo ₁ V _{0.25} Sb _{0.16} O _x	14.0	M1 y M2	23	16
Te-1	Mo ₁ V _{0.30} Te _{0.23} O _x	15.0	M1 , M2 , Mo ₄ V ₆ O ₂₅	26	40
Sb-Nb4	Mo ₁ V _{0.26} Sb _{0.13} Nb _{0.06} O _x	18.0	M1 , M2 , M ₅ O ₁₄ , MoO ₃	11	38
Te-Nb3	Mo ₁ V _{0.23} Te _{0.23} Nb _{0.15} O _x	5.4	M1	8	70
VPO-a	VP _{1.1} O _x	12.2	(VO ₂)P ₂ O ₇	5	1

^a) Composición elemental determinada por espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES). ^b) Conversión de propano (Conv. en %) a un tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{cat} h mol_{C₃H₈}⁻¹; y selectividad a ácido acrílico (S_{AA} en %) para una conversión de propano del 30%; ambas obtenidas durante la oxidación de propano a 380 °C empleando una relación molar C₃H₈/O₂/He/H₂O de 4/8/58/30. ^c) Fases cristalinas detectadas por DRX. (M₅O₁₄= Mo_{5-x}(V/Nb)_xO₁₄).

Todos ellos presentan áreas superficiales bajas, por debajo de los $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Los DRX de los catalizadores **Te-1**, **Sb-3**, **Te-Nb3** y **Sb-Nb4** se pueden ver en las Figuras 3.1, 3.4, 3.8 y 3.9, respectivamente. En todos estos catalizadores basados en óxidos de Mo-V se observa la presencia mayoritaria de la fase M1.

En la Figura 6.11 se muestran los difractogramas de rayos-X (DRX) de los catalizadores **Nb-1** y **VPO-a**. El DRX del catalizador **Nb-1**, se caracteriza por la presencia de $(\text{Mo}_{0.93}\text{V}_{0.07})_5\text{O}_{14}$ [JCPDS: 31-1437] y/o $(\text{Mo}_{0.91}\text{Nb}_{0.09})_5\text{O}_{14}$ [JCPDS: 27-1310], además de una pequeña presencia de la fase $\text{Mo}_{0.67}\text{V}_{0.33}\text{O}_2$ [JCPDS: 30-0849]. Por otro lado, el DRX del catalizador **VPO-a** (Fig. 6.11, **b**) presenta las reflexiones características de una estructura $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ [JCPDS: 41-698], y es muy similar a otros catalizadores VPO anteriormente descritos [311,323-326].

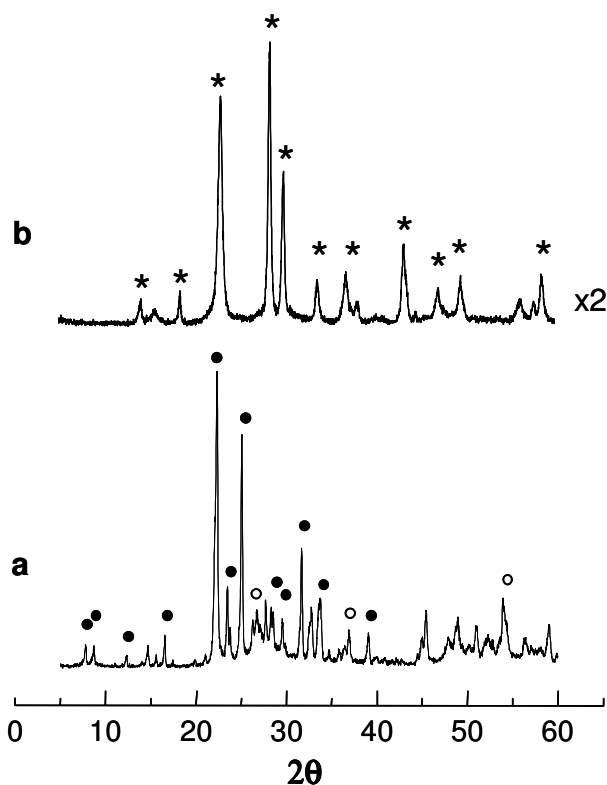


Figura 6.11 DRX de un catalizador MoVNbO (**Nb-1**, activado a $600 \text{ }^\circ\text{C}/\text{N}_2$) (**a**) y de un catalizador basado en pirofosfato de vanadilo (**VPO-a**, activado en condiciones de reacción) (**b**). Símbolos: (●) $\text{Mo}_{5-x}(\text{V/Nb})_x\text{O}_{14}$, (○) $\text{Mo}_{0.67}\text{V}_{0.33}\text{O}_2$, (*) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

6.2.3 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de *n*-Butano

En la Tabla 6.6 se comparan los resultados catalíticos obtenidos para la oxidación de *n*-butano sobre bronces de MoV y sobre el catalizador **VPO-a**. Los principales productos de reacción fueron anhídrido maleico, CO y CO₂. También se detectaron, en menor proporción, ácido acrílico, ácido acético, trans- y cis-2-buteno y butadieno, mientras que ácido metoxiacético, anhídrido ftálico y acetona se observaron en muy poca cantidad.

Tabla 6.6 Resultados catalíticos obtenidos de la Oxidación de *n*-butano sobre los catalizadores estudiados.

Catal.	GHSV (h ⁻¹)	Conv. (%)	Selectividad (%) ^b						STY _{AM} ^c
			AM	AA	HAc	C ₄ ⁼	CO ₂	CO	
Nb-1	4350	45.5	0	0	0	1.0	58.8	40.2	0
Sb-3	4350	37.8	7.4	0	0.4	1.6	48.4	41.6	4.7
Te-1	4350	54.4	25.6	0.2	0.2	0.8	32.5	40.6	24.9
Sb-Nb4	4350	56.5	24.7	0.3	0.2	1.0	33.4	40.1	25.0
Te-Nb3	4350	56.2	35.9	1.2	0	0.7	29.2	32.6	36.4
VPO-a	1200	58.7	66.2	0	0	0	15.3	18.6	19.5

^{a)} Condiciones de reacción: 1.5% *n*-C₄H₁₀/aire, T^a= 400°C; ^{b)} Selectividad a los principales productos de reacción: Anhídrido Maleico (AM); Ácido Acrílico (AA); Ácido Acético (HAc); olefinas C₄ y di-olefinas (C₄⁼). Trazas de otros productos de reacción fueron detectadas por espectrometría de masas: anhídrido ftálico, ácido metoxiacético, acetona; ^{c)} Velocidad de formación de anhídrido maleico por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo, STY_{AM}, en g_{AM} h⁻¹ kg_{cat}⁻¹.

Excepto el catalizador **Nb-1** (óxido de MoVNb), todos los catalizadores aquí estudiados fueron activos y relativamente selectivos en la formación de anhídrido maleico a partir de *n*-butano. En la Figura 6.12 se representa la variación de la selectividad a anhídrido maleico con la conversión de *n*-butano obtenida para estos catalizadores. Se observa que la selectividad a anhídrido maleico es prácticamente constante en el rango de conversiones aquí estudiado (hasta un 60 %

aproximadamente), lo que sugiere que el anhídrido maleico que se forma es relativamente estable en condiciones de reacción. Además, los resultados que se muestran en la Figura 6.12, indican que la actividad catalítica y, especialmente, la selectividad a anhídrido maleico dependen fuertemente de la composición del catalizador, de modo que esta última decrece en el orden siguiente: MoVTeNb (36 %) > MoVTe (26 %) > MoVSbNb (25 %) > MoVSb (7 %) > MoVNb (0 %).

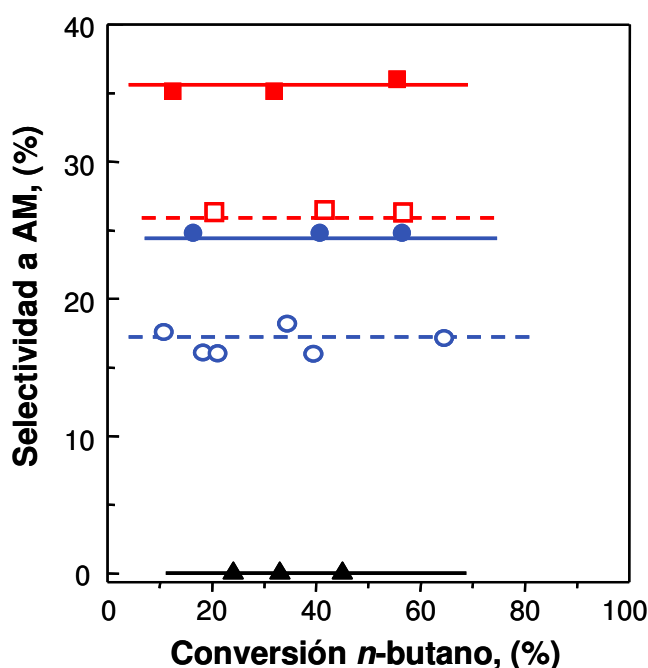


Figura 6.12 Selectividad a anhídrido maleico (AM) con la conversión de *n*-butano, obtenida durante la oxidación de *n*-butano a 380 °C sobre los catalizadores de óxidos mixtos con Mo-V: Nb-1 (▲), Sb-3 (○), Te-1 (□), Sb-Nb4 (●), Te-Nb3 (■). Condiciones de reacción: 380 °C; relación molar *n*-C₄H₁₀/O₂/He= 1.5/8.5/80.

Por otro lado, los resultados catalíticos obtenidos sobre el catalizador VPO activado (VPO-a), son similares a los publicados por otros autores, donde se indican valores de selectividad a anhídrido maleico del 60-80 % [36,102,104,229,311,323-326]. El catalizador VPO-a es el más selectivo a anhídrido maleico y presenta un menor número de subproductos que cualquiera de los catalizadores estudiados conteniendo óxidos mixtos de MoV. De hecho, para la

reacción con **VPO-a** sólo se detectaron, por cromatografía de gases, óxidos de carbono como subproductos (aunque por espectrometría de masas se detectaron cantidades muy pequeñas de ácido acético y anhídrido ftálico). Sin embargo, debemos señalar que este catalizador **VPO-a** presenta una actividad catalítica significativamente menor a las observadas para los bronceos de MoV. Por tanto, debido a la gran diferencia de reactividad, la velocidad de formación del anhídrido maleico por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo, STY_{AM} , obtenida sobre el catalizador MoVTeNbO fue aproximadamente dos veces superior a la obtenida sobre el catalizador **VPO-a** (Tabla 6.6).

En la Tabla 6.7 se presentan los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador de Mo-V-Te-Nb durante la oxidación de *n*-butano usando diferentes relaciones de *n*-butano/O₂.

Tabla 6.7 Oxidación de *n*-butano sobre el catalizador Te-Nb3 a diferentes composiciones de alimento para determinar su influencia.

Alimentación	T ^a (°C)	Conv. (%)		Selectividad (%) ^d					STY ^e
		C ₄ H ₁₀	O ₂	AM	AA	C ₄ ⁼	CO ₂	CO	
1.5/18.5/80 ^b	380	32.7	13.5	35.3	0.6	1.5	29.5	32.5	20.9
	400	56.2	22.4	35.9	1.2	0.7	29.2	32.6	36.4
4/8/88 ^b	380	22.8	48.0	42.6	7.5	4.9	21.8	22.0	46.8
	400	43.1	89.7	42.9	10.3	2.3	21.0	22.5	89.0
8/4/88 ^c	380	3.1	21.7	38.0	0.5	28.8	17.2	15.3	44.4
	400	10.7	81.2	46.6	1.8	18.3	15.9	16.6	188.0

^{a)} El caudal total en todos los experimentos fue 50 ml/min. ^{b)} velocidad espacial (GHSV) de 4350 h⁻¹; ^{c)} GHSV de 17400 h⁻¹; ^{d)} Selectividad a los principales productos de reacción detectados por cromatografía de gases: Anhídrido Maleico (AM); Ácido Acrílico (AA); (AcOH); Olefinas C₄ y di-olefinas (C₄⁼); selectividad a Ácido Acético < 0,5. Trazas de otros productos de reacción fueron detectados por espectrometría de masas: anhídrido ftálico, ácido metoxiacético, acetona. ^{e)} Velocidad de formación de anhídrido maleico por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo, STY_{AM} , en g_{AM} h⁻¹ kg_{cat}⁻¹.

Hay que señalar que, para evitar el consumo total del oxígeno molecular, se empleó una velocidad espacial de 17400 h^{-1} para alimentaciones pobres en O_2 (relación molar *n*-butano/ O_2 /He de 8/4/88), mientras que para alimentaciones ricas en O_2 (relaciones molares *n*-butano/ O_2 /He de 1.5/18.5/80 ó 4/8/88), se usó una velocidad espacial menor (4350 h^{-1}). Estos resultados demuestran que las condiciones de reacción influyen sobre la selectividad de los principales productos de reacción. Así, cuanto mayor es la relación *n*-butano/ O_2 , mayor es la selectividad a anhídrido maleico y su velocidad de formación por unidad de masa y de tiempo (STY_{AM}). Sin embargo, las selectividades observadas con estos materiales fueron inferiores a las obtenidas con el catalizador VPO. Por último, señalar que en el caso de los bronce MoV se observan selectividades a olefinas C_4 relativamente altas cuando se trabaja en condiciones de bajo contenido de oxígeno, mientras que estas no se observan para el caso del catalizador VPO. Esto sugiere que en el caso de bronce MoV son más activos para la oxidación de *n*-butano y menos activos para la oxidación de butenos que el catalizador de VPO.

6.2.4 Resultados catalíticos para la Oxidación Selectiva de 1-Buteno

La oxidación de 1-buteno se ha estudiado sólo con los catalizadores más representativos: **Te-Nb3** (el catalizador más eficiente de los bronce aquí estudiados para oxidación de *n*-butano); **Sb-3** (catalizador poco selectivo en oxidación parcial de *n*-butano, pero activo en la ruptura oxidativa de olefinas C_3) [36,102,311,323-326]; y el catalizador **VPO-a**.

En las Figuras 6.13 y 6.14 se exponen los resultados catalíticos obtenidos para estos catalizadores durante la oxidación de 1-buteno. Es importante indicar que para obtener conversiones similares de 1-buteno, se emplearon velocidades espaciales de 21750 h^{-1} (para los catalizadores óxidos de MoVSb y MoVTeNb) y de 7250 h^{-1} (para **VPO-a**), ya que éste último resultó ser tres veces menos activo que los bronce de MoVSb y MoVTeNb.

Para los tres catalizadores los principales productos de reacción fueron anhídrido maleico, 2-butenos, butadieno y óxidos de carbono, además del ácido acrílico (sólo para el MoVTeNb), del ácido acético (sólo para MoVSb y VPO-a), y del furano (sólo para el VPO-a). Este hecho se debe, probablemente, a la diferente adsorción de los butenos sobre la superficie del catalizador [197].

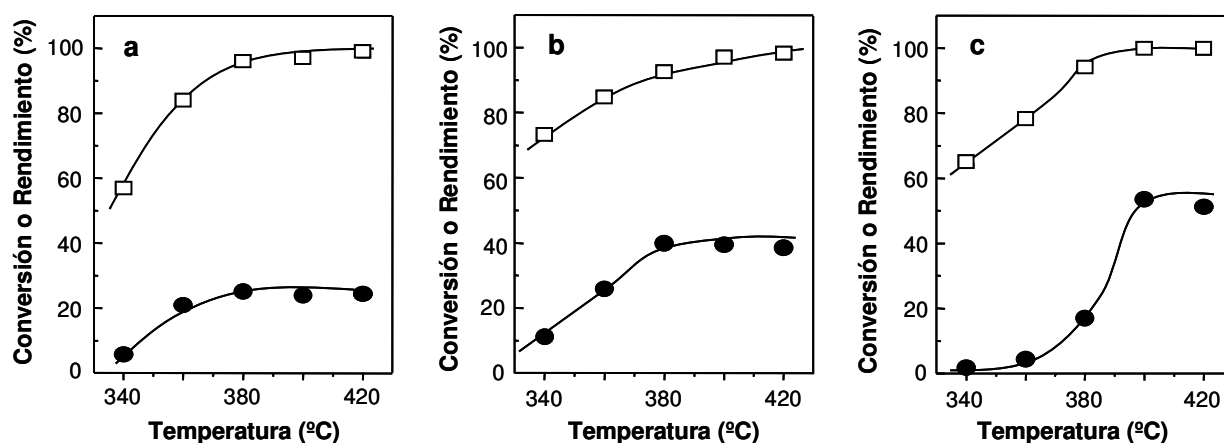


Figura 6.13 Variación de la conversión de 1-buteno (□) y del rendimiento a anhídrido maleico (●) con la temperatura de reacción, obtenido durante la oxidación de 1-buteno sobre los catalizadores: a) Sb-3, b) Te-Nb3, y c) VPO-a. Condiciones de reacción: 1.5 % de hidrocarburo en aire, GHSV= 21750 h⁻¹ (GHSV= 7250 h⁻¹ para el catalizador VPO-a).

En la Figura 6.13 se muestra como, a conversiones de 1-buteno similares, con el catalizador MoVTeNb se puede alcanzar un rendimiento máximo a anhídrido maleico del 40 % (Fig. 6.13, b), mientras que para los catalizadores MoVSb y VPO-a se alcanzan rendimientos del 20 y 50 %, respectivamente (Fig. 6.13, a y c, respectivamente).

En la Figura 6.14 se representa la variación de la selectividad a los principales productos de oxidación parcial con la temperatura de reacción durante la oxidación de 1-buteno sobre cada uno de los tres catalizadores. Para todos los catalizadores la selectividad a anhídrido maleico (Fig. 6.14, a) aumentó con la temperatura de reacción, consiguiendo valores máximos de aproximadamente un 25 (MoVSb), 40 (MoVTeNb), y 50 % (VPO-a). Por tanto, y puesto que los resultados de la Figura

6.14 (a) se obtuvieron a conversiones de 1-buteno similares, se puede concluir que a bajas temperaturas de reacción se obtiene anhídrido maleico más fácilmente sobre el catalizador MoVTeNb, mientras que a temperaturas de reacción altas éste se obtuvo más selectivamente sobre el catalizador **VPO-a**.

La selectividad inicial a 2-butenos (formados por isomerización de 1-buteno) fue alta, disminuyendo rápidamente con la temperatura de reacción, indicando que éste es un producto de reacción primario e inestable (Fig. 6.14, b).

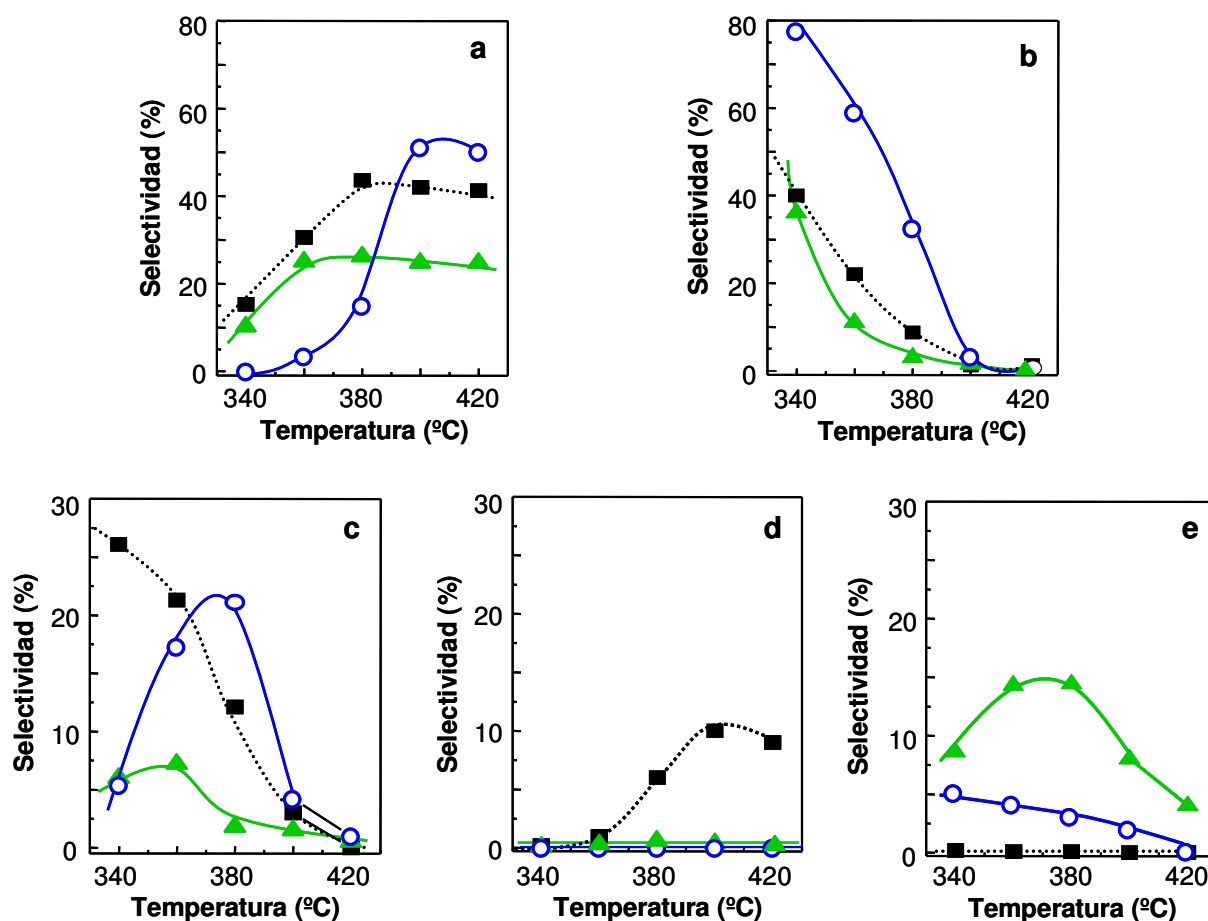


Figura 6.14 Variación de la selectividad a los principales productos de oxidación parcial, con la temperatura de reacción, obtenidos durante la oxidación de 1-buteno sobre los catalizadores **Sb-3** (\blacktriangle), **Te-Nb3** (\blacksquare), y **VPO-a** (\circ): anhídrido maleico (a), 2-buteno (b), butadieno (c), ácido acrílico (d) o ácido acético (e). Condiciones de reacción como en la Figura 6.13.

Por otro lado, la selectividad a butadieno alcanzó un máximo a 340 °C para el catalizador **Te-Nb3**, a 360 °C para el **Sb-3**, y a 380 °C para el **VPO-a** (Fig. 6.14, c), sugiriendo que el butadieno es un producto de reacción secundario e inestable.

Dado que el estudio se llevó a cabo a un mismo nivel de conversión de hidrocarburo, la diferente temperatura observada en cada caso para el máximo de la selectividad a butadieno se puede explicar por la diferente actividad catalítica intrínseca en la oxidación de 1-buteno de cada catalizador.

De acuerdo con estos resultados, es muy probable que tanto el 1-buteno como los 2-butenos (cis- y trans-2-butenos) reaccionen inicialmente para dar butadieno, el cual se transforma posteriormente en anhídrido maleico [324].

Además, también se observan importantes diferencias en la formación de productos minoritarios durante la oxidación de 1-buteno sobre estos catalizadores. Por ejemplo, con el material de MoVTeNb (catalizador **Te-Nb3**) se observa la formación de ácido acrílico (con una selectividad máxima en torno al 10 %), mientras que sobre el mismo catalizador sólo se detectaron trazas de ácido acético. Sin embargo, con el catalizador de MoVSb (catalizador **Sb-3**) se observó ácido acético (con una selectividad máxima alrededor del 15 %), pero no ácido acrílico.

Por otro lado, para el catalizador **VPO-a** se observó furano (no observado para los catalizadores de MoVTeNb ó MoVSb) y ácido acético, pero sus selectividades no excedieron del 5 %.

Aunque se discutirá más adelante la formación de todos estos compuestos en detalle, se debe señalar que parece evidente la existencia de reacciones paralelas y consecutivas durante la oxidación de 1-buteno sobre estos catalizadores, que dependen de la naturaleza de los centros activos.

6.2.5 Estudio mediante FTIR de 1-buteno adsorbido

Estudios previos de la adsorción de propeno sobre catalizadores MoVTe(Sb)NbO han sido determinantes para conocer la naturaleza de las especies adsorbidas y, por tanto, poder explicar el mecanismo de reacción para la oxidación parcial de propano sobre estos materiales [311,323-326]. Por tanto, y dado que el 1-buteno es un intermedio de reacción durante la oxidación de *n*-butano a anhídrido maleico sobre los catalizadores tipo VPO [197], parece de interés realizar un estudio de comparativo de la adsorción de 1-buteno sobre los catalizadores más representativos (**Te-Nb3**, **Sb-3** y **VPO-a**), con el fin de obtener información complementaria sobre el mecanismo de transformación de *n*-butano sobre estos materiales. Para estudiar la evolución de las especies adsorbidas se ha empleado espectroscopía infrarroja y los espectros obtenidos para cada catalizador se muestran en las Figuras 6.15, 6.16 y 6.17, respectivamente.

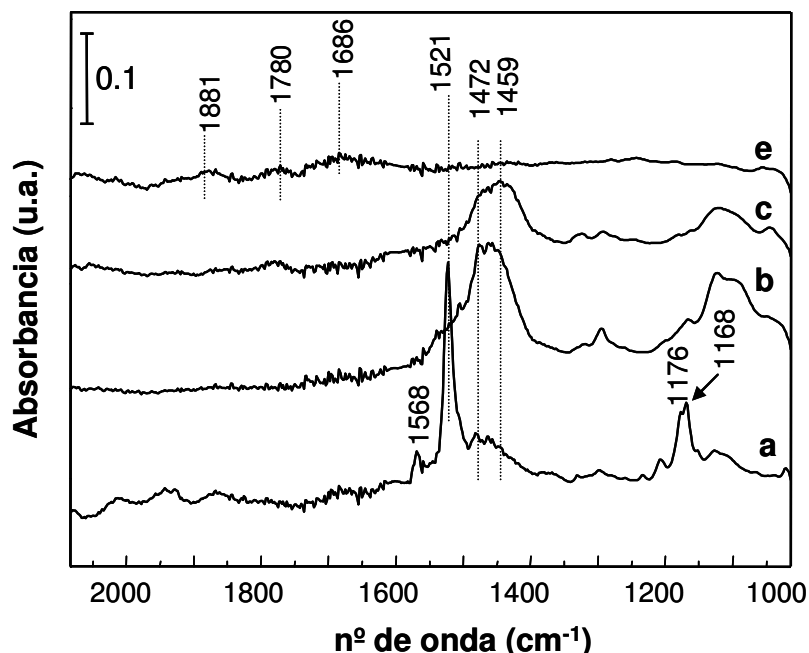


Figura 6.15 FTIR de los experimentos de adsorción/desorción de 1-buteno sobre el catalizador **Te-Nb3**, a las temperaturas de desorción: 100 (a), 200 (b), y 350 °C (c); y después de introducir oxígeno a 350 °C durante 10 min. (e).

En el caso del espectro IR tras la desorción a 100 °C de 1-buteno adsorbido sobre el catalizador **Te-Nb3** (Fig. 6.15, a) se observan bandas estrechas y relativamente intensas a 1521, 1176 y 1168 cm^{-1} , las cuales han sido también observadas en otros trabajos para el espectro IR de propeno adsorbido sobre este tipo de catalizador [197], y atribuidas a la formación de compuestos tipo enolato. Junto con éstas, otras bandas menos intensas aparecen a 1568 (asociada a butadieno [327]), 1472 y 1459 cm^{-1} . Las dos últimas bandas junto con el hombro en torno a 1530 cm^{-1} podrían estar asociadas a especies furano [327]. Estas dos bandas y el hombro aumentaron al aumentar la temperatura (150-350 °C) (Fig. 6.15), mientras que la intensidad de las bandas IR asociadas con las especies tipo enolato y butadieno disminuyeron, sugiriendo que estos compuestos deben ser especies intermedias en la formación de los correspondientes productos de reacción. Por otro lado, compuestos tipo acrilato, identificados por la banda a 1294 cm^{-1} [197], se pueden ver especialmente a 200 °C, aunque también se observa la banda con muy poca intensidad en los espectros a 100 y 350 °C.

La incorporación de oxígeno a 350 °C dirige a una completa desaparición de las bandas asociadas con especies furano y enolato, y a la aparición de nuevas bandas de IR, anchas y menos intensas en torno a 1881, 1780 y 1686 cm^{-1} , asociadas las dos primeras con la presencia de anhídrido maleico, y la última a especies carbonilo (C=O) [197].

Así, de acuerdo con estos resultados, especies enolato y butadieno son las primeras especies obtenidas durante la oxidación 1-buteno sobre el catalizador **Te-Nb3**; transformándose éstas en compuestos carboxílicos, especies tipo acrilato y anhídrido maleico cuando se incrementa la temperatura de desorción hasta 350 °C.

En la Figura 6.16 se muestran los espectros de IR obtenidos para la adsorción/desorción de 1-buteno sobre el catalizador **Sb-3**. A una temperatura de desorción de 100 °C se observan bandas intensas y bien definidas a 1523, 1175 y 1168 cm^{-1} asociadas a compuestos tipo enólico, junto con otra banda intensa a 1567

cm^{-1} asociada a butadieno. Estos resultados son similares a los observados sobre la muestra **Te-Nb3**, sin embargo, sobre el catalizador **Sb-3** no se observan las bandas a 1472 y 1459 cm^{-1} asociadas a especies tipo furano que sí aparecen en el espectro correspondiente del catalizador **Te-Nb3**.

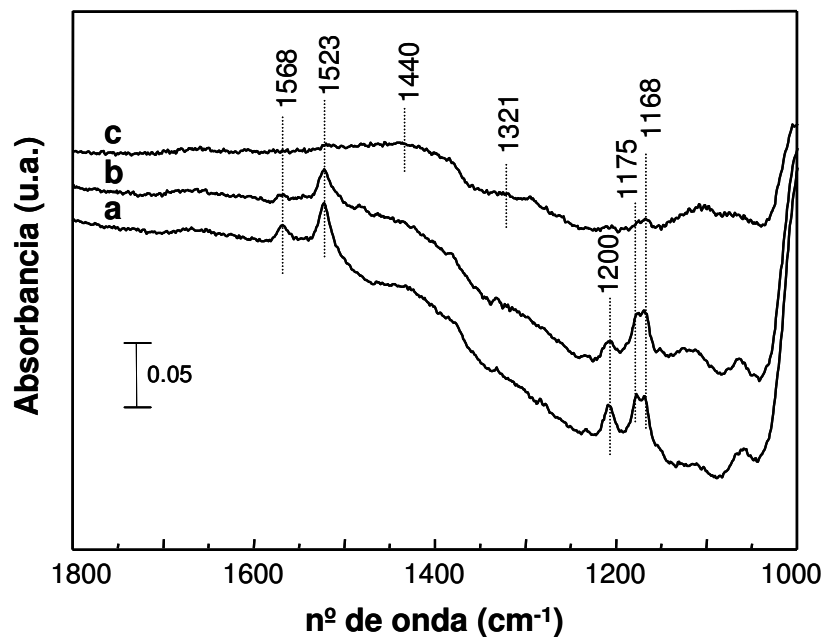


Figura 6.16 FTIR de los experimentos de adsorción/desorción de 1-buteno sobre el catalizador **Sb-3**, a las temperaturas de desorción: 100 (a), 150 (b), y 350 °C (c).

Cuando se aumenta la temperatura hasta llegar a los 350 °C, las bandas debidas al butadieno y a las especies tipo enolato tienden a desaparecer, mientras que no aparece ninguna banda a 1297 cm^{-1} característica de especies tipo acrilato. Después de la adición de oxígeno a 350 °C (espectro no mostrado) no se observó ninguna banda asociada a la presencia de anhídrido maleico (1881 y 1780 cm^{-1}); tan sólo fueron visibles bandas anchas a 1440 y 1321 cm^{-1} relacionadas con compuestos de tipo carboxílico.

Así, de acuerdo con los resultados de IR estudiados hasta ahora, se puede decir que en ambos catalizadores (**Te-Nb3** y **Sb-3**), basados en óxidos metálicos mixtos de MoVTenb ó MoVSb, respectivamente, se observan las mismas especies

intermedias (butadieno y especies tipo enólico), mientras que las especies tipo acrilato se ven exclusivamente sobre la muestra de MoVTeNb (catalizador **Te-Nb3**).

En cuanto al estudio de la adsorción de 1-buteno sobre el catalizador **VPO-a** (Fig. 6.17), se debe indicar que debido a una fuerte absorción de radiación infrarroja por debajo de los 1300 cm^{-1} , los espectros FTIR se grabaron en la región $4000\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$, sin embargo, sólo se muestran los resultados de IR obtenidos en la región $2100\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$. La adsorción de 1-buteno a temperatura ambiente sobre el catalizador **VPO-a** (espectro no mostrado) dirigió a la aparición de bandas IR a 1550 , 1490 y 1460 cm^{-1} , que se pueden asignar a vibraciones de enlaces entre especies furano y la superficie del catalizador [328]. Estas bandas aumentaron en intensidad al aumentar la temperatura de desorción ($100\text{-}350\text{ °C}$; Fig. 6.17, espectros a-d).

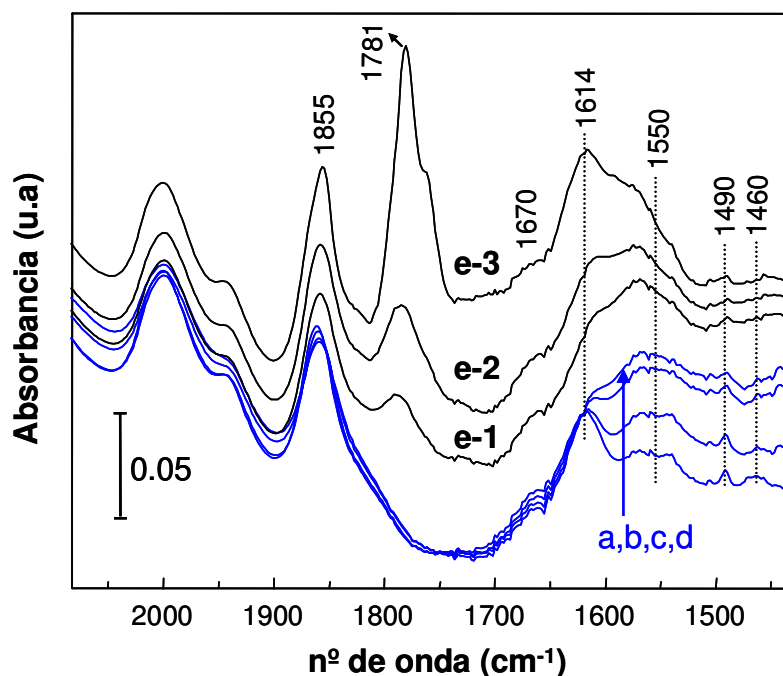


Figura 6.17 FTIR de los experimentos de adsorción/desorción de 1-buteno sobre el catalizador **VPO-a**, a las temperaturas de desorción: 100 (a), 200 (b), 300 (c), y 350 $^{\circ}\text{C}$ (d); y después de introducir oxígeno a 350 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 (e-1), 5 (e-2), y 10 min. (e-3).

Por otro lado, la incorporación de oxígeno a 350 °C disminuyó la intensidad de las bandas asociadas a especies furano y llevó a la aparición de nuevas bandas de absorción IR a 1855 y 1781 cm^{-1} , características de la presencia de anhídrido maleico [327,329], y otras a 1640, 1614 y 1574 cm^{-1} .

La banda a 1640 cm^{-1} se puede asignar a especies carbonilo, mientras que las bandas a 1614 y 1570 cm^{-1} deben estar relacionadas a especies adsorbidas con enlaces C=C y grupos carboxilato.

También es importante señalar que antes de la adsorción de 1-buteno, se observó una banda estrecha a 3688 cm^{-1} en el espectro de IR de la muestra **VPO-a** (no mostrado), asignada a la vibración de tensión del enlace O-H y característica de estos grupos OH terminales de la superficie del catalizador, P-OH [327,328]. Esta banda se ensancha y se desplaza a 3444 cm^{-1} tras la adsorción de 1-buteno y su posterior desorción a 100-200 °C, mientras que una nueva banda se forma a 3516 cm^{-1} cuando se toma el espectro IR a mayores temperaturas de desorción (300-350 °C).

La banda a 3444 cm^{-1} debe estar relacionada a grupos OH de la superficie del catalizador interaccionando con 1-buteno, mientras que la banda a 3516 cm^{-1} se puede asignar a la formación de nuevas especies reducidas $\text{V}^{\text{IV}}\text{-OH}$ [330], ya que desaparecen tras la incorporación de O_2 .

De acuerdo con estos resultados, el furano fue la primera y principal especie intermedia de reacción observada tras la adsorción de 1-buteno sobre **VPO-a**, siendo posteriormente transformado en anhídrido maleico en presencia de oxígeno a 350 °C.

En este sentido, y coincidiendo con lo descrito en la bibliografía [331], los resultados parecen indicar que las especies $\text{V}^{\text{V}}\text{=O}$ (las cuales se transforman de forma reversible a $\text{V}^{\text{IV}}\text{-OH}$ en presencia de butano y oxígeno) participan activamente en la oxidación de 1-buteno a anhídrido maleico.

6.2.6 Discusión

6.2.6.1 Sobre la naturaleza de las fases cristalinas

Aunque los catalizadores basados en óxidos mixtos de MoV conteniendo Nb y Te ó Sb han mostrado ser más activos durante la oxidación parcial de *n*-butano que el catalizador VPO, estos presentan una selectividad a anhídrido maleico menor.

En la Tabla 6.8 se muestra la actividad catalítica y la velocidad de formación de anhídrido maleico por unidad de masa y de tiempo (STY_{AM}) obtenidas durante la oxidación de *n*-butano ó 1-buteno sobre los catalizadores más representativos. Es importante señalar que ambas magnitudes son más altas para el catalizador de MoVTenbO (**Te-Nb3**) que para el catalizador basado en pirofosfato de vanadilo (**VPO-a**). Así, la actividad catalítica es de 3 a 4 veces superior, mientras que la STY_{AM} se multiplica por 2, aproximadamente. Por esta razón, y aunque por el momento los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V conteniendo Te ó Sb aquí estudiados son menos selectivos que los óxidos mixtos tipo VPO, parecen ser sistemas catalíticos interesantes para la oxidación de *n*-butano a anhídrido maleico.

Tabla 6.8 Actividad catalítica y velocidad de formación de Anhídrido Maleico, obtenidas durante la oxidación de *n*-butano y 1-buteno sobre algunos catalizadores representativos.

Catalizador	Oxidación <i>n</i> -butano ^a		Oxidación 1-buteno ^b	
	Actividad catalítica ^c	STY_{AM} ^d	Actividad Catalítica ^c	STY_{AM} ^d
Sb-3	39.8	4.7	511	206
Te-Nb3	59.8	36.4	709	331
VPO-a	17.5	19.5	177	155

^{a)} Condiciones de reacción como en la Tabla 6.6. ^{b)} Temperatura de reacción de 400°C, resto de condiciones en Fig. 6.13. ^{c)} Actividad catalítica en la oxidación de *n*-butano o 1-buteno, en $g_{C4} h^{-1} kg_{cat}^{-1}$. ^{d)} Velocidad de formación de anhídrido maleico por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo (STY_{MA}), en $g_{AM} h^{-1} kg_{cat}^{-1}$.

El hecho de que los catalizadores multicomponentes con Te ó Sb que presentan la fase cristalina M1 (Tabla 6.5) sean efectivos para la oxidación parcial de *n*-butano, mientras que con el material de MoVNb, que no presenta la fase M1, sólo se obtienen óxidos de carbono; permite concluir que ésta fase es también la responsable de la efectividad para la oxidación parcial de *n*-butano de estos materiales basados en bronces de óxidos mixtos de MoV, al igual que sucede con oxidación parcial de propano y la DHO de etano.

Los pares V^V-O-Mo en la fase M1, propuestos como responsables directos en la activación oxidativa de propano [327], también podrían estar relacionados con la activación oxidativa de *n*-butano.

Además, existe un paralelismo entre el funcionamiento catalítico para la oxidación de propeno a acroleína/ácido acrílico y la oxidación de 1-buteno a butadieno [154,170,226].

Por tanto, y tal y como se ha propuesto para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico [332-334], la oxidación parcial de *n*-butano a anhídrido maleico sobre los catalizadores MoVTe(Sb)O con ó sin Nb se puede explicar por la presencia de tres tipos de centro diferentes, cada uno asociado a una etapa:

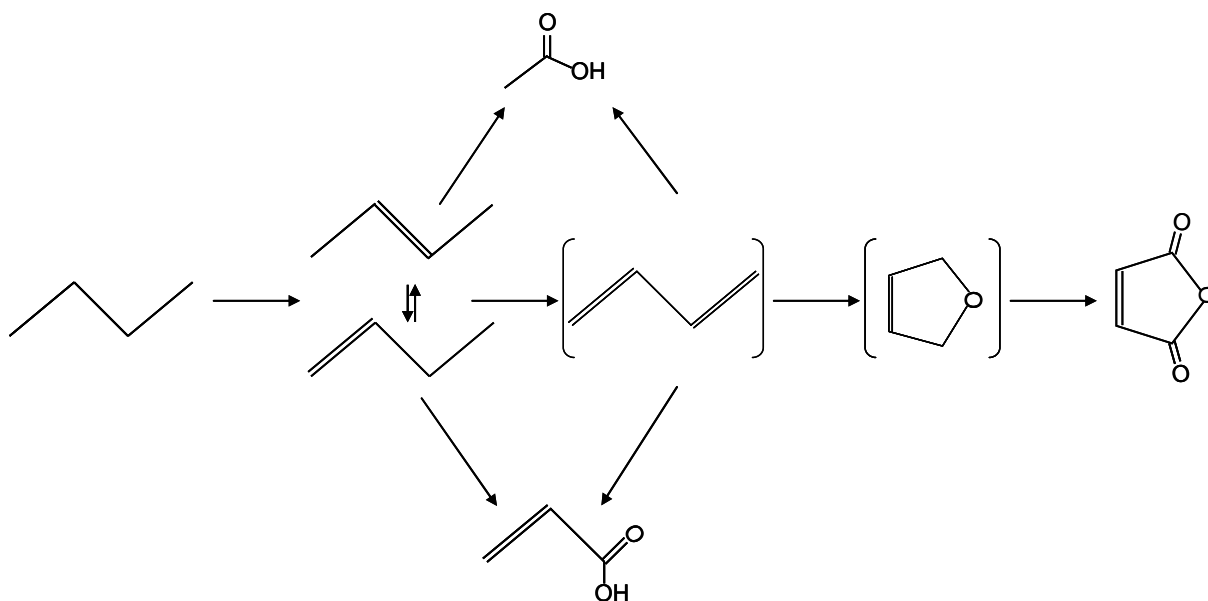
- 1) activación de *n*-butano en centros de vanadio del tipo $Mo-O-V-O-$ (Mo ó Nb);
- 2) oxidación de 1-buteno a butadieno sobre centros Mo/X (X= Te ó Sb), del tipo $X-O-Mo-O-$ (X ó V);
- 3) oxidación de butadieno a anhídrido maleico sobre centros Mo/Nb, del tipo $Nb-O-Mo-O-$ (Nb ó V).

Sin embargo, parece evidente que tanto en los catalizadores MoVTeO como en los MoVSbO la incorporación de niobio tiene un efecto promotor, mejorando la selectividad a anhídrido maleico (Tabla 6.6), de modo similar a lo observado para la oxidación de propano a ácido acrílico sobre los mismos catalizadores (apartado 3.2) [154,170,226,335].

6.2.6.2 Sobre el esquema de reacción en la oxidación de *n*-butano

Los resultados catalíticos para la oxidación de 1-buteno, junto con los resultados obtenidos de los experimentos por FTIR de adsorción de 1-buteno para los catalizadores **VPO-a** y MoVTenb, permiten proponer la naturaleza de los intermedios formados durante la oxidación de *n*-butano para los dos tipos de catalizadores, así como un esquema general de reacción (Esquema 6.1).

Resulta evidente que la formación de anhídrido maleico sobre estos bronces de Mo y V es similar a la propuesta para los catalizadores VPO [152,226,256,258,336], aún cuando las selectividades a anhídrido maleico sean algo diferentes.



Esquema 6.1 Esquema de reacción propuesto para la oxidación de *n*-butano sobre los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V.

Otra diferencia importante entre el funcionamiento catalítico de estos dos tipos de catalizadores está relacionada con la selectividad a los principales productos de reacción obtenidos durante la oxidación de 1-buteno. Así, a baja temperatura de reacción, el **VPO-a** transforma selectivamente el 1-buteno a 2-buteno, mientras que

los catalizadores basados en óxidos tipo bronce de MoV son más efectivos en la transformación de 1-buteno a butadieno (Figuras 6.14, b; y 6.14, c). Estos resultados están relacionados con la mayor acidez superficial de los catalizadores de V-P-O [311,323-326] comparada con la baja o moderada acidez observada sobre los óxidos mixtos MoVTe(Sb)O con o sin Nb [311,323-326]. Así, la isomerización de 1-buteno a cis- y trans-2-buteno estará más favorecida sobre el catalizador **VPO-a**, mientras que la deshidrogenación oxidativa de butenos a butadieno estará más favorecida sobre los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V.

Los espectros de IR *in situ* de 1-buteno adsorbido muestran claramente una formación más abundante de anhídrido maleico adsorbido sobre el catalizador **VPO-a** (Fig. 6.17) que sobre el catalizador **Te-Nb3** (Fig. 6.15), como lo evidencia la mayor intensidad de las correspondientes bandas a 350 °C y en presencia de oxígeno molecular. Por lo tanto, es posible que las diferencias en la selectividad a anhídrido maleico durante la oxidación de n-butano observadas entre ambos sistemas catalíticos estén parcialmente relacionadas con el diferente funcionamiento en la oxidación de los intermedios olefínicos.

Por otro lado, y de acuerdo con los resultados de oxidación de 1-buteno, la formación de ácido acrílico y ácido acético sobre los catalizadores **Te-Nb3** y **Sb-3**, respectivamente, se puede explicar por la formación de otros intermedios además de los relacionados con la formación de anhídrido maleico, observados principalmente sobre el catalizador **VPO-a**. En este sentido, especies tipo enolato (las cuales se pueden considerar como los precursores de ácido acrílico) se observaron como las primeras especies intermedias formadas a partir del 1-buteno sobre el catalizador **Te-Nb3**. Por esta razón, la formación de ácido acrílico y ácido acético como productos minoritarios de reacción se puede explicar por la ruptura oxidativa de olefinas C₄ (1-buteno, 2-buteno y butadieno), de acuerdo con

resultados previos descritos para la oxidación con óxidos mixtos de Mo-V-O [149,197].

En el caso del catalizador MoVSb, con una acidez intermedia entre el catalizador VPO y el catalizador MoVTeNb [329] debería favorecer la isomerización parcial de 1-buteno a 2-buteno, el cual se transforma en ácido acético por ruptura oxidativa, de acuerdo con los resultados catalíticos (Fig. 6.16).

Se ha descrito que la activación de *n*-butano y 1-buteno sobre catalizadores tipo VPO requiere de especies de vanadio activas diferentes [149,197]. Así, las especies de V^V parecen ser más apropiadas para la activación de la olefina, mientras que para la activación del alcano son preferibles las especies de V^{IV} . En este sentido, se ha descrito que la fase óptima para la oxidación de 1-buteno es β -VOPO₄ (con V^V), mientras que (VO)₂P₂O₇ (con V^{IV}) es la principal fase cristalina en los catalizadores comerciales para la oxidación parcial de *n*-butano.

En el caso de los catalizadores MoVTe(Sb)-Nb-O al menos existen tres tipos de centros activos diferentes para la transformación de butano, como acabamos de ver en el apartado anterior (6.2.6.1): **i)** pares Mo-O-V para la activación del alcano; **ii)** pares Te-O-Mo ó Sb-O-Mo envueltos en la formación de butadieno, y **iii)** especies de V^V (en entornos Mo-O-V) implicados en la formación de anhídrido maleico a partir de butenos. Este hecho puede explicar el diferente comportamiento catalítico entre los catalizadores MoVTeNb y **VPO-a** para la oxidación del alcano y la olefina. El catalizador MoVTeNb, donde existen especies V^{IV}/V^V [337] y el vanadio en la superficie se encuentra principalmente como V^V [171,304], debería mostrar una mayor selectividad a anhídrido maleico en la oxidación de 1-buteno que en la de *n*-butano, y así se ha confirmado (Figuras 6.12 y 6.14, b). Por el contrario, el catalizador **VPO-a**, en el cual el vanadio está presente como V^{IV} en el interior de la estructura (VO)₂P₂O₇ y como V^{IV}/V^V en la superficie (siendo mayoritaria también la especie V^{IV}), es más selectivo a anhídrido maleico durante la oxidación de *n*-butano (70 %, Tabla 6.6) que en la oxidación de 1-buteno (50%, Fig. 6.14, a), de acuerdo también con resultados publicados [154,226].

6.3 Estudio comparativo de la oxidación parcial de alcanos C₂-C₄

6.3.1 Consideraciones generales

El empleo de alcanos de bajo peso molecular C₂-C₄ como materias primas en la producción de olefinas y productos oxigenados de valor añadido, mediante reacciones de oxidación parcial, despierta un gran interés en la industria petroquímica [311,323-326]. Sin embargo, hasta el momento, tan sólo la oxidación parcial de n-butano a anhídrido maleico, empleando óxidos mixtos de VPO como catalizador, ha conseguido implantarse como proceso comercial sustituyendo al proceso anterior a partir de la oxidación de benceno (Esquema 1.2). Para el resto de reacciones de oxidación parcial de alcanos ligeros, todavía no se ha conseguido obtener productividades suficientemente altas para poder plantear la sustitución de los procesos industriales actuales.

Un primer aspecto a destacar es el hecho de que los catalizadores estudiados hasta el momento muestran un comportamiento catalítico diferente dependiendo del alcano estudiado. Este es el caso de la oxidación parcial de alcanos ligeros con catalizadores basados en VPO [15,25,26,130,154,311,338-340], y catalizadores basados en heteropoliácidos [7,14,142,143], y de la deshidrogenación oxidativa de alcanos C₂-C₄ con catalizadores basados en óxidos de vanadio soportado [125-128].

Estas diferencias también se pueden observar cuando se comparan óxidos metálicos mixtos de Mo-V. Así, los catalizadores óxidos de Mo-V-Nb han demostrado ser activos y selectivos en deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano a eteno [7,8,15], pero poco selectivos en la DHO de alcanos C₃ y C₄ [155]. Por otro lado, los catalizadores basados en óxidos de Mo-V-Te ó Mo-V-Sb son activos y relativamente selectivos tanto en la DHO de etano [156] como en la oxidación parcial de propano [41,148,227]. Sin embargo, hasta el momento existen pocos estudios acerca del comportamiento catalítico de este tipo de materiales para la

oxidación parcial de los diferentes alcanos. Es por esto que, dadas las diferencias observadas anteriormente, se ha llevado a cabo un estudio comparativo del comportamiento catalítico para la oxidación de etano, propano y n-butano entre los catalizadores basados en bronces con Mo-V y los catalizadores VPO.

Sin embargo, y con el fin de simplificar la discusión global, el estudio se reducirá a materiales del tipo MoVTeNbO y VPO (más concretamente los catalizadores **Te-Nb3** y **VPO-a**), los cuales muestran una alta selectividad en algunas de las reacciones estudiadas.

6.3.2 Discusión

En la Figura 6.18 se muestra comparativamente la selectividad a productos de oxidación parcial obtenida durante la oxidación de alcanos C_2-C_4 sobre el catalizador **Te-Nb3** y **VPO-a**, para una conversión de alcano del 30 %.

Para la oxidación de etano, el eteno ha sido el único producto de oxidación parcial para ambos catalizadores (formándose además óxidos de carbono), siendo más abundante para el catalizador de MoVTeNbO. Se debe destacar además dos aspectos importantes: **i)** en el caso del catalizador **VPO-a** se observó la formación minoritaria de ácido acético, mientras que éste no se observó ni como trazas con el catalizador **Te-Nb3**; **ii)** la selectividad a etileno disminuye drásticamente con la conversión de etano para el catalizador de VPO (con rendimientos del 20 % para conversiones del 50 % [148,227,258]), mientras que para el catalizador de MoVTeNbO la conversión de etano tiene muy poca influencia sobre la selectividad a etileno alcanzándose rendimientos del 72% para conversiones del 90%.

Por tanto, la diferencia más significativa en el caso de la oxidación de etano es la baja oxidación de etileno para el catalizador **Te-Nb3**, lo que favorece una alta selectividad a etileno cuando se opera a altas conversiones de etano (pudiéndose alcanzar una selectividad a etileno del 90% para una conversión de etano del 80% [312]).

En el caso del catalizador de VPO, el hecho de observarse la formación de ácido acético a altas conversiones de etano, señala una cierta actividad del catalizador para la oxidación de etileno, lo que supone una desventaja a la hora de mejorar la selectividad en la DHO de etano.

Para la oxidación parcial de propano, los productos mayoritarios de oxidación parcial fueron propeno (a bajas conversiones de propano) y ácido acrílico (a conversiones de propano superiores al 20%) para ambos catalizadores. Sin embargo, existen notables diferencias de selectividad entre los dos catalizadores tanto a baja como a alta conversión de propano. El catalizador VPO presentó muy baja selectividad a ambos productos de reacción incluso a bajas conversiones, mientras que en el caso del catalizador MoVTeNbO se pueden alcanzar selectividades iniciales a propeno cercanas al 90 %, y selectividades a ácido acrílico del 80% para conversiones de propano del 40 % [38,166].

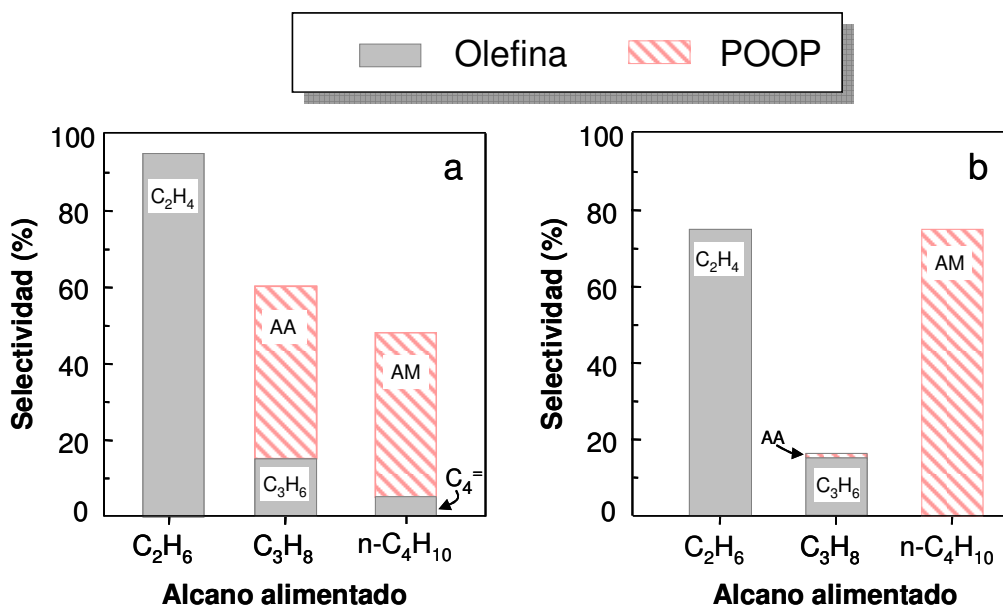


Figura 6.18 Selectividad a olefinas y productos oxigenados de oxidación parcial (POOP) obtenida durante la oxidación de etano, propano, y *n*-butano sobre los catalizadores **Te-Nb3** (a) y **VPO-a** (b). Condiciones de reacción: relación molar Alcano/O₂/He= 4/8/88; temperatura de reacción de 380 °C; Isoconversión de alcano del 30 %. Productos de reacción: (i) etileno a partir de etano, (ii) propileno y ácido acrílico (AA) a partir de propano, (iii) butenos (C₄⁼) y anhídrido maleico (AM) a partir de butano.

La presencia de ácidos Brønsted en el catalizador **VPO-a** [341], favorecerá la reacción ácida frente a la reacción redox [342], facilitando la formación de ácido acético (a bajas conversiones de propano) y óxidos de carbono (a altas conversiones de propano). Por otro lado, y como se ha visto en los capítulos precedentes con los diferentes catalizadores multicomponentes estudiados, el aspecto más importante para estos catalizadores no es sólo la oxidación de propeno a ácido acrílico (el cual en algunos casos está bastante optimizado) sino la posible degradación de ácido acrílico a altas conversiones de propano. Este es el factor clave a mejorar en el futuro.

Para la oxidación de *n*-butano, el producto mayoritario de oxidación parcial en ambos catalizadores fue el anhídrido maleico, aunque éste está más favorecido para el catalizador de VPO.

Es importante señalar que las olefinas-C₄ no se observaron durante la oxidación de *n*-butano con el catalizador **VPO-a**, mientras que éstas sí se detectaron durante la oxidación de *n*-butano con el catalizador **Te-Nb3**. Dado que se ha observado una actividad catalítica mayor en la oxidación de *n*-butano sobre el catalizador **Te-Nb3**, el hecho de que se observen olefinas durante la reacción sugiere una transformación de la olefina más lenta en el caso del catalizador **Te-Nb3**, mientras que para el catalizador **VPO-a** la transformación de la olefina a anhídrido maleico debe tener lugar de forma mucho más rápida. Un aspecto significativo es que la selectividad a anhídrido maleico no varía con la conversión de *n*-butano en ambos catalizadores, lo que sugiere una alta estabilidad del producto en las condiciones de reacción.

Por otra parte, es conocido que la presencia de centros ácidos Brønsted facilitan una rápida desorción del anhídrido maleico en los catalizadores de VPO [197]. Por tanto, la ausencia de centros ácidos en los catalizadores de MoVTenbO debería tener un papel negativo en la formación de anhídrido maleico. En efecto, la presencia de centros ácidos en el catalizador **VPO-a** aumenta la reactividad frente a la olefina y la formación de anhídrido maleico. Sin embargo, la menor reactividad

de la olefina en el catalizador **Te-Nb3** favorece un aumento de la concentración de especies adsorbidas en la superficie del catalizador (Fig. 6.15), lo que se traduce en una menor selectividad a anhídrido maleico. En este caso, es evidente que los catalizadores MoVTeNbO son menos selectivos que los catalizadores VPO, aunque se haya observado un buen paralelismo entre la selectividad a ácido acrílico (a partir de propano) y la selectividad a anhídrido maleico (para *n*-butano) para los catalizadores multicomponentes con Mo-V (Fig. 6.19). Sin embargo, esta correlación no se observa para el catalizador **VPO-a** que siendo el más selectivo a anhídrido maleico (para oxidación de *n*-butano), no presenta más que trazas de ácido acrílico (para la oxidación de propano).

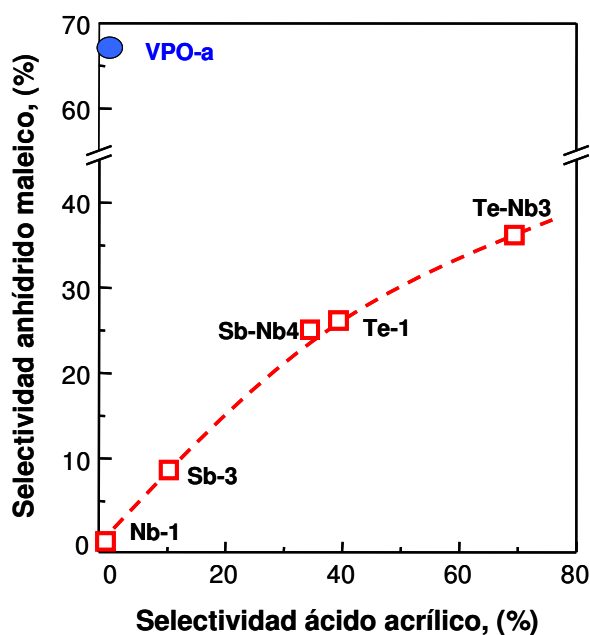


Figura 6.19 Relación entre la selectividad a anhídrido maleico obtenida durante la oxidación de *n*-butano y la selectividad a ácido acrílico obtenida durante la oxidación de propano, sobre los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de Mo-V y el catalizador **VPO-a**. Temperatura de reacción de 380 °C; Conversión de alcano del 20-30 %.

Estos resultados sugieren que tanto la reactividad de la olefina como las características del catalizador tienen un papel importante en la distribución final de los productos de reacción.

En cuanto a la reactividad de la olefina, ésta aumenta con el número de átomos de carbono, favoreciendo la formación de productos parcialmente oxigenados. Si para etano, el producto de oxidación parcial es etileno, al aumentar la longitud de la cadena se favorece la formación de productos de oxidación parcial de la olefina correspondiente. Estos resultados están en la línea de los resultados publicados sobre la deshidrogenación oxidativa de alcanos C_2 - C_4 con catalizadores de vanadio, donde se observaba que, en general, los resultados de ODH eran siempre superiores para el caso de etano, debido a la mayor estabilidad de la olefina [342,343].

Por consiguiente, los altos rendimientos para etileno (con MoVTeNbO) y para anhídrido maleico (con VPO) se deben en gran parte a la alta estabilidad de dichos productos, confirmando la hipótesis de Hodnett y colaboradores sobre la importancia de estimar la reactividad de los productos de partida y la estabilidad de los productos para poder alcanzar rendimientos altos en reacciones de oxidación parcial (Fig. 1.1) [7,8,15].

Sin embargo, en el caso de la oxidación parcial de propano, tenemos una situación intermedia: **i**) el propileno es menos reactivo que las olefinas C_4 (por eso se observa propeno durante la reacción a conversiones de propano inferiores al 30%; **ii**) El ácido acrílico es menos estable que el anhídrido maleico, por lo que la reacción de degradación de aquel es una variable importante a considerar.

Por tanto, las diferencias entre ambos catalizadores se deben tanto a las diferencias en las propiedades redox (y el estado de oxidación medio del catalizador) como a la diferente naturaleza ácida de los catalizadores que puede explicar la menor selectividad a etileno del VPO (dada la mayor reactividad de catalizadores VPO para la oxidación de etileno y la formación de ácido acético) y la baja selectividad de anhídrido maleico del catalizador **Te-Nb3** debido a las diferentes reacciones paralelas observadas (Esquema 6.1) (lo que conduce a una menor selectividad inicial). Así, una mejora en el comportamiento catalítico de estos materiales debería contemplar modificaciones diferentes dependiendo del material a mejorar.

En este sentido se debe señalar que, de acuerdo con recientes resultados de otros autores, es posible obtener un rendimiento relativamente alto a ácido acrílico durante la oxidación de propano sobre catalizadores V-P-O modificados [30,31]. Sin embargo, el procedimiento de activación de estos catalizadores parece ser muy diferente al utilizado en la activación de catalizadores V-P-O empleados para la oxidación de *n*-butano a anhídrido maleico [123,142,315,316]. Esto sugiere que para la oxidación de *n*-butano o de propano con catalizadores VPO se requiere que el material presente características químico-físicas diferentes.

Por lo tanto, de acuerdo con los resultados que aquí se presentan, se puede concluir que una ventaja de los catalizadores multicomponentes que contienen Mo-V (especialmente los óxidos mixtos de MoVTe(Sb)NbO) con respecto a los catalizadores V-P-O, es que pueden operar a relativamente altas selectividades a partir de diferentes sustratos (hidrocarburos C₂-C₄) sin necesidad de cambiar el procedimiento de activación del catalizador.

6.4 Conclusiones

De acuerdo con todos los resultados presentados se puede concluir que los factores que mejoran las propiedades catalíticas de los catalizadores basados en óxidos mixtos Mo-V para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico, también influyen en la misma dirección sobre las propiedades catalíticas de estos materiales para la deshidrogenación oxidativa de etano o la oxidación parcial de *n*-butano a anhídrido maleico. Dicha relación se observa claramente en la correlación entre la selectividad a eteno durante la deshidrogenación oxidativa de etano y la selectividad a ácido acrílico durante la oxidación de propano (Fig. 6.10) o la correlación entre la selectividad a anhídrido maleico y la selectividad a ácido acrílico observadas durante la oxidación de *n*-butano y propano, respectivamente (Fig. 6.19).

Los catalizadores más efectivos para las tres reacciones siguen siendo los catalizadores del tipo Mo-V-Te-Nb-O. Sin embargo, la modificación de los materiales basados en óxidos mixtos Mo-V-Sb, sin niobio, mediante tratamientos post-síntesis (incorporación de metales alcalinos por impregnación o tratamiento con disoluciones acuosas de agua oxigenada) o la incorporación de metales alcalinos en el gel de síntesis, produce cambios importantes en las propiedades físico-químicas y catalíticas de estos materiales. Así, ha sido posible alcanzar rendimientos a etileno alrededor del 70 % empleando catalizadores promovidos con potasio y/o empleando tratamientos post-síntesis (catalizadores Sb-**i-K600**, Sb-**K4-L3** y Sb-**3L3-iK**), rendimientos muy superiores a los propuestos para catalizadores Mo-V-Sb-O [123,142,315,316], y al resto de sistemas catalíticos propuestos en la bibliografía (Fig. 1.2).

Por otra parte, se ha demostrado que los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de MoVTe(Sb)NbO son activos y relativamente selectivos durante la oxidación de *n*-butano y 1-buteno a anhídrido maleico. Pero desafortunadamente este sistema catalítico presenta importantes desventajas respecto a los catalizadores V-P-O, ya que son menos selectivos a anhídrido maleico y producen mayor cantidad de subproductos. Sin embargo, un hecho a destacar es la productividad a anhídrido maleico en catalizadores MoVTe(Sb)NbO, aproximadamente dos veces superior a la alcanzada con los catalizadores VPO. Estos resultados indican una mayor actividad catalítica de estos materiales para la activación de alcanos que la observada para los catalizadores VPO, aun cuando el área superficial en los broncees es inferior a la del catalizador VPO.

Otra ventaja adicional es su fácil activación (600 °C en flujo de N₂ durante 2h) y alta estabilidad de los broncees frente a la necesidad de emplear largos tiempos de activación (hasta 100 días en condiciones de reacción, para algunos catalizadores industriales) en el caso de los materiales VPO.

Por otra parte, sólo los broncees de MoV que presentan fase M1, fueron activos y selectivos en la oxidación parcial de alcanos, aunque el comportamiento

catalítico de estos materiales depende fuertemente de su composición. Por tanto, se puede decir que la fase M1, $(AO)_{2-2x}(A_2O)_xM_{20}O_{56}$ ($A = \text{Te}$ ó Sb ; $x = 0-1$), es la fase activa para la activación oxidativa de los alcanos de cadena corta sobre estos materiales. Sin embargo, la presencia de centros ácidos fuertes, Brønsted y Lewis, facilitan la aparición de reacciones paralelas y consecutivas provocando un descenso importante en la selectividad a productos de oxidación parcial. La eliminación de estos centros ácidos, bien por la incorporación en la estructura del catalizador de elementos como niobio o metales alcalinos o el empleo de tratamientos post-síntesis, tienen un efecto muy positivo en la selectividad a productos de oxidación parcial.

Los catalizadores bronce preparados, activos y selectivos en la oxidación de C_2-C_4 , fueron optimizados previamente para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico [133,148,164,227,344]. Aunque existe una correlación entre la selectividad al producto de oxidación parcial principal obtenido sobre estos catalizadores para las tres reacciones estudiadas (oxidación de etano, propano y *n*-butano), esto no significa que dichos catalizadores sean los óptimos para las tres reacciones. De hecho, modificando adecuadamente las características estructurales y superficiales de estos catalizadores basados en bronce de MoV, probablemente se podría mejorar la selectividad a cada uno de los productos de reacción deseados.

Los resultados claramente muestran que aún teniendo la fase M1 es necesario modificar las características superficiales. En todo caso las estrategias para optimizar la deshidrogenación oxidativa de etano y la oxidación parcial de propano o *n*-butano deberán ser probablemente diferentes. Sin embargo, una vía común parece ser la eliminación de los centros no selectivos, responsables de la formación de intermedios tipo enolato, los cuales parecen favorecer la formación de subproductos: ácido acrílico y acético a partir de *n*-butano; de acetona y ácido acético (a bajas conversiones) y de óxidos de carbono (a altas conversiones) a partir de propano; o de óxidos de carbono a partir etano (a altas conversiones).

7. CONCLUSIONES GENERALES

Del estudio sobre la preparación y caracterización de materiales basados en bronce con Mo y V, para ser empleados como catalizadores en la oxidación parcial de hidrocarburos de cadena corta, especialmente la oxidación parcial de propano a ácido acrílico, se han extraído las siguientes conclusiones:

Aunque el comportamiento catalítico de estos materiales se basa fundamentalmente en la presencia de la fase cristalina denominada M1 (óxido de molibdeno no estequiométrico parcialmente sustituido con estructura de bronce ortorrómbico), existen diversos factores como la composición, las características de la superficie y la morfología de los cristales que influyen de manera importante en las propiedades catalíticas de estos materiales. Estos factores están estrechamente relacionados con los parámetros de síntesis empleados para su preparación.

Así, se ha establecido que la incorporación de compuestos de Bi, Sn, Sb ó Te en el gel de síntesis empleado para la síntesis hidrotérmica de óxidos mixtos con Mo y V, influye de manera importante en las características del sólido obtenido. De la naturaleza de estos sólidos depende su comportamiento frente al procedimiento de activación final a alta temperatura, determinante para la obtención de materiales efectivos con estructura cristalina tipo M1. En este sentido, tan sólo las síntesis con Sb ó Te han permitido la obtención de catalizadores activos y selectivos para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico.

En el caso de los materiales MoVTe, la incorporación en el gel de síntesis de niobio y/o agentes reductores (iones oxalato) en la proporción adecuada, ha resultado en un aumento sustancial del rendimiento a ácido acrílico del catalizador final.

En el caso de los catalizadores MoVSb, la incorporación de metales alcalinos en el gel de síntesis, ha supuesto una mejora importante en el comportamiento catalítico de estos materiales. Si bien, tanto la morfología de los cristales como las propiedades catalíticas dependen fuertemente del metal alcalino incorporado,

siendo los materiales con potasio los que han mostrado una mayor efectividad en la formación de ácido acrílico.

De acuerdo con los resultados de caracterización de los catalizadores, se puede concluir que la mejora de la efectividad de los catalizadores promovidos con niobio o metales alcalinos se debe fundamentalmente a la modificación de la superficie y de la morfología de los cristales de la fase M1, especialmente la disminución en el número y fortaleza de los centros ácidos en la superficie del catalizador, y a la modificación de las propiedades redox de los centros activos del material.

Por otro lado, la incorporación de pequeñas cantidades de metales alcalinos directamente a la superficie de un catalizador MoVSb ha supuesto una mejora importante en las propiedades catalíticas de estos materiales, siendo también en este caso los catalizadores promovidos con potasio los que han presentado mayores rendimientos para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico.

Aunque las mejoras debidas a este procedimiento post-síntesis van en la misma dirección que en el caso de la incorporación de promotores en el gel de síntesis (niobio o metales alcalinos): en cuanto a la eliminación de centros ácidos no selectivos y modificación de los centros redox activos de la superficie de estos materiales; el mecanismo de actuación no es exactamente el mismo y por tanto se obtienen materiales con diferencias en lo que a propiedades catalíticas se refiere.

Del estudio acerca de la influencia de las condiciones de activación térmica de estos materiales, se puede concluir que tanto la temperatura como la atmósfera a la cual se lleva a cabo la activación final del sólido determinan las fases cristalinas presentes en el catalizador final y el comportamiento catalítico del mismo, aunque de forma diferente dependiendo de la composición del material de partida. Esto se debe fundamentalmente a las diferencias en cuanto a estabilidad térmica de las fases cristalinas de estos materiales con o sin metales alcalinos.

Por otro lado, empleando un tratamiento post-síntesis con una disolución acuosa de agua oxigenada, se han obtenido materiales monofásicos de MoVSb, con o sin metal alcalino, en los que sólo se observa la presencia de la fase M1. Para el caso de los materiales que incorporan metales alcalinos se trata de compuestos no descritos anteriormente en la bibliografía. Estos materiales muestran, en general, altos rendimientos a ácido acrílico para la oxidación selectiva de propano. Los resultados sugieren que con este tratamiento se obtiene un efecto similar que en el caso de la incorporación de promotores, en cuanto a la eliminación de centros ácidos fuertes no selectivos y a la modificación de centros redox de la superficie del catalizador.

De los resultados obtenidos para la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano sobre los catalizadores preparados más representativos, se ha establecido que existe una importante correlación entre la selectividad a ácido acrílico (obtenida durante la oxidación selectiva de propano) y la selectividad a etileno (en DHO de etano).

Los rendimientos a ácido acrílico y a eteno que se han obtenido con catalizadores Mo-V-Sb preparados en este estudio, son significativamente superiores a los obtenidos con cualquier óxido metálico ternario descrito hasta el momento en la bibliografía, y comparables a los obtenidos con los catalizadores Mo-V-Te-Nb más efectivos de los aquí estudiados. Esto supone un valor añadido, ya que un catalizador efectivo sin Nb supone un ahorro importante en el precio de coste para su preparación.

Este tipo de catalizadores MoVTe(Sb)Nb han mostrado además alta selectividad a productos de oxidación parcial durante la oxidación selectiva de n-butano, alcanzando una productividad a anhídrido maleico significativamente mayor que la obtenida con un catalizador V-P-O industrial convencional. Desafortunadamente, la selectividad a anhídrido maleico todavía es mayor para el catalizador V-P-O.

Finalmente, del estudio comparativo de la oxidación parcial de alcanos C₂-C₄ (etano, propano y n-butano), así como del estudio *in situ* mediante espectroscopía infrarroja de intermedios de reacción adsorbidos sobre los catalizadores más efectivos, se puede concluir que el mecanismo de reacción para la activación del alcano y la formación de la correspondiente olefina es similar en todos los casos, independientemente del alcano alimentado. Sin embargo, la naturaleza y distribución de los productos de reacción es diferente en cada caso y depende de: i) la reactividad del alcano alimentado, ii) la estabilidad de los intermedios y los productos de reacción, y iii) las características ácidas y redox de la superficie del catalizador. Por tanto, y aún cuando la fase M1 es la fase activa para la oxidación de estos hidrocarburos, la modificación de las características superficiales del catalizador puede favorecer la particularización de estos sistemas catalíticos a una reacción determinada.

GENERAL REMARKS

In the present work, the preparation, characterization and the catalytic behavior of materials based on Mo- and V-containing bronzes have been studied. These bronzes have been employed as catalysts in the partial oxidation of short chain hydrocarbons, especially in the selective oxidation of propane to acrylic acid. From the results obtained, the following conclusions can be drawn:

The catalytic behavior of those materials is mainly determined by the presence of a crystalline structure named M1 phase (non-stoichiometric and partially substituted molybdenum oxide with orthorhombic bronze structure). Nevertheless, the catalytic properties of such materials are strongly influenced by other factors such as the composition, the surface characteristics and the morphology of the crystals, which are close related to the synthesis parameters employed in their preparation.

Thus, it has been established that the incorporation of Bi, Sn, Sb or Te compounds in the synthesis gel employed during the hydrothermal synthesis of Mo-V-containing bronzes, exerts an important influence on the properties of the final catalysts. The behavior during the activation procedure at high temperature, which is decisive for obtaining effective materials with presence of M1-type crystalline structure, depends on the nature of the precursor solids. In this way, only the synthesis of Sb- or Te-containing materials has lead to active and selective catalysts in the partial propane oxidation to acrylic acid.

In the case of MoVTe materials prepared hydrothermally, the incorporation of reducing agents (as oxalate ions) and/or a niobium in adequate amounts significantly enhanced the acrylic acid yield of the final catalyst.

In the case of Mo-V-Sb materials the incorporation of alkali metal cations allowed to obtain Mo-V-Sb-A mixed oxides (A= alkali metal) with improved catalytic properties compared with non-promoted catalysts. However, the catalytic behavior was shown to depend on the alkali metal incorporated, being the catalysts

modified with potassium which presented the highest selectivity to acrylic acid in partial propane oxidation.

According to the catalysts characterization results, it can be concluded that the improvement in the catalytic effectiveness produced by niobium in MoVTe catalysts or by alkali metal in MoVSb catalysts is mainly due to modifications in morphology and surface of M1 crystals, and especially to: i) a decrease in the number and strength of acid sites from the catalyst surface, and ii) the modification of redox features of the active sites.

Also in the case of MoVSb materials, important improvements on catalysts behaviour were reached by the modification of activated catalysts with very low amount of alkali metals directly incorporated on the surface. In this case, also the catalyst modified with potassium presented the most optimized catalytic behaviour in propane partial oxidation to acrylic acid.

Although the improvements due to this post-synthesis procedure take the same direction that in the case of incorporation of promoters within synthesis gel (niobium or alkali metals), with respect to the removal of non-selective strong acid sites and modification of redox active sites on the surface of these materials, the actuation mechanism is not exactly the same, so that catalysts with differences in the catalytic behaviour are obtained.

From the study of the influence of thermal activation conditions is concluded that both the temperature and the atmosphere of the heat-treatment determine the crystalline phases obtained and the catalytic performance, in a different manner depending on the catalyst composition.

By other side, alkali metal free or containing MoVSb materials with the only presence of the M1 phase have been obtained by post-synthesis treatment with an aqueous solution of hydrogen peroxide. These materials, which have not been previously reported in the scientific literature, show the highest yields in propane oxidation to acrylic acid. The results suggest that with this post-synthesis treatment

a similar effect to that obtained with promoters incorporation is reached, with respect to the elimination of non-selective strong acid sites and modification of redox active sites on the surface of these materials.

From the results for oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane over the most representative prepared catalysts, an important correlation has been shown between the selectivity to acrylic acid (from propane selective oxidation) and the selectivity to ethylene (from ethane ODH).

It must be remarked that the yields to both acrylic acid (from propane) and ethene (from ethane) obtained over modified Mo-V-Sb materials presented in this work are higher than those obtained with whatever previously reported ternary mixed metal oxide catalyst, and are comparable to those achieved with the most effective Mo-V-Te-Nb-O catalyst prepared in this research. This has an additional value since the possibility of obtaining an effective material without niobium implies an important reduction in the cost price of its preparation.

This kind of MoVTe(Sb)O catalysts have also shown high selectivity to partial oxidation products during selective oxidation of n-butane, achieving productivity to maleic anhydride significantly higher than that obtained with an industrial V-P-O catalyst. Unfortunately, the selectivity to maleic anhydride is still higher for the V-P-O catalyst.

Finally, from the comparative study of partial oxidation reactions of several light alkanes (ethane, propane and n-butane) it can be concluded that the reaction mechanism for the alkane activation is unique regardless of the alkane fed. Nevertheless, the nature and distribution of the reaction products observed is different and depend on: i) the reactivity of the alkane, ii) the stability of both reaction intermediates and products, and iii) the acid and redox properties of the catalyst surface. Thus, and since the M1 phase is the most active in the partial oxidation of the alkanes, we propose that only an appropriate and specific modification of the M1-based catalyst surface characteristics can lead to the optimization for a specific reaction.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Grasselli, R. K., *Topics in Catalysis* 21, (2002) 79.
- [2] Burrington, J. D.; Grasselli, R. K., *Journal of Catalysis* 59, (1979) 79.
- [3] Grasselli, R. K.; Burrington, J. D., *Advances in Catalysis* 30, (1981) 133.
- [4] Arpentinier, P.; Cavani, F.; Trifirò, F.; *The Technology of Catalytic Oxidations. Chemical, Catalytic and Engineering Aspects, vol. 1*; Ed. Technip: Paris, 2001.
- [5] Arpentinier, P.; Cavani, F.; Trifirò, F.; *The Technology of Catalytic Oxidations. Safety Aspects, vol. 2*; Ed. Technip: Paris, 2001.
- [6] Centi, G.; Cavani, F.; Trifirò, F.; *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2001.
- [7] Albonetti, S.; Cavani, F.; Trifiro, F., *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 38, (1996) 413.
- [8] Bettahar, M. M.; Costentin, G.; Savary, L.; Lavalley, J. C., *Applied Catalysis A: General* 145, (1996) 1.
- [9] Haber, J., *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation* 638, (1996) 20.
- [10] Oyama, S. T., *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation* 638, (1996) 2.
- [11] Grasselli, R. K., *Catalysis Today* 49, (1999) 141.
- [12] Vedrine, J. C., *Top. Catal.* 21, (2002) 97.
- [13] Novakova, E. K.; Vedrine, V. C.; *Metal Oxides, Chemistry and Applications*; Fierro, J. L. G., Ed.; CRC Press: New York, 2006.
- [14] Cavani, F.; Teles, J. H., *Chemsuschem* 2, (2009) 508.
- [15] López Nieto, J. M., *Topics in Catalysis* 41, (2006) 3.
- [16] Nakamura, D. N., *Oil & gas journal* 107, (2009) 43.
- [17] Bhasin, M. M., *Topics in Catalysis* 23, (2003) 145.
- [18] Ren, T.; Patel, M.; Blok, K., *Energy* 31, (2006) 425.
- [19] “Energía de ahorro y eficiencia energética en España 2004-2010. Sector transformación de la energía”. Desarrollo Industrial y de la Pequeña y mediana empresa Secretaria de Estado de Energía, Ministerio de Economía (2003) p. 11
- [20] Cai, H. Y.; Krzywicki, A.; Oballa, M. C., *Chemical Engineering and Processing* 41, (2002) 199.
- [21] Dubois, J. L., *Catalysis Today* 99, (2005) 5.
- [22] Ren, T.; Patel, M. K.; Blok, K., *Energy* 33, (2008) 817.
- [23] Mars, P.; van Krevelen, D. W., *Chemical Engineering Science* 3, (1954) 41.
- [24] Krenzke, L. D.; Keulks, G. W., *Journal of Catalysis* 64, (1980) 295.
- [25] Cavani, F.; Ballarini, N.; Cericola, A., *Catalysis Today* 127, (2007) 113.
- [26] Blasco, T.; López Nieto, J. M., *Applied Catalysis A: General* 157, (1997) 117.
- [27] Oyama, S. T., *Journal of Catalysis* 128, (1991) 210.
- [28] Kung, H. H., *Advances in Catalysis* 40, (1994) 1.
- [29] Centi, G.; Trifiro, F., *Catalysis Today* 3, (1988) 151.
- [30] Batiot, C.; Hodnett, B. K., *Applied Catalysis A: General* 137, (1996) 179.
- [31] Cassidy, F. E.; Hodnett, B. K., *CATTECH* 2, (1998) 173.
- [32] Contractor, R. M.; Garnett, D. I.; Horowitz, H. S.; Bergna, H. E.; Patience, G. S.; Schwartz, J. T.; Sisler, G. M., *New Developments in Selective Oxidation II* 82, (1994) 233.

- [33] Soler, J.; López Nieto, J. M.; Herguido, J.; Menéndez, M.; Santamaria, J., *Catalysis Letters* 50, (1998) 25.
- [34] Soler, J.; López Nieto, J. M.; Herguido, J.; Menéndez, M.; Santamaria, J., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, (1999) 90.
- [35] Zaspalis, V. T.; Vanpraag, W.; Keizer, K.; Vanommen, J. G.; Ross, J. R. H.; Burggraaf, A. J., *Applied Catalysis* 74, (1991) 205.
- [36] Cavani, F.; Trifiro, F., *Catalysis Today* 51, (1999) 561.
- [37] Grubert, G.; Kondratenko, E.; Kolf, S.; Baerns, M.; van Geem, P.; Parton, R., *Catalysis Today* 81, (2003) 337.
- [38] Botella, P.; Garcia-Gonzalez, E.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Vazquez, M. I.; Gonzalez-Calbet, J., *Journal of Catalysis* 225, (2004) 428.
- [39] Xie, Q.; Chen, L. Q.; Weng, W. Z.; Wan, H. L., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240, (2005) 191.
- [40] López Nieto, J. M.; Botella, P.; Concepcion, P.; Dejoz, A.; Vazquez, M. I., *Catalysis Today* 91-92, (2004) 241.
- [41] Botella, P.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Concepción, P.; Vázquez, M. I., *Applied Catalysis A: General* 298, (2006) 16.
- [42] Roussel, M.; Bouchard, M.; Karim, K.; Al-Sayari, S.; Bordes-Richard, E., *Applied Catalysis A: General* 308, (2006) 62.
- [43] Heracleous, E.; Lemonidou, A. A., *Journal of Catalysis* 237, (2006) 162.
- [44] Heracleous, E.; Lee, A. F.; Wilson, K.; Lemonidou, A. A., *Journal of Catalysis* 231, (2005) 159.
- [45] Nakamura, K.; Miyake, T.; Konishi, T.; Suzuki, T., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260, (2006) 144.
- [46] Liu, Y. M.; Cong, P. J.; Doolen, R. D.; Guan, S. H.; Markov, V.; Woo, L.; Zeyss, S.; Dingerdissen, U., *Applied Catalysis A: General* 254, (2003) 59.
- [47] Zhang, X. J.; Liu, J. X.; Jing, Y.; Xie, Y. C., *Applied Catalysis A: General* 240, (2003) 143.
- [48] Ryan, D. A.; Ryan, D., Patent WO2006130288-A1 (Celanese Int. Corp. (Cela-C)) (2006).
- [49] Liu, Y. M.; Feng, W. L.; Li, T. C.; He, H. Y.; Dai, W. L.; Huang, W.; Cao, Y.; Fan, K. N., *Journal of Catalysis* 239, (2006) 125.
- [50] Liu, Y. M.; Cao, Y.; Yi, N.; Feng, W. L.; Dai, W. L.; Yan, S. R.; He, H. Y.; Fan, K. N., *Journal of Catalysis* 224, (2004) 417.
- [51] Buyevskaya, O. V.; Bruckner, A.; Kondratenko, E. V.; Wolf, D.; Baerns, M., *Catalysis Today* 67, (2001) 369.
- [52] Solsona, B.; Blasco, T.; López Nieto, J. M.; Peña, M. L.; Rey, F.; Vidal-Moya, A., *Journal of Catalysis* 203, (2001) 443.
- [53] Liu, C.; Watson, R. B.; Ozkan, U. S., *Topics in Catalysis* 41, (2006) 63.
- [54] Solsona, B.; Dejoz, A.; Vázquez, M. I.; Márquez, F.; López Nieto, J. M., *Applied Catalysis A: General* 208, (2001) 99.
- [55] Sam, D. S. H.; Soenen, V.; Volta, J. C., *Journal of Catalysis* 123, (1990) 417.
- [56] Kondratenko, E. V.; Buyevskaya, O. V.; Baerns, M., *Topics in Catalysis* 15, (2001) 175.
- [57] Gao, X. T.; Xin, Q.; Guo, X. X., *Applied Catalysis a-General* 114, (1994) 197.
- [58] Chaar, M. A.; Patel, D.; Kung, M. C.; Kung, H. H., *Journal of Catalysis* 105, (1987) 483.

- [59] Patel, D.; Kung, M. C.; Kung, H. H., *Proceedings, 9th International Congress on Catalysis*, Calgary (Canada), Vol.4 (1988) p. 1554,
- [60] Bertus, B. J., Patent US 4094819 (Philips Petroleum Co.) (1978).
- [61] Bertus, B. J., Patent US 3886090; 3886091 (Philips Petroleum Co.) (1975).
- [62] Ripley, D. L., Patent US 4044066 (Philips Petroleum Co.) (1977).
- [63] Walker, D. W.; Hogan, R. J.; Farha, F., Patent US 4218343 (Philips Petroleum Co.) (1980).
- [64] Owens, L.; Kung, H. H., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 204, (1992) 43.
- [65] Cavani, F.; Trifiro, F., *Catalysis Today* 24, (1995) 307.
- [66] Argyle, M. D.; Chen, K. D.; Bell, A. T.; Iglesia, E., *Journal of Physical Chemistry B* 106, (2002) 5421.
- [67] Mamedov, E. A.; Corberan, V. C., *Applied Catalysis A: General* 127, (1995) 1.
- [68] Bañares, M. A., *Catalysis Today* 51, (1999) 319.
- [69] Chen, K. D.; Bell, A. T.; Iglesia, E., *Journal of Physical Chemistry B* 104, (2000) 1292.
- [70] Argyle, M. D.; Chen, K. D.; Iglesia, E.; Bell, A. T., *Journal of Physical Chemistry B* 109, (2005) 2414.
- [71] Pacheco, M. L.; Soler, J.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Herguido, J.; Menéndez, M.; Santamaría, J., *Catalysis Today* 61, (2000) 101.
- [72] Chen, K. D.; Xie, S. B.; Iglesia, E.; Bell, A. T., *Journal of Catalysis* 189, (2000) 421.
- [73] Abello, M. C.; Gomez, M. F.; Ferretti, O., *Applied Catalysis A: General* 207, (2001) 421.
- [74] Watson, R. B.; Ozkan, U. S., *Journal of Catalysis* 191, (2000) 12.
- [75] Chen, K.; Iglesia, E.; Bell, A. T., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136, (2001) 507.
- [76] Liu, Y., Patent US 6891075 B2 (Symyx Technologies, Inc.) (2005).
- [77] Liu, Y., Patent US 7227049 B2 (Symyx Technologies, Inc.) (2007).
- [78] Botella, P.; García-González, E.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Vázquez, M. I.; González-Calbet, J., *Journal of Catalysis* 232, (2005) 246.
- [79] López Nieto, J. M., *OILGAS, Petróleo, Petroquímica y Gas* 445, (2006) 88.
- [80] Sokolovskii, V. D., *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 32, (1990) 1.
- [81] Cavani, F.; Trifiro, F., *Applied Catalysis A: General* 88, (1992) 115.
- [82] Mamedov, E. A., *Applied Catalysis A: General* 116, (1994) 49.
- [83] Sokolovskii, V. D., *Catalysis Today* 24, (1995) 377.
- [84] Burch, R.; Hayes, M. J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 100, (1995) 13.
- [85] Vedrine, J. C.; Coudurier, G.; Millet, J. M. M., *Catalysis Today* 33, (1997) 3.
- [86] Hartmann, M.; Ernst, S., *Angewandte Chemie-International Edition* 39, (2000) 888.
- [87] Launay, H.; Loridant, S.; Nguyen, D. L.; Volodin, A. M.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Catalysis Today* 128, (2007) 176.
- [88] Dedov, A. G.; Loktev, A. S.; Moiseev, I.; Aboukais, A.; Lamonier, J. F.; Filimonov, I. N., *Applied Catalysis A: General* 245, (2003) 209.
- [89] Ji, S. F.; Xiao, T. C.; Li, S. B.; Chou, L. J.; Zhang, B.; Xu, C. Z.; Hou, R. L.; York, A. P. E.; Green, M. L. H., *Journal of Catalysis* 220, (2003) 47.
- [90] Hickman, D. A., Patent US 6797845 B1 (Dow Global Technologies Inc.) (2004).

- [91] Linke, D.; Wolf, D.; Baerns, M.; Timpe, O.; Schlogl, R.; Zeyss, S.; Dingerdissen, U., *Journal of Catalysis* 205, (2002) 16.
- [92] Li, X. B.; Iglesia, E., *Journal of Physical Chemistry C* 112, (2008) 15001.
- [93] Ushikubo, T.; Nakamura, H.; Koyasu, Y.; Wajiki, S., Patent US 5,380,933 (Mitsubishi Kasei Corporation) (1995).
- [94] Tsuji, H.; Koyasu, Y., *Journal of the American Chemical Society* 124, (2002) 5608.
- [95] Hatano, M.; Kayo, A., Patent EP0318295 (Mitsubishi Kasei Corporation) (1992).
- [96] Ushikubo, T. O., Kazunori; Kayo, Atsushi; Umezawa, Tiaki; Kiyono, Kenichi; Sawaki, Itaru Patent EP 529853 A2 (Mitsubishi Kasei Corp., Japan) (1993).
- [97] Tsuji, H.; Oshima, K.; Koyasu, Y., *Chemistry of Materials* 15, (2003) 2112.
- [98] Cavani, F.; Mezzogori, R.; Pigamo, A.; Trifiro, F.; Etienne, E., *Catalysis Today* 71, (2001) 97.
- [99] Cavani, F.; Etienne, E.; Mezzogori, R.; Pigamo, A.; Trifiro, F., *Catalysis Letters* 75, (2001) 99.
- [100] Sultan, M.; Paul, S.; Fournier, M.; Vanhove, D., *Applied Catalysis A: General* 259, (2004) 141.
- [101] Centi, G.; Nieto, J. L.; Iapalucci, C.; Bruckman, K.; Serwicka, E. M., *Applied Catalysis* 46, (1989) 197.
- [102] Centi, G.; Nieto, J. L.; Pinelli, D.; Trifiro, F., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28, (1989) 400.
- [103] Brkic, D.; Trifiro, F., *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 18, (1979) 333.
- [104] Centi, G.; Trifiro, F.; Ebner, J. R.; Franchetti, V. M., *Chemical Reviews* 88, (1988) 55.
- [105] Lange, J. P., *Cattech* 5, (2001) 82.
- [106] Cavani, F.; Centi, G.; Manenti, I.; Riva, A.; Trifiro, F., *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 22, (1983) 565.
- [107] Cavani, F.; Centi, G.; Trifiro, F., *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 22, (1983) 570.
- [108] Centi, G.; Grasselli, R. K.; Trifiro, F., *Catalysis Today* 13, (1992) 661.
- [109] Weissermel, K. A., H.-J.; *Industrial organic chemistry*, Fourth, completely revised edition 2003 ed.; WILEY-VCH, 2003.
- [110] Sanfiz, A. C., Technische Universität Berlin, 2008.
- [111] Nojiri, N.; Sakai, Y.; Watanabe, Y., *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 37, (1995) 145.
- [112] Lin, M. M., *Applied Catalysis A: General* 207, (2001) 1.
- [113] Patent JP 57009737 A (Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan.) (1982).
- [114] Mestl, G., *Topics in Catalysis* 38, (2006) 69.
- [115] Andersson, A.; Andersson, S. L. T.; Centi, G.; Grasselli, R. K.; Sanati, M.; Trifiro, F., *Applied Catalysis A: General* 113, (1994) 43.
- [116] Guttman, A. T.; Grasselli, R. K.; Brazdil, J. F., Patent US4746641-A (Standard Oil Co Ohio) (1988).
- [117] Nilsson, R.; Lindblad, T.; Andersson, A., *Journal of Catalysis* 148, (1994) 501.
- [118] Centi, G.; Perathoner, S.; Trifiro, F., *Applied Catalysis A: General* 157, (1997) 143.
- [119] Centi, G.; Pesheva, D.; Trifiro, F., *Applied Catalysis* 33, (1987) 343.
- [120] Ai, M., *Catalysis Today* 13, (1992) 679.
- [121] Ai, M., *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 114, (1996) 3.

- [122] Volta, J. C., *Catalysis Today* 32, (1996) 29.
- [123] Landi, G.; Lisi, L.; Volta, J. C., *Chemical Communications*, (2003) 492.
- [124] Ai, M., *Journal of Catalysis* 101, (1986) 389.
- [125] Davis, M. E.; Dillon, C. J.; Holles, J. H.; Labinger, J., *Angewandte Chemie-International Edition* 41, (2002) 858.
- [126] Mizuno, N.; Tateishi, M.; Iwamoto, M., *Applied Catalysis A: General* 128, (1995) L165.
- [127] Ueda, W.; Suzuki, Y., *Chemistry Letters*, (1995) 541.
- [128] Mizuno, N.; Suh, D. J.; Han, W.; Kudo, T., *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 114, (1996) 309.
- [129] Dillon, C. J.; Holles, J. H.; Davis, R. J.; Labinger, J. A.; Davis, M. E., *Journal of Catalysis* 218, (2003) 54.
- [130] Holles, J. H.; Dillon, C. J.; Labinger, J. A.; Davis, M. E., *Journal of Catalysis* 218, (2003) 42.
- [131] Li, W.; Oshihara, K.; Ueda, W., *Applied Catalysis A: General* 182, (1999) 357.
- [132] Ushikubo, T.; Nakamura, H.; Koyasu, Y.; Wajiki, S., Patent EP 608838 A2 (Mitsubishi Kasei Corp., Japan.) (1994).
- [133] Ushikubo T, N. H., Koyasu Y, Wajiki S, Patent US 5,380,933 (1995).
- [134] Takahashi, M.; To, S.; Hirose, T., Patent JP 10120617 A (Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan.) (1998).
- [135] Ushikubo, T.; Koyasu, y.; Nakamura, K.; Wajiki, N., Patent JP 10045664 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan) (1998).
- [136] Millet, J. M. M.; Roussel, H.; Pigamo, A.; Dubois, J. L.; Jumas, J. C., *Applied Catalysis A: General* 232, (2002) 77.
- [137] Vitry, D.; Morikawa, Y.; Dubois, J. L.; Ueda, W., *Topics in Catalysis* 23, (2003) 47.
- [138] Baca, M.; Aouine, M.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Journal of Catalysis* 233, (2005) 234.
- [139] Solsona, B.; Vázquez, M. I.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepción, P.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* 252, (2007) 271.
- [140] Ivars, F.; Solsona, B.; Soriano, M. D.; Lopez Nieto, J. M., *Topics in Catalysis* 50, (2008) 74.
- [141] Korovchenko, P.; Shiju, N. R.; Dozier, A. K.; Graham, U. M.; Guerrero-Perez, M. O.; Guliants, V. V., *Topics in Catalysis* 50, (2008) 43.
- [142] Landi, G.; Lisi, L.; Volta, J. C., *Catalysis Today* 91-92, (2004) 275.
- [143] Han, Y. F.; Wang, H. M.; Cheng, H.; Deng, J. F., *Chemical Communications*, (1999) 521.
- [144] Krieger, H.; Kirch, L. S., Patent EP 10902 (Rohm and Haas Co., USA) (1980).
- [145] Ushikubo, T., Patent JP 10045643 (Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan) (1998).
- [146] Ushikubo, T.; Kinoshita, H.; Watanabe, A., Patent JP 10057813 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan.) (1998).
- [147] Tu, X. L.; Furuta, N.; Sumida, Y.; Takahashi, M.; Niiduma, H., *Catalysis Today* 117, (2006) 259.
- [148] Ueda, W.; Oshihara, K., *Applied Catalysis A: General* 200, (2000) 135.
- [149] Baca, M.; Pigamo, A.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Catalysis Communications* 6, (2005) 215.

- [150] Blasco, T.; Botella, P.; Concepción, P.; López Nieto, J. M.; Martínez-Arias, A.; Prieto, C., *Journal of Catalysis* 228, (2004) 362.
- [151] Ueda, W.; Endo, Y.; Watanabe, N., *Topics in Catalysis* 38, (2006) 261.
- [152] Vitry, D.; Morikawa, Y.; Dubois, J. L.; Ueda, W., *Applied Catalysis A: General* 251, (2003) 411.
- [153] Feng, R. M.; Yang, X. J.; Ji, W. J.; Zhu, H. Y.; Gu, X. D.; Chen, Y.; Han, S.; Hibst, H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 267, (2007) 245.
- [154] Grasselli, R. K.; Burrington, J. D.; Buttrey, D. J.; DeSanto, P.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F.; Weingand, T., *Topics in Catalysis* 23, (2003) 5.
- [155] Thorsteinson, E. M.; Wilson, T. P.; Young, F. G.; Kasai, P. H., *Journal of Catalysis* 52, (1978) 116.
- [156] Adesina, A. A.; Cant, N. W.; Saberi-Moghaddam, A.; Szeto, C. H. L.; Trimm, D. L., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72, (1998) 19.
- [157] Hatano, M.; Kayo, A., Patent EP 318295 A1 ((Mitsubishi Kasei Corp., Japan.) (1989).
- [158] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayo, A.; Umezawa, T.; Kiyono, K.-i.; Sawaki, I.; Nakamura, H., Patent US 5472925 A (Mitsubishi Chemical Corporation, Japan.) (1995).
- [159] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Umezawa, T.; Kiyono, K., Patent EP 512846 A1 (Mitsubishi Kasei Corp., Japan.) (1992).
- [160] Ushikubo, T.; Sawaki, I.; Oshima, K.; Inumaru, K.; Kobayakawa, S.; Kiyono, K., Patent EP 603836 A1 (Mitsubishi Kasei Polytec Co., Japan.) (1994).
- [161] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayo, A.; Vaarkamp, M.; Hatano, M., *Journal of Catalysis* 169, (1997) 394.
- [162] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Numazawa, T.; Vaarkamp, M.; Sawaki, I., *Science and Technology in Catalysis* 1998 121, (1999) 339.
- [163] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayo, A.; Hatano, M., *Spillover and Migration of Surface Species on Catalysts* 112, (1997) 473.
- [164] Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayo, A.; Hatano, M., *Studies in Surface Science and Catalysis* 112, (1997) 473.
- [165] Baca, M.; Millet, J. M. M., *Applied Catalysis A: General* 279, (2005) 67.
- [166] López Nieto, J. M.; Botella, P.; Vázquez, M. I.; Dejoz, A., *Chemical Communications*, (2002) 1906.
- [167] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Dejoz, A.; Vázquez, M. I.; Martínez-Arias, A., *Catalysis Today* 78, (2003) 507.
- [168] López Nieto, J. M.; Botella Asunción, P.; Vázquez Navarro, M. I.; Dejoz García, A., Patent WO 2003064035 A1 (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Spain; Universidad Politecnica de Valencia.) (2003).
- [169] Novakova, E. K.; Vedrine, J. C.; Derouane, E. G., *Journal of Catalysis* 211, (2002) 226.
- [170] Botella, P.; García-González, E.; López Nieto, J. M.; González-Calbet, J. M., *Solid State Sciences* 7, (2005) 507.
- [171] DeSanto, P.; Buttrey, D. J.; Grasselli, R. K.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F.; Toby, B. H.; Vogt, T., *Topics in Catalysis* 23, (2003) 23.
- [172] DeSanto, P.; Buttrey, D. J.; Grasselli, R. K.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F.; Toby, B. H.; Vogt, T., *Zeitschrift Fur Kristallographie* 219, (2004) 152.

- [173] Aouine, M.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Chemical Communications*, (2001) 1180.
- [174] Parmentier, M.; Gleitzer, C.; Courtois, A.; Protas, J., *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 35, (1979) 1963.
- [175] Parmentier, M.; Gleitzer, C.; Tilley, R. J. D., *Journal of Solid State Chemistry* 31, (1980) 305.
- [176] Millet, J. M. M.; Baca, M.; Pigamo, A.; Vitry, D.; Ueda, W.; Dubois, J. L., *Applied Catalysis A: General* 244, (2003) 359.
- [177] Lundberg, M.; Sundberg, M., *Ultramicroscopy* 52, (1993) 429.
- [178] García-González, E.; López Nieto, J. M.; Botella, P.; González-Calbet, J. M., *Chemistry of Materials* 14, (2002) 4416.
- [179] Magneli, A., *Acta Chemica Scandinavica* 7, (1953) 315.
- [180] Ueda, W.; Vitry, D.; Kato, T.; Watanabe, N.; Endo, Y., *Research on Chemical Intermediates* 32, (2006) 217.
- [181] Watanabe, N.; Ueda, W., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, (2006) 607.
- [182] Sadakane, M.; Watanabe, N.; Katou, T.; Nodasaka, Y.; Ueda, W., *Angewandte Chemie-International Edition* 46, (2007) 1493.
- [183] Ueda, W.; Sadakane, M.; Ogihara, H., *Catalysis Today* 132, (2008) 2.
- [184] Safonova, O. V.; Deniau, B.; Millet, J. M. M., *Journal of Physical Chemistry B* 110, (2006) 23962.
- [185] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B., *Catalysis Letters* 78, (2002) 383.
- [186] Baca, M.; Pigamo, A.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Topics in Catalysis* 23, (2003) 39.
- [187] Holmberg, J.; Grasselli, R. K.; Andersson, A., *Applied Catalysis A-General* 270, (2004) 121.
- [188] Hibst, H.; Rosowski, F.; Cox, G., *Catalysis Today* 117, (2006) 234.
- [189] Wagner, J. B.; Timpe, O.; Hamid, F. A.; Trunschke, A.; Wild, U.; Su, D. S.; Widi, R. K.; Abd Hamid, S. B.; Schlogl, R., *Topics in Catalysis* 38, (2006) 51.
- [190] Deniau, B.; Bergeret, G.; Jouguet, B.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M., *Topics in Catalysis* 50, (2008) 33.
- [191] Ivars, F.; Solsona, B.; Rodríguez-Castellón, E.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* 262, (2009) 35.
- [192] Shiju, N. R.; Liang, X. H.; Weimer, A. W.; Liang, C.; Dai, S.; Guliants, V. V., *Journal of the American Chemical Society* 130, (2008) 5850.
- [193] Guliants, V. V.; Bhandari, R.; Hughett, A. R.; Bhatt, S.; Schuler, B. D.; Brongersma, H. H.; Knoester, A.; Gaffney, A. M.; Han, S., *Journal of Physical Chemistry B* 110, (2006) 6129.
- [194] Guliants, V. V.; Bhandari, R.; Brongersma, H. H.; Knoester, A.; Gaffney, A. M.; Han, S., *Journal of Physical Chemistry B* 109, (2005) 10234.
- [195] Sanfiz, A. C.; Hansen, T. W.; Sakthivel, A.; Trunschke, A.; Schlogl, R.; Knoester, A.; Brongersma, H. H.; Looi, M. H.; Hamid, S. B. A., *Journal of Catalysis* 258, (2008) 35.
- [196] Katou, T.; Vitry, D.; Ueda, W., *Catalysis Today* 91-2, (2004) 237.
- [197] Concepción, P.; Botella, P.; López Nieto, J. M., *Applied Catalysis A: General* 278, (2004) 45.
- [198] Yang, X. J.; Feng, R. M.; Ji, W. H.; Au, C. T., *Journal of Catalysis* 253, (2008) 57.

- [199] Espinal, L.; Malinger, K. A.; Espinal, A. E.; Gaffney, A. M.; Suib, S. L., *Advanced Functional Materials* 17, (2007) 2572.
- [200] Yang, X.-J.; Feng, R.-M.; Ji, W.-J.; Au, C.-T., *Journal of Catalysis* 253, (2008) 57.
- [201] Rabenau, A., *Angewandte Chemie-International Edition in English* 24, (1985) 1026.
- [202] Shiju, N. R.; Guliants, V. V., *Chemphyschem* 8, (2007) 1615.
- [203] Shiju, N. R.; Guliants, V. V., *Catalysis Communications* 9, (2008) 2253.
- [204] Lin, M. M., *Applied Catalysis A: General* 250, (2003) 287.
- [205] Beato, P.; Blume, A.; Girgsdies, F.; Jentoft, R. E.; Schlogl, R.; Timpe, O.; Trunschke, A.; Weinberg, G.; Basher, Q.; Hamid, F. A.; Hamid, S. B. A.; Omar, E.; Salim, L. M., *Applied Catalysis A: General* 307, (2006) 137.
- [206] Lin, M. M., *Applied Catalysis A: General* 250, (2003) 305.
- [207] Redlingshofer, H.; Fischer, A.; Weckbecker, C.; Huthmacher, K.; Emig, G., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, (2003) 5482.
- [208] Wong, H. W.; Cesa, M. C.; Golab, J. T.; Brazdil, J. F.; Green, W. H., *Applied Catalysis A: General* 303, (2006) 177.
- [209] Creten, G.; Lafyatis, D. S.; Froment, G. F., *Journal of Catalysis* 154, (1995) 151.
- [210] Estenfelder, M.; Lintz, H. G.; Stein, B.; Gaube, J., *Chemical Engineering and Processing* 37, (1998) 109.
- [211] Krauss, K.; Drochner, A.; Fehlings, M.; Kunert, J.; Vogel, H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 177, (2002) 237.
- [212] Drochner, A.; Kampe, P.; Kunert, J.; Ott, J.; Vogel, H., *Applied Catalysis A: General* 289, (2005) 74.
- [213] Kampe, P.; Giebeler, L.; Samuelis, D.; Kunert, J.; Drochner, A.; Haass, F.; Adams, A. H.; Ott, J.; Endres, S.; Schimanke, G.; Buhrmester, T.; Martin, M.; Fuess, H.; Vogel, H., *Physical Chemistry Chemical Physics* 9, (2007) 3577.
- [214] Estenfelder, M.; Lintz, H. G., *Journal of Catalysis* 195, (2000) 38.
- [215] Catani, R.; Centi, G.; Trifiro, F.; Grasselli, R. K., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31, (1992) 107.
- [216] Centi, G.; Marchi, F.; Perathoner, S., *Applied Catalysis A: General* 149, (1997) 225.
- [217] Kaddouri, A.; Mazzocchia, C.; Tempesti, E., *Applied Catalysis A: General* 180, (1999) 271.
- [218] Lin, M. H.; Desai, T. B.; Kaiser, F. W.; Klugherz, P. D., *Catalysis Today* 61, (2000) 223.
- [219] Luo, L.; Labinger, J. A.; Davis, M. E., *Journal of Catalysis* 200, (2001) 222.
- [220] Balcells, E.; Borgmeier, F.; Grissted, I.; Lintz, H. G., *Catalysis Letters* 87, (2003) 195.
- [221] Balcells, E.; Borgmeier, F.; Grissted, I.; Lintz, H. G.; Rosowski, F., *Applied Catalysis A: General* 266, (2004) 211.
- [222] Fushimi, R.; Shekhtman, S. O.; Gaffney, A.; Han, S.; Yablonsky, G. S.; Gleaves, J. T., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, (2005) 6310.
- [223] Novakova, E. K.; Vedrine, J. C.; Derouane, E. G., *Journal of Catalysis* 211, (2002) 235.
- [224] Naraschewski, F. N.; Jentys, A.; Lercher, J. A., *6th. World Congress on Oxidation Catalysis*, Lille, (2009) p. O80, (Abstracts Book).
- [225] Grasselli, R. K., *Catalysis Today* 99, (2005) 23.
- [226] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B.; Mifsud, A.; Marquez, F., *Journal of Catalysis* 209, (2002) 445.

- [227] Ueda, W.; Oshihara, K.; Vitry, D.; Hisano, T.; Kayashima, Y., *Catalysis Surveys from Japan* 6, (2002) 33.
- [228] Ueda, W.; Vitry, D.; Katou, T., *Catalysis Today* 96, (2004) 235.
- [229] Landi, G.; Lisi, L.; Volta, J. C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 222, (2004) 175.
- [230] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principios de Análisis Instrumental*, 5^a ed.; Mc Graw Hill, 2001.
- [231] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *Journal of the American Chemical Society* 60, (1938) 309.
- [232] Rodríguez-Carvajal, J., *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter* 26, (2001) 12.
- [233] B. Imelik; Védrine, J. C.; *Catalyst characterization: physical techniques for solid materials*; Plenum Press, 1994.
- [234] Siegbahn, K., *Science* 217, (1982) 111.
- [235] Siegbahn, K.; *ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy*; Uppsala, Almqvist & Wiksells, 1967.
- [236] Ghosh, P. K.; *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*; New York : Wiley, 1983.
- [237] Klementiev, K. V., XANES dactyloscope for Windows, freeware, www.desy.de/~klmn/xanda.html
- [238] Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. R.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*; Springer, 2003.
- [239] Burrington, J. D.; Kartisek, C. T.; Grasselli, R. K., *Journal of Catalysis* 87, (1984) 363.
- [240] Jaeger, P.; Germain, J. E., *Bulletin De La Societe Chimique De France Partie I-Physicochimie Des Systemes Liquides Electrochimie Catalyse Genie Chimique*, (1982) 407.
- [241] Bart, J. C. J.; Bossi, A.; Petrini, G.; Battiston, G.; Castellan, A.; Covini, R., *Applied Catalysis* 4, (1982) 153.
- [242] Volta, J. C.; Benaichouba, B.; Mutin, I.; Vedrine, J. C., *Applied Catalysis* 8, (1983) 215.
- [243] Crozat, M.; Germain, J. E., *Bulletin De La Societe Chimique De France*, (1973) 1125.
- [244] Figueras, F.; Forissier, M.; Lacharme, J. P.; Portefaix, J. L., *Applied Catalysis* 19, (1985) 21.
- [245] Shikakura, Y.; Takenaka, S., Patent JP 48001645 U (Nippon Kayaku Co., Ltd.) (1973).
- [246] Millet, J. M. M.; Ponceblanc, H.; Coudurier, G.; Herrmann, J. M.; Vedrine, J. C., *Journal of Catalysis* 142, (1993) 381.
- [247] Moro-Oka, Y.; Ueda, W., *Advances in Catalysis* 40, (1994) 233.
- [248] Guo, J. D.; Zavalij, P.; Whittingham, M. S., *Journal of Solid State Chemistry* 117, (1995) 323.
- [249] Michailovski, A.; Krumeich, F.; Patzke, G. R., *Chemistry of Materials* 16, (2004) 1433.
- [250] Lou, X. W.; Zeng, H. C., *Chemistry of Materials* 14, (2002) 4781.
- [251] Niederberger, M.; Krumeich, F.; Muhr, H. J.; Muller, M.; Nesper, R., *Journal of Materials Chemistry* 11, (2001) 1941.

- [252] Ueda, W.; Vitry, D.; Katou, T., *Catalysis Today* 99, (2005) 43.
- [253] Vitry, D.; Dubois, J. L.; Ueda, W., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 220, (2004) 67.
- [254] Sanfiz, A. C.; Hansen, T. W.; Girgsdies, F.; Timpe, O.; Rodel, E.; Ressler, T.; Trunschke, A.; Schlogl, R., *Topics in Catalysis* 50, (2008) 19.
- [255] Desdevises, F.; Serreau, S.; Vitry, D.; Ueda, W.; Dubois, J. L.; Rodríguez-Carvajal, J.; Fabienne, D.; Stephanie, S.; Damien, V.; Wataru, U., Patent WO2004024665-A1 (Atofina SA; Arkema Inc) (2004).
- [256] Botella, P.; Solsona, B.; Martínez-Arias, A.; López Nieto, J. M., *Catalysis Letters* 74, (2001) 149.
- [257] Oshihara, K.; Hisano, T.; Ueda, W., *Topics in Catalysis* 15, (2001) 153.
- [258] Botella, P.; Concepción, P.; López Nieto, J. M.; Moreno, Y., *Catalysis Today* 99, (2005) 51.
- [259] López Nieto, J. M.; Botella, P.; Solsona, B.; Oliver, J. M., *Catalysis Today* 81, (2003) 87.
- [260] Ivars, F.; Solsona, B.; Hernandez, S.; López Nieto, J. M., *Catalysis Today* 149, (2010) 260.
- [261] Oliver, J. M.; López Nieto, J. M.; Botella, P.; Mifsud, A., *Applied Catalysis A: General* 257, (2004) 67.
- [262] Popova, G. Y.; Andrushkevich, T. V.; Dovlitova, L. S.; Aleshina, G. A.; Chesalov, Y. A.; Ishenko, A. V.; Ishenko, E. V.; Plyasova, L. M.; Malakhov, V. V.; Khramov, M. I., *Applied Catalysis A: General* 353, (2009) 249.
- [263] Deng, Z. H.; Wang, H. X.; Chu, W. L.; Yang, W. S., *Chinese Journal of Catalysis* 29, (2008) 1032.
- [264] Sun, Y. H.; Liu, J. F.; Wang, E. B., *Inorganica Chimica Acta* 117, (1986) 23.
- [265] Botella, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 184, (2002) 335.
- [266] Watanabe, H.; Koyasu, Y., *Applied Catalysis A: General* 194, (2000) 479.
- [267] Hayashi, H.; Shigemoto, N.; Sugiyama, S.; Masaoka, N.; Saitoh, K., *Catalysis Letters* 19, (1993) 273.
- [268] Demeter, M.; Neumann, M.; Reichelt, W., *Surface Science* 454, (2000) 41.
- [269] Al-Saedi, J. N.; Vasudevan, V. K.; Guliants, V. V., *Catalysis Communications* 4, (2003) 537.
- [270] Botella, P.; Concepcion, P.; López Nieto, J. M.; Solsona, B., *Catalysis Letters* 89, (2003) 249.
- [271] Grabowski, R.; Grzybowska, B.; Samson, K.; Sloczynski, J.; Stoch, J.; Wcislo, K., *Applied Catalysis A: General* 125, (1995) 129.
- [272] Chen, K.; Xie, S.; Bell, A. T.; Iglesia, E., *Journal of Catalysis* 195, (2000) 244.
- [273] Martin, C.; Martin, I.; Mendizabal, C.; Rives, V.; Gucci, L.; Solymosi, F.; Tétényi, P., *Studies in Surface Science and Catalysis Volume 75, Part 3*, (1993) 1987.
- [274] Escribano, V. S.; Busca, G.; Lorenzelli, V., *Journal of Physical Chemistry* 94, (1990) 8939.
- [275] Akimoto, M.; Echigoya, E., *Journal of Catalysis* 35, (1974) 278.
- [276] Klisinska, A.; Haras, A.; Samson, K.; Witko, M.; Grzybowska, B., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 210, (2004) 87.
- [277] Grabowski, R.; Grzybowska, B.; Kozłowska, A.; Sloczynski, J.; Wcislo, K.; Barbaux, Y., *Topics in Catalysis* 3, (1996) 277.

- [278] Watson, R. B.; Ozkan, U. S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 194, (2003) 115.
- [279] Grasselli, R.; Buttrey, D.; Burrington, J.; Andersson, A.; Holmberg, J.; Ueda, W.; Kubo, J.; Lugmair, C.; Volpe, A., *Topics in Catalysis* 38, (2006) 7.
- [280] Cariati, F.; Bart, J. C. J.; Sgamellotti, A., *Inorganica Chimica Acta-Articles* 48, (1981) 97.
- [281] Alizadeh, M. H.; Salimi, A. R., *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 65, (2006) 1104.
- [282] Reau, J. M.; Fouassie, C., *Bulletin De La Societe Chimique De France*, (1971) 398.
- [283] Upreti, S.; Ramanan, A., *Journal of Chemical Sciences* 115, (2003) 411.
- [284] Eda, K.; Miyazaki, T.; Hatayama, F.; Nakagawa, M.; Sotani, N., *Journal of Solid State Chemistry* 137, (1998) 12.
- [285] Eda, K.; Chin, K.; Sotani, N.; Whittingham, M. S., *Journal of Solid State Chemistry* 178, (2005) 158.
- [286] Onoda, M.; Matsuda, Y.; Sato, M., *Journal of Solid State Chemistry* 69, (1987) 67.
- [287] Onoda, M.; Toriumi, K.; Matsuda, Y.; Sato, M., *Journal of Solid State Chemistry* 66, (1987) 163.
- [288] Thomas, D. M.; McCarron, E. M., *Materials Research Bulletin* 21, (1986) 945.
- [289] Sotani, N.; Manago, T.; Suzuki, T.; Eda, K., *Journal of Solid State Chemistry* 159, (2001) 87.
- [290] Sotani, N.; Suzuki, T.; Eda, K.; Yanagiishi, M.; Takagi, S.; Hatayama, F., *Journal of Solid State Chemistry* 132, (1997) 330.
- [291] Graham, J.; Wadsley, A. D., *Acta Crystallographica* 20, (1966) 93.
- [292] Ghedira, M.; Chenavas, J.; Marezio, M.; Marcus, J., *Journal of Solid State Chemistry* 57, (1985) 300.
- [293] Wong, J.; Lytle, F. W.; Messmer, R. P.; Maylotte, D. H., *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 30, (1984) 5596.
- [294] Murayama, H.; Vitry, D.; Ueda, W.; Fuchs, G.; Anne, M.; Dubois, J. L., *Applied Catalysis A: General* 318, (2007) 137.
- [295] Liu, R. S.; Cheng, Y. C.; Gundakaram, R.; Jang, L. Y., *Materials Research Bulletin* 36, (2001) 1479.
- [296] Rockenberger, J.; zum Felde, U.; Tischer, M.; Troger, L.; Haase, M.; Weller, H., *Journal of Chemical Physics* 112, (2000) 4296.
- [297] Figueiredo, M. O.; Veiga, J. P.; Silva, T. P.; Mirao, J. P.; Pascarelli, S., *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 238, (2005) 134.
- [298] Parish, R. V.; *NMR, NQR, EPR, and Mossbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, 1^a ed.; Ellis Horwood: Chichester, 1990.
- [299] Louis, C.; Che, M., *Journal of Physical Chemistry* 91, (1987) 2875.
- [300] Dyrek, K.; Che, M., *Chemical Reviews* 97, (1997) 305.
- [301] Botto, I. L.; Vassallo, M.; Fierro, G.; Cordischi, D.; Inversi, M.; Minelli, G., *Journal of Materials Chemistry* 7, (1997) 2279.
- [302] Bondarenka, V.; Grebinskij, S.; Kaciulis, S.; Mattogno, G.; Mickevicius, S., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 107, (2000) 253.
- [303] Nivoix, V.; Gillot, B., *Materials Chemistry and Physics* 63, (2000) 24.
- [304] Grasselli, R. K.; Buttrey, D. J.; DeSanto, P.; Burrington, J. D.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F.; Weingand, T., *Catalysis Today* 91-92, (2004) 251.

- [305] Grabowski, R.; Gumula, A.; Sloczynski, J., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 41, (1980) 1027.
- [306] Védrine, J. C.; Novakova, E. K.; Derouane, E. G., *Catalysis Today* 81, (2003) 247.
- [307] Reiche, R.; Dobler, D.; Holgado, J. P.; Barranco, A.; Martin-Concepcion, A. I.; Yubero, F.; Espinos, J. P.; Gonzalez-Eliphe, A. R., *Surface Science* 537, (2003) 228.
- [308] Andersson, S. L. T., *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 75, (1979) 1356.
- [309] Zhao, L. Z.; Liu, S. H.; Wang, D. H.; Pan, C. H., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 52, (1990) 571.
- [310] Hopfengartner, G.; Borgmann, D.; Rademacher, I.; Wedler, G.; Hums, E.; Spitznagel, G. W., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 63, (1993) 91.
- [311] Ballarini, N.; Cavani, F.; Cortelli, C.; Ligi, S.; Pierelli, F.; Trifiro, F.; Fumagalli, C.; Mazzoni, G.; Monti, T., *Topics in Catalysis* 38, (2006) 147.
- [312] Solsona, B.; Zazhigalov, V. A.; López Nieto, J. M.; Bacherikova, I. V.; Diyuk, E. A., *Applied Catalysis A: General* 249, (2003) 81.
- [313] Loukah, M.; Coudurier, G.; Vedrine, J. C.; Ziyad, M., *Microporous Materials* 4, (1995) 345.
- [314] Han, Y. F.; Wang, H. M.; Cheng, H.; Jin, R. H.; Deng, J. F., *New Journal of Chemistry* 22, (1998) 1175.
- [315] Taufiq-Yap, Y. H.; Saw, C. S.; Irmawati, R., *Catalysis Letters* 105, (2005) 103.
- [316] Li, X. K.; Ji, W. H.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Au, C. T., *Applied Catalysis A: General* 306, (2006) 8.
- [317] Mizuno, N.; Misono, M., *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 2, (1997) 84.
- [318] Galownia, J. M.; Wight, A. P.; Blanc, A.; Labinger, J. A.; Davis, M. E., *Journal of Catalysis* 236, (2005) 356.
- [319] Dai, H. X.; Au, C. T., *Current Topics in Catalysis* 3, (2002) 33.
- [320] Millet, J. M. M., *Topics in Catalysis* 38, (2006) 83.
- [321] Pyrz, W. D.; Blom, D. A.; Shiju, N. R.; Gulians, V. V.; Vogt, T.; Buttrey, D. J., *Journal of Physical Chemistry C* 112, (2008) 10043.
- [322] Lintz, H. G.; Muller, S. P., *Applied Catalysis A: General* 357, (2009) 178.
- [323] Hutchings, G. J., *Journal of Materials Chemistry* 14, (2004) 3385.
- [324] G. Centi, F. C., F. Trifiró; *Selective Oxidation of Hydrocarbons*; Kluwer Academic/Plenum: New York, 2001.
- [325] Centi, G., *Catalysis Today* 16, (1993) 1.
- [326] Centi, G., *Catalysis Today* 16, (1993) 5.
- [327] Escribano, V. S.; Busca, G.; Lorenzelli, V., *Journal of Physical Chemistry* 95, (1991) 5541.
- [328] Xue, Z. Y.; Schrader, G. L., *Journal of Catalysis* 184, (1999) 87.
- [329] Seiyama, T.; Nita, K.; Maehara, T.; Yamazoe, N.; Takita, Y., *Journal of Catalysis* 49, (1977) 164.
- [330] Centi, G.; Golinelli, G.; Busca, G., *Journal of Physical Chemistry* 94, (1990) 6813.
- [331] Busca, G.; Centi, G.; Trifiro, F.; Lorenzelli, V., *Journal of Physical Chemistry* 90, (1986) 1337.
- [332] De Rossi, S.; Lo Jacono, M.; Gardini, M.; Porta, P., *Journal of Catalysis* 146, (1994) 126.

-
- [333] Forzatti, P.; Trifiro, F.; Villa, P. L., *Journal of Catalysis* 52, (1978) 389.
- [334] Forzatti, P.; Trifiro, F.; Villa, P. L., *Journal of Catalysis* 55, (1978) 52.
- [335] Grasselli, R. K., *Topics in Catalysis* 15, (2001) 93.
- [336] Ivars, F.; Botella, P.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Concepción, P.; Vázquez, M. I., *Topics in Catalysis* 38, (2006) 59.
- [337] Bordes, E., *Catalysis Today* 16, (1993) 27.
- [338] Centi, G., *Catalysis Letters* 22, (1993) 53.
- [339] Centi, G.; Lopez, N. J.; Ungarelli, F.; Trifiro, F., *Catalysis Letters* 4, (1990) 309.
- [340] Grzybowska-Swierkosz, B., *Applied Catalysis A: General* 157, (1997) 409.
- [341] Oliver, J. M.; López Nieto, J. M.; Botella, P., *Catalysis Today* 96, (2004) 241.
- [342] Busca, G.; Centi, G.; Trifiro, F.; Lorenzelli, V., *J. Phys. Chem.* 90, (1986) 1337.
- [343] Busca, G.; Centi, G.; Trifiro, F., *J. Am. Chem. Soc.* 107, (1985) 7757.
- [344] McCain, J. H., Patent US 4524236 (Union Carbide Corp. USA) (1985).

ANEXO I

Índice de Tablas, Esquemas y Figuras.

Tabla	Encabezado	Pág.
1.1	Procesos de oxidación más importantes en la Industria Petroquímica.	4
1.2	Influencia de la naturaleza del hidrocarburo sobre la producción de olefinas durante el craqueo con vapor.	6
1.3	Producción global en 2004 de eteno y propeno por pirólisis con vapor.	6
1.4	Rendimientos máximos permitidos termodinámicamente en la deshidrogenación catalítica de alcanos ligeros.	17
1.5	Energías de enlace C-C y C-H.	21
1.6	Ejemplos de posibles aplicaciones de oxidación selectiva de alcanos ligeros a procesos industriales de obtención de compuestos oxigenados de oxidación parcial.	22
1.7	Catalizadores más representativos y eficientes de los tres sistemas catalíticos estudiados para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico	30
3.1	Características generales de los materiales Mo-V-X preparados por síntesis hidrotermal.	104
3.2	Resultados del análisis químico por EDX de los cristales que se observan en las fotografías de SEM	109
3.3	Resultados de los ensayos catalíticos de oxidación de propano sobre los catalizadores óxidos Mo-V-X activados a 600 °C/N ₂ que presentan la estructura tipo M1. (X= Sn, Sb, Te ó Bi)	115
3.4	Características generales de los materiales Mo-V-X-Nb (X= Te ó Sb) obtenidos.	121
3.5	Características generales de los catalizadores MoVTe con o sin Nb, preparados hidrotermalmente con diferentes contenidos de ácido oxálico.	131
3.6	Análisis EDS de catalizadores Mo-V-Te y Mo-V-Te-Nb preparados en presencia o ausencia de ácido oxálico.	138
3.7	Análisis XPS de los catalizadores MoVTeO con o sin Nb, preparados hidrotermalmente con o sin ácido oxálico, y activados a 600 °C.	140

Tabla	Encabezado	Pág.
4.1	Características de los catalizadores MoVSb promovidos con metales alcalinos (por impregnación).	156
4.2	Resultados catalíticos de la oxidación de propano sobre catalizadores MoVSb promovidos con cationes de metales alcalinos (por impregnación).	161
4.3	Resultados catalíticos de la oxidación de propeno sobre catalizadores MoVSb promovidos con metales alcalinos (por impregnación).	164
4.4	Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb preparados con metal alcalino en el gel de síntesis, serie Sb-A4	179
4.5	Resultados de los análisis EDS-SEM de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb preparados con o sin metal alcalino en el gel de síntesis.	188
4.6	Resultados de los experimentos de TPD-NH ₃ sobre catalizadores Mo-V-Sb preparados con metal alcalino en el gel de síntesis, serie Sb-A4.	192
4.7	Resultados catalíticos de oxidación de propano sobre catalizadores Mo-V-Sb preparados con metal alcalino en el gel de síntesis, serie Sb-A4 .	195
4.8	Características de los catalizadores Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-K sometidos a diferentes tratamientos térmicos de activación.	207
4.9	Composición química de la superficie determinada por XPS de los catalizadores Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-K sometidos a diferentes procedimientos de activación.	218
4.10	Resultados catalíticos para oxidación selectiva de propano sobre catalizadores Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-K sometidos a diferentes procedimientos de activación.	221
4.11	Características superficiales de los catalizadores MoV-Sb y MoV-Sb-K sometidos a diferentes procedimientos de activación.	229
5.1	Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb.	239
5.2	Resultados de los análisis por XPS de los catalizadores Mo-V-Sb estudiados en este apartado.	247
5.3	Resultados catalíticos durante la oxidación de propano a 380 °C sobre catalizadores óxidos de Mo-V-Sb.	252

Tabla	Encabezado	Pág.
5.4	Resultados catalíticos obtenidos para la oxidación de propileno sobre los catalizadores óxidos Mo-V-Sb estudiados en este apartado.	256
5.5	Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-A basados en fase M1 (A= Li, Na, K, Rb y Cs).	264
5.6	Parámetros de celda unidad de las estructuras cristalinas de fase M1 que componen los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb y Mo-V-Sb-A (A= Li, Na, K, Rb y Cs).	265
5.7	Características generales de los catalizadores comparados en este apartado.	272
5.8	Resultados del análisis elemental global (ICP-AES) y específico (EDS-HRTEM) de los catalizadores que se comparan en este apartado.	273
5.9	Resultados de XPS de los catalizadores Mo-V-Sb con y sin potasio.	276
5.10	Resultados de los experimentos de TPD-NH ₃ sobre los catalizadores Mo-V-Sb con y sin potasio comparados en este apartado.	280
6.1	Características generales de los catalizadores óxidos MoVTe con o sin Nb, testados en DHO de etano.	300
6.2	Características generales de los catalizadores Mo-V-Sb modificados por impregnación con metal alcalino, testados en DHO de etano.	303
6.3	Características generales de los catalizadores Mo-V-Sb-A (A= Li, Na, K, Rb ó Cs) preparados mediante incorporación de metales alcalinos en el gel de síntesis.	307
6.4	Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb, con y sin metal alcalino, obtenidos mediante tratamiento post-síntesis con disolución acuosa de H ₂ O ₂ .	312
6.5	Características de los catalizadores sintetizados para el estudio de la reacción de oxidación de <i>n</i> -butano.	320
6.6	Resultados catalíticos obtenidos de la Oxidación de <i>n</i> -butano sobre los catalizadores estudiados.	322

6.7	Oxidación de <i>n</i> -butano sobre el catalizador Te-Nb ₃ a diferentes composiciones de alimento para determinar su influencia.	324
6.8	Actividad catalítica y velocidad de formación de Anhídrido Maleico, obtenidas durante la oxidación de <i>n</i> -butano y 1-buteno sobre algunos catalizadores representativos.	334

Esquema	Encabezado	Pág.
1.1	Mecanismo Mars-Van Krevelen simplificado, para una reacción de deshidrogenación oxidativa	12
1.2	Comparativa del proceso de obtención de anhídrido maleico (AM) a partir de <i>n</i> -butano frente al antiguo proceso al que ha sustituido, que empleaba benceno como materia prima.	23
1.3	Esquemas de reacción propuestos para oxidación de propano a ácido acrílico sobre diferentes tipos de catalizadores: a) Te-VPO, b) Te-P/Ni-Mo-O, y c) Mo-V-Te-Nb-O.	48
1.4	Esquema de reacción propuesto por Luo y col. para la oxidación de propano sobre un catalizador Mo ₁ V _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.12} O _x .	49
1.5	Esquema de reacción y constantes cinéticas, propuesto por Balcells y col. para la oxidación de propano sobre un catalizador Mo ₁ V _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.12} O _x	51
1.6	Esquema de reacción y constantes cinéticas, propuesto por Naraschewski y col. para la oxidación selectiva de propano con un catalizador Mo ₁ V _{0.3} Te _{0.17} Nb _{0.1} O _x	52
1.7	Mecanismo de oxidación catalítica de un grupo aldehído a un grupo ácido carboxílico, sobre un catalizador OMM, sin presencia de agua (a), y con presencia de agua en el medio de reacción (b).	55
6.1	Esquema de reacción propuesto para la oxidación de <i>n</i> -butano sobre los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V.	336

Figura	Encabezado	Pág.
1.1	Variación de la selectividad al producto de oxidación parcial frente a la diferente estabilidad de reactivos y productos de cada reacción.	15
1.2	Resultados catalíticos de los catalizadores más representativos para DHO de alcanos: a) DHO de etano; b) DHO de propano; c) DHO de n-butano:	19
1.3	Representación poliédrica del plano [001] de las estructuras de algunos óxidos mixtos de Mo-V: a) fase M2, b) fase M1, c) TeM_5O_{16} ó $Sb_2M_{10}O_{31}$, y d) $(Mo_{1-x}M_x)_5O_{14}$	36
1.4	Coordinación XO_4 formando cadenas infinitas (a), ó XO_3 formando dímeros (b), en el interior de canales hexagonales de algunos bronceos. (X= Te ó Sb)	39
1.5	Esquema general de centros activos y etapas de reacción durante la oxidación de propano a ácido acrílico sobre un catalizador óxido de Mo-V-X con o sin Nb (X= Te ó Sb).	53
2.1	Esquema general del sistema de reacción empleado para llevar a cabo los ensayos catalíticos de oxidación parcial de alcanos ligeros.	90
3.1	DRX de los sólidos Mo-V-X (X= Sn, Sb, Te ó Bi) preparados con SnO_2 , Sb_2O_3 , TeO_2 , ó Bi_2O_3 : Sn-1 (a,b), Sb-1 (c,d), Te-1 (e,f), y Bi-1 (g,h). Sólidos sin activar (izda.), y activados a 600 °C en N_2 (dcha.). Símbolos: (Δ) MoO_3 -orto, (\circ) Fase M1, (\blacksquare) Fase M2, (\bullet) $Mo_4V_6O_{25}$, (\square) SnO_2 , (\blacktriangledown) $Bi_2Mo_3O_{12}$, (\diamond) $VOMoO_4$.	105
3.2	DRX de un sólido Mo-V sin activar obtenido por el método hidrotermal. Símbolos: (\circ) Fase M1 de baja cristalinidad.	107
3.3	Imágenes SEM de los sólidos Mo-V-X sin activar (X= Sn, Sb, Te ó Bi), preparados con SnO_2 , Sb_2O_3 , TeO_2 ó Bi_2O_3 : (a) Sn-1 ; (b) Sb-1 ; (c) Te-1 ; (d) Bi-1 .	108
3.4	DRX de los sólidos Mo-V-X sin activar (izda.), y activados a 600 °C en N_2 (dcha.), preparados con $SnBr_4$, $SbBr_3$, $Sb_2(SO_4)_3$ ó $Bi_2(SO_4)_3$: Sn-2 (a, b), Sb-2 (c, d), Sb-3 (e, f), y Bi-2 (g, h). Símbolos: (\blacktriangle) MoO_3 hexagonal, (Δ) MoO_3 ortorrómbica, (\circ) Fase M1, (\blacksquare) Fase M2, (+) $(Mo_{0.93}V_{0.07})_5O_{14}$.	112
3.5	Imágenes SEM de los sólidos de Mo-V-Sb sin activar, preparados con $SbBr_3$ ó $Sb_2(SO_4)_3$: Sb-2 (a) y Sb-3 (b), respectivamente.	113

Figura	Encabezado	Pág.
3.6	Imágenes SEM de los sólidos Mo-V-X (X= Te ó Sb) activados a 600 °C/N ₂ , preparados con Sb ₂ (SO ₄) ₃ ó TeO ₂ : Sb-3 (a) y Te-1 (b), respectivamente.	115
3.7	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores activados a 600 °C/N ₂ : Te-1 (■), Sb-2 (○) y Sb-3 (●).	116
3.8	DRX de los óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb sin activar (izda.), y activados a 600 °C en N ₂ (dcha.): Te-Nb1 (a, b), Te-Nb2 (c, d), Te-Nb3 (e, f), y Te-Nb5 (g, h). Símbolos: (○) Fase M1, (■) Fase M2, (+) Mo _{5-x} (V/Nb) _x O ₁₄ . (●) Mo ₄ V ₆ O ₂₅ .	122
3.9	DRX de los óxidos mixtos de Mo-V-Sb-Nb sin activar (izda.), y activados a 600 °C en N ₂ (dcha.): Sb-Nb1 (a, b), Sb-Nb2 (c, d), Sb-Nb3 (e, f), y Sb-Nb4 (g, h). Símbolos: (○) Fase M1, (■) Fase M2, (+) Mo _{5-x} (V/Nb) _x O ₁₄ [JCPDS: 31-1437, 27-1310], (Δ) MoO ₃ ortorrómbica, (▲) Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁ .	124
3.10	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano para la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-X-Nb activados a 600 °C/N ₂ (X= Te (azul) ó Sb (rojo)): Te-Nb1 (▲), Te-Nb2 (■), Te-Nb3 (○), Te-Nb5 (◆) y Sb-Nb4 (●). Se incluyen las líneas de tendencia de los resultados de los catalizadores sin Nb: Te-1 (línea-punto) y Sb-3 (líne-línea).	126
3.11	Variación del contenido de telurio en los catalizadores Mo-V- Te (●) y Mo-V- Te-Nb (□), activados a 600 °C/N ₂ , con la relación molar oxalato/Mo en el gel de síntesis hidrotermal.	132
3.12	DRX de los óxidos mixtos de Mo-V- Te (izqda.) y Mo-V- Te-Nb (dcha.) sin activar , obtenidos hidrotermalmente con distintas relaciones oxalato/Mo en el gel de síntesis: Te-Ox0 (a), Te-Ox2 (b), Te-Ox4 (c), Te-Ox6 (d), Te-Ox10 (e), TeNb-Ox0 (f), TeNb-Ox1 (g), TeNb-Ox2 (h), TeNb-Ox4 (i), TeNb-Ox6 (j), TeNb-Ox8 (k), y TeNb-Ox10 (m).	134
3.13	DRX de los sólidos Mo-V- Te (izqda.) y MoV- Te-Nb (dcha.) activados a 600 °C/N ₂ : Te-Ox0 (a), Te-Ox2 (b), Te-Ox4 (c), Te-Ox6 (d), Te-Ox10 (e), TeNb-Ox0 (f), TeNb-Ox1 (g), TeNb-Ox2 (h), TeNb-Ox4 (i), TeNb-Ox6 (j), TeNb-Ox8 (k), y TeNb-Ox10 (m). Símbolos: (▲) TeMo ₅ O ₁₆ ; (+) (Mo _{0.93} V _{0.07}) ₅ O ₁₄ ; (○) fase M1 (Te ₂ M ₂₀ O ₅₇); (■) fase M2 (Te _{0.33} MO _{3.33}). M = Mo, V, Nb.	135

Figura	Encabezado	Pág.
3.14	Imágenes SEM de los catalizadores activados de Mo-V-Te (a, b) y Mo-V-Te-Nb (c, d), preparados sin oxalato (a, c) o con oxalato (b, d) en el gel de síntesis: Te-Ox0 (a), Te-Ox6 (b), TeNb-Ox0 (c), y TeNb-Ox6 .	137
3.15	Variación de la conversión de propano (a) y de la selectividad a ácido acrílico (AA) (b) con la relación molar oxalato/Mo empleada en el gel de síntesis del catalizador. Ambas obtenidas durante la oxidación de propano sobre los catalizadores activados resultantes: Mo-V-Te (○) y Mo-V-Te-Nb (●). Condiciones de reacción: tiempo de contacto, W/F, de 200 g _{cat} h (mol _{C₃H₈}) ⁻¹ ; T ^a = 380 °C; relación molar C ₃ H ₈ /O ₂ /He/H ₂ O de 4/8/58/30.	142
4.1	DRX de los catalizadores MoVSbO sin dopar y dopados con metal alcalino activados a 500 °C (izqda.) ó a 600 °C (dcha.). Catalizadores: (a) Sb-i-500 ; (b) Sb-i-Li500 ; (c) Sb-i-K500 ; (d) Sb-i-Cs500 ; (e) Sb-i-600 ; (f) Sb-i-Li600 ; (g) Sb-i-Na600 ; (h) Sb-i-K600 ; (i) Sb-i-Cs600 . Símbolos: (○) Fase M1, (■) Fase M2 y (Δ) Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁ .	158
4.2	Curvas de TPD-NH ₃ normalizadas por unidad de masa de catalizador, obtenidas para los catalizadores MoVSb promovidos con diferentes cationes de metales alcalinos (por impregnación) y activados a 500°C/N ₂ (a), ó 600°C/N ₂ (b). Comparativamente se incluye la curva del catalizador de partida sin promotor, Sb-3 .	159
4.3	Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano, durante la oxidación de propano sobre los catalizadores impregnados y tratados a 500 °C, Sb-i-A500 (a), ó 600 °C, Sb-i-A600 (b). (A= Li, Na, K o Cs). Comparativamente se han incluido los catalizadores sin metal alcalino (Sb-i-500 y Sb-i-600) sometidos al mismo tratamiento pero sólo con agua. Condiciones de reacción en el texto y en apartado 2.4.	162
4.4	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propeno durante la oxidación de propeno sobre los catalizadores impregnados y tratados a 500 °C (a) ó 600 °C (b). Símbolos: X= 500 (vacío), X= 600 (relleno); Catalizador Sb-i-X (◇, ◆), Sb-i-LiX (□, ■), Sb-i-NaX (○, ●), Sb-i-KX (△, ▲), Sb-i-CsX (▽, ▼). Temperatura de reacción 380 °C, y tiempo de contacto, W/F, de 75 g _{cat} h (mol _{C₃H₈}) ⁻¹ . Resto de condiciones en el apartado 2.4.	165

Figura	Encabezado	Pág.
4.5	Variación de la actividad catalítica específica (en $\text{mmol}_{\text{HC}} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$) obtenida durante la oxidación de propano (a) o propeno (b) sobre los catalizadores MoVSbO impregnados con cationes de metales alcalinos y activados a 500 °C (●) ó 600 °C (○). Catalizadores Sb-i-AX (A= Li, Na, K ó Cs; X= T ^a activación). Condiciones de reacción en las Tablas 4.2 y 4.3.	167
4.6	Variación de la descomposición de fases M1 (●) y M2 (○) durante la activación a 600 °C de los catalizadores MoVSbO impregnados con metal alcalino (Sb-i-A600), en función del radio iónico del catión de metal alcalino: Li (0.60 Å), Na (0.95, Å), K (1.33, Å), Cs (1.69, Å).	169
4.7	Selectividad a ácido acrílico (AA) obtenida durante la oxidación de propano (a), o propeno (b), (a 380 °C e iso-conversión de hidrocarburo del 20 %) sobre los catalizadores Sb-i-AX. X= 500 (●) ó 600 °C (○). A= Li, Na, K ó Cs. Comparativamente se han incluido los catalizadores sin metal alcalino (Sb-i-500 y Sb-i-600) impregnados sólo con H ₂ O. Resto de condiciones en el apartado 2.4.	171
4.8	Variación de la selectividad a los principales productos de reacción con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano sobre los catalizadores Sb-3 (a) y Sb-i-K600 (b). Símbolos: (▲) propeno, (●) ácido acético, (■) ácido acrílico y (○) CO _x (CO y CO ₂).	172
4.9	Selectividad a ácido acrílico (AA) (a), ácido acético (HAc) (b), y CO _x (c) durante la oxidación de propano sobre los catalizadores Sb-i-AX en función del catión de metal alcalino (A= Li, Na, K ó Cs) y de la temperatura de activación X= 500 (blanco) ó 600 °C (color). También se incluyen los catalizadores de referencia Sb-i-500 y Sb-i-600 impregnados sólo con H ₂ O. Condiciones de reacción: 380 °C y conversión de propano del 20 %. Resto de condiciones en el texto.	173
4.10	Esquema de reacción para la oxidación de propano sobre catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos Mo-V-Sb.	174
4.11	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) (para una conversión de propano del 30 %) con la relación atómica K/Mo usada para impregnar un catalizador MoVSbO, activado posteriormente a 500 (■) ó 600 °C (●).	176

Figura	Encabezado	Pág.
4.12	Difractogramas de rayos-X de los catalizadores MoVSbO con y sin metal alcalino, antes (izq.) y después de la activación a 600 °C/N ₂ (dcha.): Sb-3 , (a, g); Sb-Li4 , (b, h); Sb-Na4 , (c, i); Sb-K4 , (d, j); Sb-Rb4 , (e, k); Sb-Cs4 , (f, m). Símbolos: (○) Fase M1, (■) Fase M2 y (Δ) Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁ .	181
4.13	Difractogramas de rayos-X de catalizadores óxidos Mo-V-Sb-A (A = Li ó K) preparados con diferente cantidad (A/Mo entre 0.02 y 0.08) de Li (izq.) o de K (dcha.) y activados a 600 °C/N ₂ : a) Sb-Li2 , b) Sb-Li4 , c) Sb-Li8 , d) Sb-K4 , e) Sb-K6 , f) Sb-K8 . Símbolos: (Δ) Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁ .	182
4.14	Difractogramas de rayos-X de catalizadores óxidos Mo-V-Sb-A (A = Rb ó Cs) preparados con diferente cantidad (A/Mo entre 0.02 y 0.08) de Rb (izq.) o de Cs (dcha.) y activados a 600 °C/N ₂ : a) Sb-Rb2 , b) Sb-Rb4 , c) Sb-Rb6 , d) Sb-Cs2 , e) Sb-Cs4 , f) Sb-Cs8 . Símbolos: (◆) Molibdita hexagonal.	184
4.15	Imágenes de SEM del catalizador Sb-3 activado a 600 °C/N ₂ . Los puntos numerados marcan las zonas donde se han realizado análisis con EDS (resultados en la Tabla 4.5).	185
4.16	Imágenes de SEM de los catalizadores de la serie Sb-A4 activados: a) Sb-Li4 , b) Sb-Na4 , c) Sb-K4 , y d) Sb-Rb4 . Los números marcan las zonas donde se han realizado análisis con EDS (resultados en la Tabla 4.5).	186
4.17	Imágen de SEM para el catalizador Sb-Cs4 . Los números marcan las zonas donde se han realizado análisis con EDS (resultados en la Tabla 4.5).	187
4.18	Espectros de transmisión IR de los catalizadores: a) Sb-3 ; b) Sb-Li4 ; c) Sb-Na4 ; d) Sb-K4 ; e) Sb-Rb4 ; f) Sb-Cs4 .	190
4.19	Curvas de TPD-NH ₃ obtenidas para los catalizadores de la serie Sb-A4 , basados en óxidos mixtos de Mo-V-Sb-A (A= Li, Na, K, ó Cs). Comparativamente, se incluyen los resultados del catalizador preparado sin metal alcalino (Sb-3).	191
4.20	Variación de la conversión de propano (□) y de la selectividad a ácido acrílico (●) en función de la relación atómica K/Mo empleada en el gel de síntesis (para preparar el catalizador), obtenidas durante la oxidación de propano sobre catalizadores óxidos Mo-V-Sb-K resultantes. Condiciones de reacción en el texto y en el apartado 2.4.	194

Figura	Encabezado	Pág.
4.21	Variación de la actividad catalítica específica, expresada en $\text{mmol}_{\text{C}_3\text{H}_8} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$, obtenida (a 400 °C y a un tiempo de contacto de 400 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$) durante la oxidación de propano sobre los catalizadores Sb-3 y Sb-A4.	196
4.22	Variación de la selectividad a ácido acrílico con la conversión de propano, durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores Sb-A4 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs; relación molar A/Mo= 0.04 en el gel). Símbolos: Sb-Li4 (\blacktriangle), Sb-Na4 (\blacksquare), Sb-K4 (\triangle), Sb-Rb4 (\circ) y Sb-Cs4 (\times). Comparativamente se incluyen los resultados del catalizador sin metal alcalino, Sb-3 (\square).	197
4.23	Variación del contenido de metal alcalino incorporado (relación molar A/Mo) en los catalizadores de la serie Sb-A4 en función del radio iónico del catión de metal alcalino. A= Li (0.60 Å), Na (0.95, Å), K (1.33, Å), Rb (1.49 Å), ó Cs (1.69 Å).	198
4.24	Variación de la conversión de propano (a 400 °C y a un tiempo de contacto de 400 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h} (\text{mol}_{\text{C}_3\text{H}_8})^{-1}$) (a), y de la selectividad a ácido acrílico (AA) (a 380 °C y a iso-conversión de propano del 25%) (b), obtenidas durante la oxidación de propano sobre el catalizador sin metal alcalino (Sb-3) y los catalizadores de la serie Sb-A4 (A= Li, Na, K, Rb, Cs; relación atómica A/Mo= 0.04 en gel).	199
4.25	DRX de los catalizadores Sb-3- (izda.) y Sb-K4- (dcha.): (a, b) - P , (c, d) - T0 , (e, f) - T1 , (g, h) - T2 , (i, j) - T3 , (k, m) - T4 .	208
4.26	Espectros XANES del borde-K de vanadio para los catalizadores Sb-3- y Sb-K4- activados con diferentes tratamientos: - T2 (a, d), - T3 (b, e), y - T4 (c, f). Comparativamente, se incluyen los espectros de los compuestos de referencia V_2O_5 , MgV_2O_6 y VOMoO_4 .	210
4.27	Espectros XANES del borde-L ₁ de antimonio para los catalizadores Sb-3- activados con diferentes tratamientos térmicos: - T0 (a), - T1 (b), - T2 (c), - T3 (d) y - T4 (e). Comparativamente, se incluyen los espectros de los compuestos de referencia Sb_2O_3 y FeSbO_4 .	212
4.28	Espectros XANES del borde-K del antimonio para los catalizadores Sb-K4- activados con diferentes tratamientos: - T0 (a), - T1 (b), - T2 (c), - T3 (d) y - T4 (e). Comparativamente, se incluyen los espectros de los compuestos de referencia Sb_2O_3 and Sb_2O_5 .	213

Figura	Encabezado	Pág.
4.29	Espectros EPR de los catalizadores Sb-3-T3 (abajo) y Sb-K4-T3 (arriba): a) primera derivada de la señal y simulación del espectro. b) primera derivada ampliada y centrada. c) tercera derivada ampliada.	216
4.30	Espectros de XPS de V $2p_{3/2}$ sobre catalizadores Sb-3- (izq.) y Sb-K4- (dcha.) sometidos a diferentes tratamientos de activación: -T1 (a), -T2 (b), -T3 (c), y -T4 (d). CPS: cuentas por segundo.	219
4.31	Espectros XPS de Sb $3d_{3/2}$ XPS sobre catalizadores Sb-3- (izq.) y Sb-K4- (dcha.) activados con diferentes tratamientos: -T1 (a), -T2 (b), -T3 (c), y -T4 (d). CPS: cuentas por segundo.	220
4.32	a) Actividad catalítica específica (10^{-2} mmol _{C₃H₈} h ⁻¹ m ⁻²) obtenida para un tiempo de contacto, W/F, de 200 g _{Cat.} h (mol _{C₃H₈}) ⁻¹ , y b) Selectividad a ácido acrílico (AA) a isoconversión de propano del 30 %; ambas obtenidas durante la oxidación selectiva de propano a 380 °C sobre catalizadores Sb-3- (blanco) y Sb-K4-K- (rojo) sometidos a diferentes tratamientos de activación (T1 , T2 , T3 y T4).	222
4.33	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre catalizadores Sb-3- (vacío) y Sb-K4- (lleno) activados por diferentes tratamientos: -T1 , -T2 , -T3 y -T4 (ver leyenda).	223
4.34	Evolución de la composición química y de los estados de oxidación de vanadio y antimonio determinados por XPS, en los catalizadores Sb-3- y Sb-K4- sometidos a diferentes tratamientos de activación.	227
4.35	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) (obtenida a isoconversión de propano del 30 %) frente a la densidad superficial de centros ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$) de los catalizadores Sb-3- (rojo) y Sb-K4- (blanco) sometidos a diferentes tratamientos de activación: -T2 , -T3 y -T4 . (Ver Tabla 4.11)	228
5.1	DRX de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb de la serie Sb-3Ln: Sb-3L1 (a), Sb-3L2 (b), y Sb-3L3 (c). Comparativamente se incluyen los catalizadores: Sb-3 (d), y Sb-4 (e) . Símbolos: (○) (SbO) ₂ M ₂₀ O ₅₆ (fase M1); (■) (Sb ₂ O)M ₆ O ₁₈ (fase M2).	240

Figura	Encabezado	Pág.
5.2	DRX del sólido L3-W obtenido de las aguas de lavado del catalizador Sb-3L3 . Comparativamente se incluyen los DRX de los catalizadores Sb-3L1 y Sb-3L3 . Las líneas discontinuas indican los picos de difracción más característicos de la fase $\text{Mo}_{0.32}\text{SbO}_{3.3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS: 44-0054).	241
5.3	Micrografías de TEM de los catalizadores óxidos mixtos de Mo-V-Sb: Sb-3 (a) y Sb-4 (b).	243
5.4	Micrografías TEM de los catalizadores óxidos de Mo-V-de la serie Sb-3Ln : Sb-3L1 (a), Sb-3L2 (b) y Sb-3L3 (c). Comparativamente se incluye una micrografía del sólido L3-W (d) obtenido de las aguas de lavado del catalizador Sb-3L3	244
5.5	Espectros de Infrarrojo de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb estudiados en este apartado: Sb-3L1 (a), Sb-3L2 (b), Sb-3L3 (c), Sb-3 (d), Sb-4 (e).	246
5.6	Espectros XPS del nivel $3d_{3/2}$ del antimonio para los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb: Sb-3L1 (a), Sb-3L2 (b), Sb-3L3 (c), Sb-3 (d), y Sb-4 (e). CPS: cuentas por segundo.	249
5.7	Curvas de TPD- NH_3 de los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb basados en fase M1 (Sb-3L1 y Sb-3L3), en fase M2 (Sb-4), y en mezcla de fases M1 y M2 (Sb-3). Ver leyenda.	251
5.8	Variación de la conversión de propano con la temperatura de reacción durante la oxidación de propano sobre los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb: Sb-3L1 , Sb-3L2 , y Sb-3L3 , y Sb-3 .	253
5.9	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) (a), y de la selectividad a ácido acético (Hac) (b) con la conversión de propano, obtenidas durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores óxidos de Mo-V-Sb (ver leyenda). Alimento: $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He}/\text{H}_2\text{O} = 4/8/58/30$.	254
5.10	DRX de los catalizadores de la serie Sb-A4-L3 : A= Li (b), Na (c), K (d), Rb (e), ó Cs (f). Comparativamente se incluye el DRX del catalizador Mo-V-Sb sin dopar obtenido con el mismo procedimiento: Sb-3L3 (a).	261
5.11	Imágenes SEM de los catalizadores de la serie Sb-A4-L3 : A= Li (b), Na (c), K (d), Rb (e), ó Cs (f). Comparativamente se incluye una imagen del catalizador Mo-V-Sb sin dopar obtenido con el mismo procedimiento: Sb-3L3 (a).	263

Figura	Encabezado	Pág.
5.12	Representación de los parámetros de celda unidad (a, b, c y Volumen) de las estructuras cristalinas de fase M1 que componen los catalizadores monofásicos de la serie Sb-A4-L3 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs). Comparativamente se incluyen los resultados del catalizador sin alcalino Sb-3L3. Parámetros obtenidos mediante refinamiento por el método de Rietveld a partir de los correspondientes DRX de la Fig. 5.10.	266
5.13	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre cada uno de los catalizadores de la serie Sb-A4-L3 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs). Alimento: C ₃ H ₈ /O ₂ /He/H ₂ O = 4/8/58/30.	267
5.14	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA), en condiciones de isoconversión de propano del 40 %, en función de los parámetros de celda unidad (a, b, c y volumen) de la estructura cristalina tipo M1 que compone cada uno de los catalizadores Sb-A4-L3 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs). Condiciones experimentales: T ^a = 380 °C; relación molar C ₃ H ₈ /O ₂ /He/H ₂ O = 4/8/58/30.	270
5.15	Imágenes de microscopía de alta resolución (HRTEM) de los catalizadores: Sb-3 (a) y (b); Sb-3L3 (c); Sb-K4 (d) y (e); Sb-K4-L3 (f). Los números 1 y 2 indican las fases cristalinas M1 y M2, respectivamente.	274
5.16	Curvas de TPD-NH ₃ para los catalizadores Sb-3 (a), Sb-i-K600 (b), Sb-3L3 (c), Sb-3L3-iK (d), Sb-K4 (e), y Sb-K4-L3 (f). Normalizadas por unidad de masa y de superficie del catalizador.	279
5.17	Deconvolución de las curvas de TPD-NH ₃ de los catalizadores Sb-3 (a), Sb-i-K600 (b), Sb-3L3 (c), Sb-3L3-iK (d), Sb-K4 (e), y Sb-K4-L3 (f); normalizadas por unidad de masa y de superficie del catalizador. Leyenda: curva experimental (—), curva señal tipo 1 calculada (- · -), curva señal tipo 2 calculada (····), curva señal tipo 3 calculada (- · · -), simulación señal principal (----).	281
5.18	Conversión de propano durante su oxidación parcial a 380 °C y a un tiempo de contacto, W/F, de 400 g _{Cat} h (mol _{C₃H₈}) ⁻¹ sobre los catalizadores Sb-3, Sb-i-K600, Sb-3L3, Sb-3L3-iK, Sb-K4, y Sb-K4-L3	282
5.19	Variación de la selectividad a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores Sb-3 (◇), Sb-i-K600 (◆), Sb-3L3 (△), Sb-3L3-iK (▲), Sb-K4 (○), y Sb-K4-L3 (●).	283

Figura	Encabezado	Pág.
5.20	Variación del rendimiento a ácido acrílico (AA) con la conversión de propano, obtenida durante la oxidación de propano a 380 °C sobre los catalizadores Sb-3 (◇), Sb-i-K600 (◆), Sb-3L3 (△), Sb-3L3-iK (▲), Sb-K4 (○), y Sb-K4-L3 (●).	284
5.21	Selectividad a ácido acrílico (AA) en función del área bajo la curva de la señal tipo 2 obtenida a partir de los resultados de TPD-NH ₃ , para cada uno de los catalizadores siguientes: Sb-3, Sb-3-iK600, Sb-3L3, Sb-3L3-iK, Sb-K4, y Sb-K4-L3 (ver Tabla 8.10). Condiciones de reacción en el texto.	287
6.1	Variación de la conversión de etano (a) y de la selectividad a etileno (b) con la relación molar oxalato/Mo en el gel de síntesis, obtenidas durante la oxidación de etano sobre los catalizadores MoVTe (○) y MoVTeNb (●). Condiciones experimentales: W/F= 40 g _{cat} h (mol _{C₂H₆}) ⁻¹ ; T ^a = 380 °C; Alimentación: relación molar C ₂ H ₆ /O ₂ /He = 30/20/50.	301
6.2	Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano, durante la DHO de etano sobre los catalizadores: Sb-i-K500 (Δ), Sb-i-K600v (■), Sb-i-K600c (■), y Sb-3 (□) (ver Tabla 6.2). Condiciones experimentales: T ^a = 380 °C; relación molar C ₂ H ₆ /O ₂ /He = 30/20/50.	304
6.3	Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano, obtenida durante la DHO de etano sobre los catalizadores MoVSbO modificados por impregnación con diferentes metales alcalinos (Li, Na, K ó Cs) activados a 600 °C. Comparativamente se incluyen los resultados de catalizador de origen Sb-3 (ver Leyenda). Condiciones de reacción: T ^a = 400 °C; relación molar C ₂ H ₆ /O ₂ /He = 30/20/50.	306
6.4	Variación de la actividad catalítica específica (mmol _{C₂H₆} h ⁻¹ m ⁻²) a un tiempo de contacto, W/F, de 40 g _{cat} h (mol _{C₂H₆}) ⁻¹ (a), y de la selectividad a etileno (a isoconversión de etano del 30 %) (b), con la relación molar K/Mo empleada en el gel de síntesis de los catalizadores óxidos de MoV-Sb-K. Condiciones de reacción: T ^a = 400 °C; relación molar C ₂ H ₆ /O ₂ /He = 30/20/50.	308
6.5	Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano, durante la DHO de etano a 400 °C sobre los catalizadores: Sb-Li4 (■), Sb-Na4 (●), Sb-K4 (▲), Sb-Rb4 (○) y Sb-Cs4 (▲). Comparativamente se incluyen los resultados del catalizador sin metal alcalino, Sb-3 (□). Relación molar C ₂ H ₆ /O ₂ /He = 30/20/50.	309

Figura	Encabezado	Pág.
6.6	Representación de la actividad catalítica específica ($\text{mmol}_{\text{C}_2\text{H}_6} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$), obtenida en la DHO de etano (a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y a un tiempo de contacto, W/F, de $40 \text{ gcat h (mol}_{\text{C}_2\text{H}_6})^{-1}$) con los catalizadores de la serie Sb-A4 (A= Li, Na, K, Rb ó Cs), frente al radio iónico del metal alcalino incorporado (●): Li, $0,60 \text{ \AA}$; Na, $0,95 \text{ \AA}$; K, $1,33 \text{ \AA}$; Rb, $1,49 \text{ \AA}$; y Cs, $1,69 \text{ \AA}$. Comparativamente se incluye el dato del catalizador sin dopar Sb-3 (□). Relación molar $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{He} = 30/20/50$.	310
6.7	a) Variación de la conversión de etano con la temperatura de reacción (a un tiempo de contacto, W/F, de $40 \text{ gcat h mol}_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1}$), y b) Variación de la selectividad a eteno con la conversión de etano a $400 \text{ }^\circ\text{C}$; durante la DHO de etano sobre catalizadores MoVSbO: Sb-3L1 (■), Sb-3L2 (●), Sb-3L3 (△); y el catalizador original Sb-3 (○). Relación molar $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{He}$ de $30/10/60$.	313
6.8	Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano, durante la DHO de etano a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre los catalizadores: Sb-3L3 (△), Sb-Li4-L3 (■), Sb-Na4-L3 (●), Sb-K4-L3 (▲), Sb-Rb4-L3 (○) y Sb-Cs4-L3 (▲).	314
6.9	Selectividad a etileno (a isoconversión de etano del 40%) durante la DHO de etano sobre los catalizadores de origen Sb-3 y Sb-A4 (negro), y los catalizadores Sb-3L3 y Sb-A4-L3 (blanco) obtenidos mediante tratamiento post-síntesis de los anteriores. (A= Li, Na, K, Rb ó Cs). Condiciones de reacción: $T^a = 400 \text{ }^\circ\text{C}$; relación molar $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{He} = 30/20/50$.	315
6.10	Representación de la selectividad a eteno (para DHO de etano) frente a la selectividad a ácido acrílico (para oxidación parcial de propano), de los catalizadores estudiados en DHO de etano y selectivos a ácido acrílico. Ambas selectividades obtenidas para una conversión de alcano alrededor del 30% .	316
6.11	DRX de un catalizador MoVNbO (Nb-1 , activado a $600 \text{ }^\circ\text{C}/\text{N}_2$) (a) y de un catalizador basado en pirofosfato de vanadilo (VPO-a , activado en condiciones de reacción) (b). Símbolos: (●) $\text{Mo}_5\text{-x}(\text{V/Nb})_x\text{O}_{14}$, (○) $\text{Mo}_{0,67}\text{V}_{0,33}\text{O}_2$, (*) $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.	321
6.12	Selectividad a anhídrido maleico (AM) con la conversión de <i>n</i> -butano, obtenida durante la oxidación de <i>n</i> -butano a $380 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre los catalizadores de óxidos mixtos con Mo-V: Nb-1 (▲), Sb-3 (○), Te-1 (□), Sb-Nb4 (●), Te-Nb3 (■). Condiciones de reacción: $380 \text{ }^\circ\text{C}$; relación molar $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{He} = 1.5/8.5/80$.	323

Figura	Encabezado	Pág.
6.13	Variación de la conversión de 1-buteno (\square) y del rendimiento a anhídrido maleico (\bullet) con la temperatura de reacción, obtenido durante la oxidación de 1-buteno sobre los catalizadores: a) Sb-3 , b) Te-Nb3 , y c) VPO-a . Condiciones de reacción: 1.5 % de hidrocarburo en aire, GHSV= 21750 h ⁻¹ (GHSV= 7250 h ⁻¹ para el catalizador VPO-a).	326
6.14	Variación de la selectividad a los principales productos de oxidación parcial, con la temperatura de reacción, obtenidos durante la oxidación de 1-buteno sobre los catalizadores Sb-3 (\blacktriangle), Te-Nb3 (\blacksquare), y VPO-a (\bullet): anhídrido maleico (a), 2-buteno (b), butadieno (c), ácido acrílico (d) o ácido acético (e). Condiciones de reacción como en la Figura 6.13.	327
6.15	FTIR de los experimentos de adsorción/desorción de 1-buteno sobre el catalizador Te-Nb3 , a las temperaturas de desorción: 100 (a), 200 (b), y 350 °C (c); y después de introducir oxígeno a 350 °C durante 10 min. (e).	329
6.16	FTIR de los experimentos de adsorción/desorción de 1-buteno sobre el catalizador Sb-3 , a las temperaturas de desorción: 100 (a), 150 (b), y 350 °C (c).	331
6.17	FTIR de los experimentos de adsorción/desorción de 1-buteno sobre el catalizador VPO-a , a las temperaturas de desorción: 100 (a), 200 (b), 300 (c), y 350 °C (d); y después de introducir oxígeno a 350 °C durante 2 (e-1), 5 (e-2), y 10 min. (e-3).	332
6.18	Selectividad a olefinas y productos oxigenados de oxidación parcial (POOP) obtenida durante la oxidación de etano, propano, y <i>n</i> -butano sobre los catalizadores Te-Nb3 (a) y VPO-a (b). Condiciones de reacción: relación molar Alcano/O ₂ /He= 4/8/88; temperatura de reacción de 380 °C; Isoconversión de alcano del 30 %. Productos de reacción: (i) etileno a partir de etano, (ii) propileno y ácido acrílico (AA) a partir de propano, (iii) butenos (C ₄ ⁼) y anhídrido maleico (AM) a partir de butano	341
6.19	Relación entre la selectividad a anhídrido maleico obtenida durante la oxidación de <i>n</i> -butano y la selectividad a ácido acrílico obtenida durante la oxidación de propano, sobre los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de Mo-V y el catalizador VPO-a . Temperatura de reacción de 380 °C; Conversión de alcano del 20-30 %.	343

ANEXO II

Reactivos utilizados

A) Reactivos sólidos:

- Heptamolibdato amónico-tetrahidrato 99 % (MERCK)
 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Mr= 1235.86 g mol⁻¹
CAS: 12027-67-7
- Sulfato de vanadilo hidrato 97 % (SIGMA-ALDRICH)
 $\text{VOSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (X ca. 3.0-5.0)
Mr= 163.0 g mol⁻¹
CAS: 123334-20-3
Nota: Para cada bote de reactivo empleado se determinó experimentalmente: cantidad de moles de vanadio por g de reactivo, mediante análisis químico (ICP-AES); y la cantidad de agua, mediante TG.
- Sulfato de antimonio (III) 95.0 % (FLUKA)
 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$
Mr= 531.67 g mol⁻¹
CAS: 7446-32-4
- Metavanadato amónico 99.5 % (RIEDEL-DE HAËNEN)
 NH_4VO_3
Mr= 116.98 g mol⁻¹
CAS: 7803-55-6
- Dióxido de telurio 99+ % (SIGMA ALDRICH)
 TeO_2
Mr= 159.6 g mol⁻¹
CAS: 7446-07-3
- Ácido telúrico (SIGMA ALDRICH)
 $\text{Te}(\text{OH})_6$
Mr= 229.64 g mol⁻¹
CAS: 7803-68-1
- Ácido antimónico
 $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$
Nota: Preparado según US patent 3,984,353 (1976). Pureza determinada por ICP-AES, DRX y espectroscopía IR.
- Carbonato sódico monohidrato 99.5 % (SIGMA ALDRICH)
 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$
Mr= 124.01 g mol⁻¹
CAS: 5968-11-6

- Carbonato de litio 99.0 % (SIGMA ALDRICH)
 Li_2CO_3
 $\text{Mr} = 73.89 \text{ g mol}^{-1}$
CAS: 554-13-2

- Carbonato de potasio 99.0 % (SIGMA ALDRICH)
 K_2CO_3
 $\text{Mr} = 165.23 \text{ g mol}^{-1}$
CAS: 6381-79-9

- Carbonato de rubidio 99.0 % (FLUKA)
 Rb_2CO_3
 $\text{Mr} = 230.94 \text{ g mol}^{-1}$
CAS: 584-09-8

- Carbonato de cesio 99.0 % (FLUKA)
 Cs_2CO_3
 $\text{Mr} = 325.82 \text{ g mol}^{-1}$
CAS: 534-17-8

- Ácido oxálico 98 % (SIGMA ALDRICH)
 $\text{HO}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$
 $\text{Mr} = 90.04 \text{ g mol}^{-1}$
CAS: 144-62-7

A) Reactivos líquidos:

- Agua ultrapura o miliQ (conductividad $< 1,1 \mu\text{S cm}^{-1}$).
(Obtendida con un equipo MILLIPORE).
Sometida a un control de calidad diario.

- Agua desionizada
(Obtendida mediante filtros y resinas de intercambio).
Sometida a un control de calidad diario.

- Ácido nítrico 60 % (SCHARLAU).
 HNO_3
 $\text{Mr} = 63.01 \text{ g mol}^{-1}$
 $D = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$
CAS: 7697-37-2

- Amoniaco 25 % (PANREAC).
 NH_3
 $M_r = 17.03 \text{ g mol}^{-1}$
 $D = 0.91 \text{ g cm}^{-3}$
CAS: 1336-21-6

- Agua Oxigenada 30 %. (SIGMA ALDRICH)
 H_2O_2
 $M_r = 34.01 \text{ g mol}^{-1}$
 $D = 1.11 \text{ g cm}^{-3}$
CAS: 7722-84-1

- También se han empleado micro-volúmenes de los distintos compuestos orgánicos líquidos que se obtiene en los experimentos catalíticos, para el cálculo de factores de respuesta y calibrado de diversos parámetros en los análisis por cromatografía de gases.

C) Reactivos gaseosos:

- Helio (Abelló- Linde)
- Oxígeno (Abelló-Linde)
- Propano (Abelló- Linde)
- Etano (Abelló-Linde).
- n-Butano (Abelló-Linde)
- Propeno (Abelló-Linde)
- 1-Buteno (Abelló Linde)
- Nitrógeno (obtenido directamente mediante un generador de N_2)
- También se han utilizado balas con varias mezclas de gases (reactivos y productos que se obtienen en nuestros experimentos catalíticos) para el cálculo de factores de respuesta y calibrado de los tiempos de retención en el análisis por cromatografía de gases (CO , CO_2 , CH_4 , etano, eteno, propano, etc).

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

ANEXO III

Gestión de residuos

La gestión de los residuos, producidos como consecuencia directa de los diversos procedimientos experimentales que se han llevado a cabo para la elaboración de esta memoria, se ha realizado siguiendo los criterios de sostenibilidad ambiental establecidos en Sistema de Gestión Ambiental (SGA) implantado dentro del marco de la política de ambiental de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV).

El volumen principal de residuos químicos producidos ha correspondido a los metales pesados, fundamentalmente en disolución.

La fuente principal de generación de residuos de metales pesados fue la síntesis de los materiales, concretamente las etapas de filtrado y lavado, donde lo único que nos interesa es el sólido y las aguas de lavado y filtrado son un desecho que debemos eliminar.

Por tanto todas las aguas de lavado que contenían metales pesados (Mo, V, Nb, etc.) se clasificaron como residuos del grupo 10 (según clasificación de residuos peligrosos del SGA)^a y se introdujeron en los recipientes (plástico, vol. 5 l) proporcionados para tal fin por la Oficina Verde de la UPV, los cuales fueron debidamente etiquetados.

Por otro lado, también se han generado compuestos orgánicos, CO y CO₂ provenientes de los ensayos catalíticos: reactivos que no han reaccionado y productos de oxidación (olefinas, ácidos carboxílicos, anhídridos, CO, CO₂, etc.). Los compuestos orgánicos en estado líquido a temperatura ambiente (ácido acrílico, acroleína, anhídrido maleico, etc.) se recogían a la salida del sistema de reacción con la ayuda de una trampa a temperatura ambiente, donde condensaban.

Estos residuos se clasificaron como residuos del grupo 2 (según clasificación de residuos peligrosos del SGA)^a, y se introdujeron en los recipientes (plástico, vol. 5 l) proporcionados para tal fin por la Oficina Verde de la UPV, los cuales fueron debidamente etiquetados (Fig. III-1).

GRUPO 2: DISOLVENTES NO HALOGENADOS		ESCUELA/DEPARTAMENTO/INSTITUTO: _____
Descripción del residuo: 		EDIFICIO: _____
		RESPONSABLE: _____
		TEL: _____
		FECHA DE ENVASADO: _____
Q16//R13//L05//C41//H3B/H06//A871//B0019		LER 070104
NATURALEZA DEL RIESGO:		
Fácilmente inflamable Noctivo por ingestión Muy tóxico por inhalación Utilizar indumentaria protectora adecuada Utilizar guantes adecuados Utilizar protección para los ojos y cara Conservar lejos de toda llama o fuente de chispas-No fumar	 F	 T
UN 1263		 UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA ÁREA DE MEDIO AMBIENTE, OFICINA VERDE

Figura III-1. Etiqueta para el recipiente de residuos peligrosos del grupo 2.

Los compuestos volátiles (en condiciones estándar) generados durante los ensayos catalíticos (hidrocarburos ligeros, CO y CO₂) se emitieron a la atmósfera mediante un sistema de extracción adecuado cumpliendo con los parámetros establecidos por el SGA.

Es importante señalar que todos los experimentos fueron diseñados para minimizar al máximo los residuos producidos. Para ello, un aspecto importante ha sido las pequeñas dimensiones del reactor.

En este sentido, se puede decir que el máximo caudal de hidrocarburo (HC) empleado fue 4 ml/min. Por tanto, suponiendo que no hubiera habido conversión (lo que, en general, no ha sido el caso) se habrían emitido $4.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{\text{HC}} \text{ h}^{-1}$.

Por otra parte, suponiendo una conversión hipotética del 100 % de HC (en general las conversiones de HC experimentales han estado por debajo del 80 %) y teniendo en cuenta que las selectividades máximas a CO y CO₂ han sido inferiores al 40 %, se habría emitido una cantidad máxima de $0.6 \cdot 10^{-3}$ y $0.9 \cdot 10^{-3} \text{ Kg h}^{-1}$ de CO y CO₂, respectivamente. Por tanto, suponiendo 8h/día, y 48 semanas al año de experimentos, se habría emitido hipotéticamente un máximo total de 1.1 y 1.7 Kg/año de CO y CO₂, respectivamente. Una cantidad despreciable si lo comparamos con los 2.3 Kg CO₂ por cada litro de gasóleo que emite de media un coche...

Otro tipo de residuos que se ha generado ha sido material fungible de laboratorio contaminado (papel, guantes de látex, recipientes de plástico, etc.), el cual se ha clasificado y gestionado como residuo del grupo 12 (según clasificación de residuos peligrosos del SGA) ^a.

Finalmente, los envases vacíos de reactivos (debidamente limpiados) y el vidrio pyrex roto, se han clasificado y gestionado como residuos del grupo 19 ^a.

Es importante señalar que la gestión de todos los residuos se ha llevado a cabo con la ayuda inestimable y desinteresada de los responsables de gestión ambiental del centro de trabajo donde se ha llevado a cabo la tesis doctoral (Instituto de Tecnología Química, ITQ), y del Área de Medioambiente (llamada también Oficina Verde) de la UPV, pionera en la gestión medioambiental dentro del ámbito universitario en España.

Por último, a título informativo, comentar que el Plan global de Compromiso Medioambiental de la Universidad Politécnica, en el cual hemos participado con nuestro granito de arena, desde su implantación en el año 2007, se ha materializado con el registro de la UPV en EMAS (Sistema Comunitario de Gestión y Auditoría Medioambientales) en mayo de 2009, como punto culminante de su adhesión voluntaria al Reglamento (CE) nº 761/2001, convirtiéndose en la primera universidad española con Sistema de Gestión Ambiental verificado según EMAS.

a)

Grupo 2: Disolventes no halogenados: Etanol, Tolueno, Xileno, Dimetilformamida, Hexano, Acetona, Acetato de Etilo, Ciclohexanona, Eter, Metanol, etc.

Grupo 10: Sales y compuestos de Hg, Cr VI y metales pesados.

Grupo 12: Sólidos contaminados: partículas metálicas, material de laboratorio contaminado (guantes de látex contaminado, papel contaminado, etc.).

Grupo 19: Envases vacíos de reactivos y vidrio Pyrex.

ANEXO IV

***Curriculum* obtenido durante el período de
tesis doctoral**

Proyectos de I+D financiados en Convocatorias públicas

- Título del proyecto: Oxidación Selectiva en fase gaseosa de propano y etano sobre catalizadores multifuncionales.
Entidad financiadora: CICYT (Proyecto PPQ2003-03946).
Duración: 2003-2005
- Título del proyecto: Desarrollo de catalizadores multifuncionales para un proceso eco-eficiente basado en la oxidación selectiva en fase gaseosa de isobutano.
Entidad financiadora: CICYT (CTQ2006-09358/BQU)
Duración: 2006-2009
- Título del proyecto: Desarrollo de materiales nanoporosos para catálisis medioambiental: Oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre.
Entidad financiadora: Ministerio de Educación y Ciencia (NAN2004-09267-C03-02)
Duración: 2006-2009

Publicaciones o Documentos Científico-Técnicos

- [1] Ivars, F.; Botella, P.; Dejoz, A.; López Nieto, J. M.; Concepción, P.; Vázquez, M. I., *Topics in Catalysis* 38, (2006) 59.
- [2] Solsona, B.; Ivars, F.; Concepción, P.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* 250, (2007) 129.
- [3] Solsona, B.; Vázquez, M. I.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepción, P.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* 252, (2007) 271.
- [4] Ivars, F.; Solsona, B.; Soriano, M. D.; Lopez Nieto, J. M., *Topics in Catalysis* 50, (2008) 74.
- [5] Ivars, F.; Solsona, B.; Rodríguez-Castellón, E.; López Nieto, J. M., *Journal of Catalysis* 262, (2009) 35.
- [6] Ivars, F.; Solsona, B.; Botella, P.; Soriano, M. D.; López Nieto, J. M., *Catalysis Today* 141, (2009) 294.
- [7] Solsona, B.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepcion, P.; Vazquez, M. I.; Nieto, J. M. L., *Topics in Catalysis* 52, (2009) 751.
- [8] Ivars, F.; Solsona, B.; Hernandez, S.; López Nieto, J. M., *Catalysis Today* 149, (2010) 260.
- [9] López Nieto, J.M.; Solsona, B.; Concepción, P.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Vázquez, M.I., *Catalysis Today* (2010) *IN PRESS*, doi:10.1016/j.cattod.2010.01.046.
- [10] José M. López Nieto, Benjamin Solsona, Francisco Ivars, Patricia Concepción and Francisco Melo, *Advances in Chemical Engineering (Cap. 8)*, ISBN: 978-81-7895-491-2 (Transworld Research Network, Kerala, India).

Contribuciones a Congresos Internacionales

[1] **Autores:** P. Botella, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, J.M. López Nieto, M.I. Vázquez. **Título:** Selective oxidation of lower alkanes over hydrothermally synthesized MoVTeNbO catalysts. **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** 5th World Congress on Oxidation Catalysis. **Publicación:** Libro de Abstracts, P1-4. **Lugar celebración:** Sapporo (Japon). **Fecha:** Septiembre 2005.

[2] **Autores:** F. Ivars; B. Solsona; P. Botella; J. M. López Nieto. **Título:** Oxidación selectiva de propano sobre catalizadores Mo-V-Sb-O. Efecto de la presencia de alcalinos. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** XX Simposio Iberoamericano de Catálisis (2006). **Publicación:** Libro de Abstracts, O-18. **Lugar celebración:** Porto Alegre (Brasil). **Fecha:** 17-22 Sept. 2006.

[3] **Autores:** F. Ivars, B. Solsona, P. Botella, P. Concepción, J.M. López Nieto. **Título:** Selective oxidation of propane over Mo-V-Sb-O based catalysts. Influence of the addition of alkali metals. **Tipo de participación:** Comunicación oral. **Congreso:** EUROPACAT VIII. **Publicación:** Libro de Abstracts, O-19-6. **Lugar celebración:** Turku, (Finlandia). **Fecha:** 26-31 Agosto 2007.

[4] **Autores:** F. Ivars, B. Solsona, M.D. Soriano, J.M. López Nieto. **Título:** Selective oxidation of propane over alkali-containing Mo-V-Sb-O Catalysts (Alkali metal= Li, Na, K, Rb, Cs). **Tipo de participación:** Comunicación oral. **Congreso:** International Symposium IRSEE IV. **Publicación:** Libro de Abstracts. **Lugar celebración:** Irsee, Bavaria(Alemania). **Fecha:** 24, 25 Noviembre 2007.

[5] **Autores:** F. Ivars, B. Solsona, S. Hernandez, J.M. López Nieto. **Título:** Influencia de la sustitución parcial de V por Nb en catalizadores MoVNbTeO sobre el comportamiento catalítico en la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** XXI Simposio Ibero-Americano de Catálisis. **Publicación:** Libro de Abstracts, LT5-O32. **Lugar celebración:** Benalmádena, Málaga (España). **Fecha:** 22-27 Junio 2008

[6] **Autores:** B. Solsona, A.M. Dejoz, I. Vázquez, F. Ivars, J.M. López Nieto. **Título:** Comments on the variation of the selectivity to ethylene during the oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-WO₃ mixed oxides catalysts. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** ICC 14 Pre-Syposium. **Publicación:** Libro de Abstracts, OB-303. **Lugar celebración:** Kyoto (Japón) 2008. **Fecha:** 8-12 Julio 2008.

[7] **Autores:** B. Solsona, F. Ivars, A. Dejoz, M.I. Vázquez, J.M. López Nieto. **Título:** Oxidative dehydrogenation of ethane on alkali-containing Mo-V-Sb-O catalysts: influence of the nature of the alkali incorporated and the preparation method. **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** The 14th International Congress on Catalysis. **Publicación:** Libro de Abstracts, PIII-53-63. **Lugar celebración:** COEX, Seoul (Corea). **Fecha:** 13-18 Julio 2008.

[8] **Autores:** S. Hernández, F. Ivars, J.M. López Nieto. **Título:** MoV-X catalysts (X= Te or Sb): The effect of hydrothermal synthesis temperature. **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** 6th World Congress on Oxidation Catalysis. **Publicación:** Libro de Abstracts, 1B-707. **Lugar celebración:** Lylle (Francia). **Fecha:** 05-10 Julio 2009.

[9] **Autores:** B. Solsona, J.M. López, P. Concepción, F. Ivars, A. Dejoz, M.I. Vázquez. **Título:** Reaction Products and Pathways in the Selective Oxidation of C₂-C₄ alkanes on MoVTeNb mixed oxide catalysts. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** 6th World Congress on Oxidation Catalysis. **Publicación:** Libro de Abstracts, O18-2^a. **Lugar celebración:** Lylle (Francia). **Fecha:** 05-10 Julio 2009.

[10] **Autores:** S. Hernández, F. Ivars, P. Concepción, J.M. López Nieto. **Título:** Preparation, characterization and catalytic behavior in propane oxidation of MoVTeXO catalyst. **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** Europacat IX: Catalysis for a sustainable world. **Publicación:** Libro de Abstracts, P3-68. **Lugar celebración:** Salamanca (España). **Fecha:** 30/08 al 04/09 de 2009.

[11] **Autores:** B. Solsona, J.M. López, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, M.I. Vázquez. **Título:** Controlling the Overoxidation of Ethylene in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane using NiWO catalysts. **Tipo de participación:** Poster. **Congreso:** Europacat IX: Catalysis for a sustainable world. **Publicación:** Libro de Abstracts: P3-84. **Lugar celebración:** Salamanca (España). **Fecha:** 30/08 al 04/09 de 2009.

Contribuciones a Congresos Nacionales

[1] **Autores:** F. Ivars; P. Botella; P. concepción; B. Solsona; JM López Nieto. **Título:** Oxidación Selectiva de Propano sobre catalizadores MoVTeNbO sintetizados hidrotermalmente. **Tipo de participación:** Póster. **Congreso:** Reunión Sociedad Española de Catálisis (SECAT 2005). **Publicación:** Libro de Abstracts. **Lugar celebración:** Móstoles (MADRID). **Fecha:** 27-29 Junio 2005.

[2] Autores: P. Botella; E. García González; B. Solsona; F. Ivars; J. M. López Nieto; J. González Calbet. **Título:** Orden-desorden y actividad catalítica de nuevos óxidos mixtos Mo-V-Nb-P-O y W-V-Nb-P-O con estructura tipo TTB. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** 12ª Reunión Plenaria de Química Inorgánica (QIES-06). **Publicación:** Libro de Abstracts O-40. **Lugar celebración:** Barcelona. **Fecha:** 10-14 Septiembre 2006.

[3] Autores: Urbano Diaz; Benjamin Solsona; Francisco Ivars; Jose Manuel López-Nieto. **Título:** Zeolitas Deslaminadas como Soportes de Óxidos Metálicos para la Deshidrogenación Oxidativa de Propano. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** 1a Reunión Bienal del Grupo Español de Zeolitas. **Publicación:** Libro de Abstracts. **Lugar celebración:** Córdoba (España). **Fecha:** 2006.

[4] Autores: F. Ivars; B. Solsona; J.M. López Nieto. **Título:** Efecto de la presencia de alcalinos sobre catalizadores Mo-V-Sb-O para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** SECAT 2007, Catálisis y Procesos Catalíticos: Tendencias y perspectivas para un desarrollo sostenible. **Publicación:** Libro de Abstracts, O-39. **Lugar celebración:** Bilbao, (España). **Fecha:** 26-29 Junio 2007.

[5] Autores: S. Hernández, H. Martínez, F. Ivars, J.M. López Nieto. **Título:** Influencia del precursor de antimonio en la síntesis hidrotermal de catalizadores Mo-V-Sb. **Tipo de participación:** Oral. **Congreso:** SECAT 2009, Nuevas Fronteras de la Catálisis. **Publicación:** Libro de Abstracts, O-038. **Lugar celebración:** Ciudad Real (España). **Fecha:** 29/06 al 01/07 de 2009.

ANEXO V

**Scientific publications from results
obtained during the thesis period and
related with the present task**

Por motivos de incompatibilidad
con las políticas de difusión
de datos de las distintas editoriales
no se pueden incluir
los documentos mencionados.

