



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



***Oxidación Catalítica Selectiva de Sulfuro
de Hidrógeno a Azufre Elemental Sobre
Catalizadores Basados en Bronces de
Óxidos Mixtos Metálicos***

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Presentada por:

JOSE SORIANO RODRÍGUEZ

Dirigida por:

Prof. JOSÉ MANUEL LÓPEZ NIETO

VALENCIA, 2019

AGRADECIMIENTOS

Después de mucho esfuerzo y dedicación en el desarrollo y elaboración de este trabajo de fin de máster, solo puedo expresar mi agradecimiento a todas las personas que han hecho posible su desarrollo con éxito.

Mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, el Prof. José Manuel López Nieto, por transmitir su dedicación, conocimientos, motivación e interés por el mundo de la investigación (y en concreto, por la catálisis). Además, por darme la oportunidad y confianza para la realización del presente trabajo.

Agradecer al Instituto de Tecnología Química (ITQ), la oportunidad para realizar y poner a mi disposición, todos sus medios para el desarrollo del trabajo de fin de máster y el aprendizaje inculcado por los muchos profesionales presentes en el centro.

Quiero expresar también mi agradecimiento a la Universitat Politècnica de València, y especialmente, al coordinador del Máster en Química Sostenible, el Prof. Antonio Eduardo Palomares Gimeno por toda la ayuda prestada a mis compañeros y a mí. Además, a cada uno de los profesores por inculcarnos sus conocimientos y pasión por la química y la investigación.

Por último, agradecer al Aula de Sostenibilidad de CEMEX, por la ayuda concedida y su implicación para impulsar el desarrollo sostenible en la sociedad a través de ayudas para elaborar Tesis Fin de Máster vinculadas con la Química Sostenible.

Y sobretodo a mis compañeros de laboratorio y máster, por todo su apoyo en estos meses. Y en especial, a mis amigos y familiares por todo su apoyo incondicional para el desarrollo de todo lo que me proponga.

INDICE

| | | |
|---------|--|----|
| | Resumen | 7 |
| 1 | Introducción | 9 |
| 1.1 | Catálisis | 9 |
| 1.1.1 | Catálisis medioambiental | 9 |
| 1.2 | Contaminación atmosférica | 10 |
| 1.3 | Contaminación atmosférica del aire por compuestos de azufre | 12 |
| 1.3.1 | Origen de los compuestos de azufre | 13 |
| 1.3.2 | Efectos nocivos de los compuestos de azufre | 13 |
| 1.4 | Procesos de eliminación de H ₂ S | 16 |
| 1.5 | Procesos de tratamiento de los gases de cola | 17 |
| 1.5.1 | Procesos de oxidación catalítica selectiva | 17 |
| 1.6 | Oxidación catalítica selectiva | 18 |
| 1.7 | Oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno | 20 |
| 1.7.1 | Catalizadores | 21 |
| 1.7.1.1 | Bronces de óxidos mixtos metálicos | 23 |
| 1.7.1.2 | Desactivación del catalizador | 25 |
| 2 | Objetivos | 27 |
| 3 | Procedimiento experimental | 29 |
| 3.1 | Reactivos utilizados | 29 |
| 3.1.1 | Gases | 29 |
| 3.1.2 | Líquidos | 29 |
| 3.1.3 | Sólidos | 29 |
| 3.2 | Preparación de catalizadores | 30 |
| 3.2.1 | Heteropoliácidos lacunarios tipo Keggin | 30 |
| 3.2.2 | Bronce tetragonal (TTB) | 31 |
| 3.3 | Técnicas de caracterización físico-químicas | 31 |
| 3.3.1 | Difracción de rayos X en polvo (XRD) | 32 |
| 3.3.2 | Adsorción de nitrógeno | 32 |
| 3.3.3 | Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) | 34 |
| 3.3.4 | Espectroscopia laser-Raman (LRS) | 34 |
| 3.3.5 | Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR UV-vis) | 36 |
| 3.3.6 | Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) | 36 |
| 3.4 | Ensayos catalíticos para la oxidación de H ₂ S | 37 |
| 3.4.1 | Sistema de reacción | 37 |
| 3.4.2 | Procedimiento experimental en los ensayos catalíticos | 39 |
| 3.4.2.1 | Carga del reactor | 39 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.4.2.2 | Ensayo catalítico | 40 |
| 3.4.2.3 | Análisis e identificación de los productos de reacción | 40 |
| 3.4.3 | Cálculos de las propiedades catalíticas | 42 |
| 4 | Resultados | 45 |
| 4.1 | Caracterización físico-química de los materiales | 45 |
| 4.1.1 | Caracterización de los heteropoliácidos empleados como precursores | 46 |
| 4.1.2 | Caracterización de los materiales obtenidos mediante síntesis hidrotermal | 48 |
| 4.2 | Oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno | 58 |
| 4.3 | Estudios de la superficie de los materiales por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) | 63 |
| 5 | Conclusiones | 69 |
| | Bibliografía | 71 |

RESUMEN

La línea de investigación en la que se encuadra el trabajo realizado en el grupo del ITQ, es el desarrollo de nuevos materiales para ser empleados como catalizadores en procesos de eliminación oxidativa de compuestos no deseados.

Para ello se optimizan tanto la composición de los materiales, como las estructuras cristalinas de los catalizadores para poder mejorar las propiedades catalíticas en el proceso deseado.

Los precursores de los catalizadores se preparan por síntesis hidrotermal, que son finalmente tratados térmicamente para obtener los catalizadores finales. Para llevar a cabo la síntesis hidrotermal se emplean disoluciones acuosas de un heteropolíácidos de wolframio y sales de vanadio y niobio. Como compuestos de wolframio se han empleado heteropoli-wolfratos tipo Keggin ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)⁻³, denominados como (HPW_{12} , NaPW_{12} o $\text{NH}_4\text{PW}_{12}$). Además, se emplearan heteropoli-wolfratos lacunarios del tipo Keggin, tales como $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{-10}$, con $\text{M}(\text{II}) = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$, que denominamos como (PWM), así como los correspondientes derivados amónico y sódicos, $\text{Na}_8\text{H}(\text{PW}_9\text{O}_{34})$ y $(\text{NH}_4)_x\text{H}(\text{PW}_9\text{O}_{34})$, los cuales se han denominado como NaPW_9 o NH_4PW_9 . A partir de estos heteropoli-wolfratos se han sintetizado materiales modificados con niobio y vanadio, dando lugar a la formación de bronce de óxidos mixtos metálicos del tipo $\text{A}_x\text{PWV}_{0,2}\text{NbO}_x$ ($\text{A} = \text{Na}$ o NH_4) y $(\text{KNaM})_x\text{P}_{0,11}\text{WV}_{0,2}\text{NbO}_x$.

Estos bronce de óxidos mixtos tri- y tetrametálicos así como las sales heteropoli-wolfratos lacunarios tipo Keggin empleadas en la síntesis hidrotermal, se han caracterizado y se han evaluado sus propiedades catalíticas en la oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.

Los resultados catalíticos indican que los bronce de óxidos mixtos metálicos, del tipo $(\text{NH}_4)_x/(\text{Na})_x\text{PWV}_{0,2}\text{NbO}_x$ y $(\text{KNaM})_x\text{P}_{0,11}\text{WV}_{0,2}\text{NbO}_x$, presentan unas propiedades catalíticas muy superiores (en términos de actividad catalítica y de selectividad a azufre) que las observadas para las sales de los heteropoliwolfratos, siendo estas propiedades catalíticas más destacada en el caso de los materiales mixtos preparados hidrotermalmente a partir de precursores de amonio del tipo $(\text{NH}_4)_x\text{H}(\text{PW}_9\text{O}_{34})$.

Palabras claves: heteropolivolfratos; Bronces de óxidos mixtos metálicos; oxidación selectiva; bronce tetragonales (TTB); sulfuro de hidrógeno.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Catálisis

La primera definición de catalizador, la propuso J.J Berzelius en 1835 tras resumir los hallazgos de varios científicos (como la formación del éter a partir de alcoholes, la mejora en conversión de almidón en azúcar por ácidos, la aceleración de la combustión de gas por el platino, etc). Con lo que pudo entender que todos estos procesos, aunque aparentemente diferentes, tenían un denominador común, al que llamó catálisis (ya sea catálisis de reacciones inorgánicas por metales o de reacciones biológicas por enzimas). El término catalizador lo definió como: “una sustancia cuya mera presencia induce reacciones químicas que de otro modo no tendrían lugar” [1].

En la actualidad, un catalizador se define como una sustancia química simple o compuesta, que aumenta la velocidad de una reacción química reaccionando, regenerándose y que puede ser recuperado al finalizar la reacción, por lo tanto, no se consume. Mientras que si retarda la velocidad de reacción se le denomina inhibidor.

La utilización de catalizadores para acelerar reacciones químicas representa una tecnología de gran interés desde el punto de vista científico, económico y medioambiental. Lo que ha hecho que la catálisis se convierta en uno de los campos más importantes de la química, ya que el 80% de los procesos químicos industriales requieren la presencia de catalizadores. El uso de catalizadores mejora la eficiencia energética de los procesos y reduce significativamente la generación de subproductos de reacción no deseados, lo que conlleva una reducción en el impacto medioambiental de cada uno de los procesos industriales en los que intervienen. Y en concreto el uso de catalizadores heterogéneos activos, selectivos, estables, regenerables y recuperables, son una solución para la obtención de productos químicos, petroquímicos y de química fina de forma rentable y sostenible [2].

1.1.1 Catálisis medioambiental

La catálisis medioambiental es aquella que por medio de catalizadores, controla las emisiones y residuos de compuestos químicos intolerables con el medioambiente en el transcurso de los procesos químicos. Además, del desarrollo de nuevas rutas catalíticas

para la producción de productos químicos de valor añadido sin la generación de agentes contaminantes [3].

Las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera es el principal problema medioambiental, al que hay que encontrar solución. Es de tal alcance, que en 1997 se acordó el Protocolo de Kyoto del Convenio Marco sobre Cambio Climático de la ONU (UNFCCC) [4].

Las sustancias consideradas en el Anexo A son seis gases o grupos de gases con efecto directo sobre el calentamiento atmosférico: Dióxido de carbono (CO_2), Metano (CH_4), Óxido nitroso (N_2O), Hidrofluorocarburos (HFC), Perfluorocarbonos (PFC), Hexafluoruro de azufre (SF_6).

Asimismo, se presentan las emisiones estimadas de gases con efecto indirecto sobre el calentamiento atmosférico: Óxidos de nitrógeno (NO_x), Monóxido de carbono (CO) y Compuestos orgánicos volátiles no metálicos (COVNM). Todos ellos, se obtienen en la industria química, industria de transformación de la madera, etc.

Otros tipos de agentes contaminantes son aquellos gases que se emiten acompañados de partículas que, se pueden clasificar según su tamaño: i) Sedimentables ($> 30 \mu\text{m}$); ii) Partículas en suspensión ($< 30 \mu\text{m}$); iii) Partículas respirables ($< 10 \mu\text{m}$); y iv) Humos ($< 1 \mu\text{m}$).

Además de los oxidantes fotoquímicos (O_3 , peróxidos, aldehídos) y los óxidos de azufre (SO_x) [4, 5]. Por este motivo, la catálisis medioambiental y la investigación en este sentido, sigue aumentando en importancia cada año. Actualmente, la catálisis medioambiental desempeña un papel clave en la química catalítica y es una herramienta que permite una producción sostenible y conduce a la mejora de la calidad de vida, la salud y el medio ambiente.

1.2 Contaminación Atmosférica

La contaminación atmosférica se define como “La presencia en la atmósfera de materias, sustancias, o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza” [6]. Por lo tanto, un contaminante no es una sustancia impropia a la

composición del aire, sino aquella que está presente en cantidades que afecten al bienestar medioambiental y humano.

La gran contaminación atmosférica que hay en la actualidad, es fruto del mal uso de las tecnologías por parte del hombre durante el último siglo, llevando a la degradación medioambiental. Lo que obliga, a realizar un enorme esfuerzo para alcanzar una disminución drástica de los niveles de contaminación (residuos, vertidos y emisiones). Y así, conseguir preservar la naturaleza y el bienestar humano en el presente, y para las generaciones futuras. De modo que, atendiendo a los tipos de contaminantes atmosféricos se han descrito diferentes clasificaciones según: su naturaleza, formación, tiempo de residencia en la atmosfera, estado de agregación, legalidad, etc.

Si clasificamos a los contaminantes según su origen [7], se clasifican como (Fig. 1): Contaminantes atmosféricos primarios y Contaminantes atmosféricos secundarios.

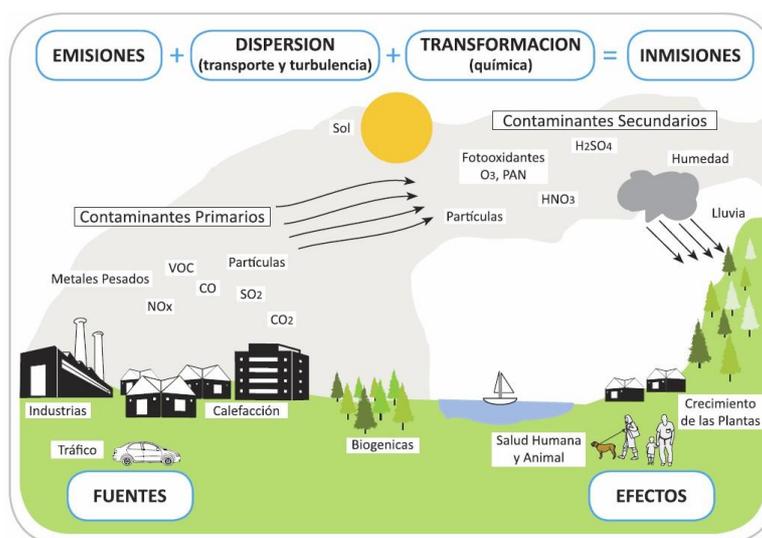


Figura 1: Clasificación de la distribución de gases contaminantes primarios y secundarios en la atmosfera.

Los contaminantes atmosféricos primarios, son aquellos que son emitidos directamente a la atmosfera modificando y alterando su composición. Entre ellos cabe destacar algunos de los que causan alteraciones en la atmosfera con más frecuencia, como óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos, metales tóxicos y aerosoles. También cabe destacar, algunos contaminantes atmosféricos que pueden generar graves

efectos nocivos por sus emisiones localizadas en la atmósfera, como sustancias radioactivas, compuestos halogenados, etc.

Los contaminantes atmosféricos secundarios, son aquellos que se forman mediante procesos químicos atmosféricos, es decir, transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas, que actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes presentes en la atmósfera. Algunos contaminantes secundarios son, el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido nítrico (HNO_3) y el ozono (O_3). Mientras que los principales efectos atmosféricos producidos por estas emisiones son, la lluvia ácida, la disminución del grosor de la capa de ozono y la contaminación fotoquímica.

1.3 Contaminación Atmosférica del Aire por Compuestos de Azufre

Los principales contaminantes atmosféricos basados en compuestos de azufre son: Sulfuro de hidrógeno y Óxidos de azufre. El sulfuro de hidrógeno (H_2S), es uno de los gases emitidos más tóxicos y malolientes (olor característico a huevos podridos). Además, es incoloro e inflamable. Otro de sus grandes problemas, es que reacciona y se oxida con el oxígeno del aire generando SO_2 .

El sulfuro de hidrógeno presenta graves problemas para la salud, una exposición por más de 10 minutos (OSHA y NIOSHA) en el rango de 20-50 ppm puede causar malestar agudo en las personas, que lleva a la sofocación e incluso a la muerte por sobreexposición. Por tanto, es altamente nocivo, y se le considera un punto por debajo en términos de toxicidad al ácido cianhídrico (HCN). Cabe destacar, que el ser humano es capaz de percibir su olor en el aire a concentraciones muy bajas (0,5 ppb). Pero, a partir de 100 ppm, ya no se puede percibir. Este hecho, eleva su peligrosidad, porque concentraciones en la atmósfera superiores a 100 ppm son tóxicas, y a partir de 500 ppm, letales [8].

Los óxidos de azufre (SO_x), son un grupo de gases compuestos por trióxido de azufre (SO_3) y dióxido de azufre (SO_2), el gas más común es el SO_2 . Esto se debe, a que el SO_3 es únicamente un intermedio para la formación de H_2SO_4 . El SO_2 es un gas incoloro y no inflamable, a altas concentraciones tiene un olor fuerte e irritante. Su vida media en la atmósfera es corta (2-4 días), y al tratarse de una sustancia reductora, con el tiempo y en contacto de aire y humedad, se forma ácido sulfúrico que es el responsable de la lluvia ácida, provocando la destrucción de bosques, vida salvaje y la acidificación de las aguas superficiales.

En cuanto a los efectos que produce en la salud humana, el SO₂ es un gas irritante y tóxico. Afecta principalmente al sistema respiratorio, sobre todo, tras exposiciones cortas a altas concentraciones. En niños afecta al sistema respiratorio a partir de exposiciones de 250 µg/m³ y en el resto de las personas a partir de exposiciones de 500 µg/m³.

1.3.1 Origen de los compuestos de azufre

Las principales fuentes de emisiones de H₂S son antropogénicas, las cuales provienen de forma mayoritaria de instalaciones para la fabricación de pasta de papel, refinerías (hidrodesulfuración) y purificación del gas natural, industria de curtidos y depuradoras de aguas residuales. Mientras que, la mayoría de las emisiones atmosféricas de SO₂ se producen por efecto de actividades humanas. En concreto, por la combustión de carbón, petróleo, carburantes y por la industria metalúrgica, debido a que el azufre reacciona con el oxígeno en los procesos de combustión generando SO₂. Otras fuentes de emisiones, provienen de las centrales térmicas, cementeras, etc.

También, se emiten compuestos de azufre a la atmosfera de forma natural. Estas emisiones provienen principalmente de volcanes y la erupción puede liberar cantidades importantes de SO₂, de la descomposición bacteriana de la materia orgánica, etc. En cambio, la contribución de gases emitidos a la atmosfera de manera natural en comparación a las producidas por industrias y centros urbanos es insignificante.

1.3.2 Efectos nocivos de los compuestos de azufre

Las principales alteraciones de la atmosfera producidas por compuestos de azufre son el “smog” sulfuroso y la lluvia ácida.

El elevado nivel de contaminación que sufren muchas ciudades tiene como consecuencia un fenómeno denominado “smog” (Fig. 2). Esta palabra procede de combinar en inglés “smoke” (humo) y “fog” (niebla). Este fenómeno consiste en la contaminación atmosférica que sufren algunas ciudades debido al resultado de combinar ciertas condiciones atmosféricas y algunos contaminantes concretos. Es decir, la combinación del aire con contaminantes durante un largo periodo de altas presiones, lo que provoca el estancamiento del aire, con la consiguiente permanencia de los contaminantes en las capas más bajas de la atmósfera debido a su mayor densidad.

La formación de “smog” proviene de los automóviles, hogares y productos de las industrias (óxido de sulfuro y de nitrógeno, hidrocarburos y partículas de plomo, manganeso, cobre, níquel, zinc y carbono). Hay dos tipos de “smog”, el fotoquímico y el sulfuroso.

El “smog sulfuroso”, se debe a elevadas concentraciones de óxidos de azufre y partículas en la atmósfera, además de condiciones ambientales de humedad y temperaturas no muy elevadas. Uno de los casos más conocidos, se produjo en la ciudad de Londres en 1952 (provocó más de 12000 muertes). Por lo que, este fenómeno que da lugar a una neblina de color pardo-gris en ciudades afecta a la salud de personas, animales y plantas.



Figura 2: “Smog” sulfuroso en la ciudad de Londres en el año 1952.

La lluvia ácida, es el efecto más perjudicial que pueden provocar los óxidos de azufre y nitrógeno. El concepto de lluvia ácida engloba cualquier forma de precipitación que presente elevadas concentraciones de ácido sulfúrico y nítrico. La oxidación de los óxidos de azufre y nitrógeno, y su posterior disolución por las gotas de lluvia, llevan a la formación de sus respectivos ácidos que se depositan en las aguas y en las superficies terrestres en cantidades significativas. El 60-70% de la acidificación de estas aguas, se debe al efecto del ácido sulfúrico. Encima, las deposiciones a causa del fenómeno de la lluvia ácida son acumulativas [7, 9].

La lluvia ácida tiene muchas consecuencias nocivas para el entorno, pero el efecto más adverso lo produce sobre lagos, ríos, arroyos y pantanos (fuentes naturales de agua). Ya que, eleva el nivel de acidez, con el consiguiente aumento de la toxicidad y variación en

el desarrollo del ecosistema marino de peces, cangrejos, almejas y otros animales acuáticos. Además, que las deposiciones en los suelos generan una creciente lixiviación, con la pertinente pérdida de sustancias minerales que afectan de manera adversa sobre el desarrollo de las cosechas o cambios en la vegetación natural.

Por lo tanto, para conseguir una disminución del “smog” sulfuroso y la lluvia ácida, no hay más remedio que reducir las emisiones de los contaminantes que las originan.

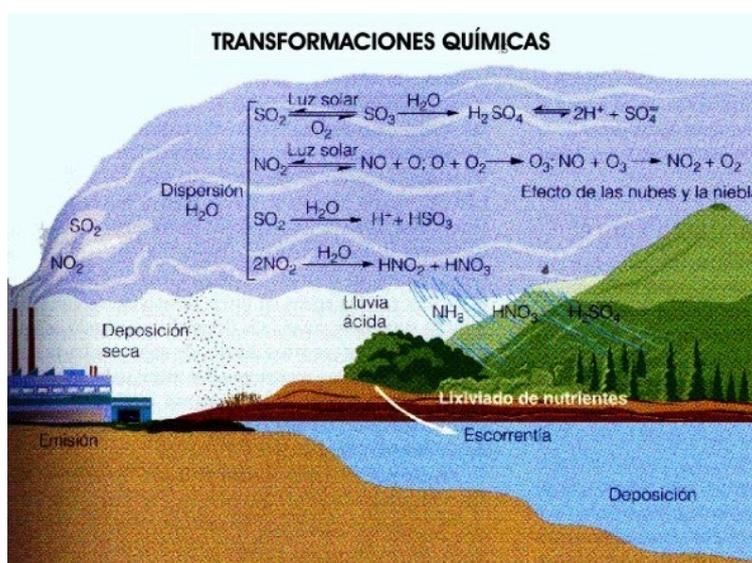


Figura 3: Transformaciones químicas de los contaminantes en la atmósfera: lluvia ácida y “smog” sulfuroso.

1.4 Procesos de Eliminación de H₂S

Las emisiones de sulfuro de hidrógeno (H₂S) por parte de las diferentes industrias es un problema importante desde el punto de vista medioambiental (reacciona con el oxígeno (O₂) del aire produciéndose la oxidación, con la pertinente formación de SO₂) y económico. Las exigencias (cada vez más duras) en la normativa de regulación de emisiones, conlleva un aumento en los niveles de recuperación del azufre por parte de las industrias.

La principal forma de producir contaminantes atmosféricos es a través de procesos de combustión. Por lo tanto, para conseguir la reducción de las emisiones de este tipo de agentes contaminantes, se debe actuar sobre los combustibles (carbón, petróleo, gas

natural), los procesos empleados y/o tecnologías usadas, y los productos de combustión obtenidos.

La manera más eficaz para reducir y controlar las emisiones de SO₂ es actuar sobre el combustible. Estas mejoras (en valores de emisiones) se pueden llevar a cabo mediante el uso de combustibles con la menor cantidad de azufre posible. En caso de no ser posible, se deben utilizar métodos para eliminar el azufre existente. Para la desulfuración del carbono, hay que tener en cuenta, que el azufre está presente en forma de azufre inorgánico (principalmente como piritas) y azufre orgánico. El inorgánico se puede eliminar mediante lavado y lixiviación, mientras que el orgánico se puede eliminar por medio de destilación o gasificación. En cambio, el principal método de desulfuración del petróleo es la hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración es un proceso catalítico que se lleva a cabo en el refino de petróleo, destinado a reducir o eliminar el contenido de azufre presente en las diferentes fracciones de combustible. El proceso de eliminación de azufre en los combustibles es importante, debido a que el azufre se encuentra combinado formando compuestos químicos, estos están presentes en el momento de la combustión en el motor de los vehículos y los corroen con el tiempo. Además, de la mayor contaminación medioambiental producida por los automóviles a raíz de la emisión de los gases producidos por el uso de combustibles con mayor cantidad de azufre presente.

El proceso catalítico de hidrodesulfuración consta de un sistema de reacción donde se tratan los compuestos azufrados del refino en presencia de hidrógeno, un catalizador adecuado y altas temperaturas. De esta forma se consigue el combustible limpio de impurezas de azufre, y la formación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en fase gaseosa como subproducto. Por lo tanto, es importante recuperar la formación gaseosa de sulfuro de hidrógeno (H₂S) para su eliminación al tratarse de un fuerte inhibidor del proceso de hidrodesulfuración. Además, produce la desactivación del catalizador por envenenamiento. La eliminación se desarrolla por medio del proceso Claus [10].

1.5 Procesos de Tratamiento de los Gases de Cola

Los procesos de tratamiento de los gases de cola se desarrollan con el objetivo de recuperar la mayor cantidad de azufre y reducir las emisiones atmosféricas. Estos

tratamientos los podemos clasificar en tres tipos: i) Procesos por debajo del punto de rocío "sub-dew-point processes"; ii) Procesos de reciclado de H₂S; y iii) Procesos de oxidación catalítica selectiva.

A continuación detallaremos los procesos de oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno

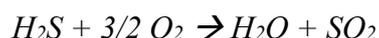
1.5.1 Procesos de oxidación catalítica selectiva

Los procesos de oxidación selectiva es la mejor elección para la eliminación del sulfuro de hidrógeno (H₂S) de las corrientes industriales, por medio de su transformación en azufre elemental. Y en concreto, tiene su mayor eficiencia para aquellos procesos con bajas cantidades de H₂S.

Las principales ventajas de los procesos de oxidación selectiva son [10-14]: i) Regeneración *in situ* del catalizador durante la reacción; ii) Proceso no limitado por el equilibrio termodinámico; y iii) La reacción es irreversible, lo que implica una recuperación total de azufre.



No obstante, mediante la oxidación selectiva, la oxidación total de H₂S y la oxidación del azufre producido pueden disminuir la formación de azufre en un paso [10, 14].



Por esta razón, es importante el uso de un catalizador altamente selectivo a la oxidación parcial de H₂S a temperaturas de reacción moderadas (T < 250°C), para así conseguir transformaciones elevadas a azufre elemental.

1.6 Oxidación Catalítica Selectiva

La oxidación catalítica selectiva, como hemos visto, puede ser la opción más adecuada para la transformación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a azufre elemental. Por lo tanto, vamos a ver algunas características de los procesos de oxidación parcial.

Los procesos de oxidación parcial selectiva de hidrocarburos suponen más del 25 % de los productos de química orgánica sintetizada en la industria petroquímica. Debido a las restricciones medioambientales, se han ido modificando aquellos procesos en los que se empleaban oxidantes inorgánicos (dicromatos y permanganatos, en los que el catalizador/oxidante se consumen en cantidades estequiométricas de reacción), por procesos catalíticos en los que se emplean catalizadores heterogéneos y aire como oxidante, lo que les hace mucho más respetuosos con el medio ambiente. Las principales ventajas en el empleo de procesos heterogéneos son: i) Fácil separación del catalizador de los reactivos y productos; ii) Fácil reciclado del catalizador; iii) Menor producción de productos no deseados; iv) Menor contaminación del producto por el catalizador; v) Fácil adaptabilidad de un proceso en continuo.

El presente trabajo se centra en procesos de oxidación selectiva en fase gaseosa utilizando aire u oxígeno como oxidante. Pero se debe tener en cuenta los procesos de combustión (reacción no deseada), ya que a altas temperaturas es el proceso más favorecido termodinámicamente. Por este motivo, el uso de catalizadores que aceleren los procesos de oxidación parcial y deceleren o anulen los procesos de combustión es determinante.

Los procesos de oxidación total (combustión) se facilita con el empleo de catalizadores basados en metales de transición u óxidos metálicos (tales como Co, Ni, Fe, Cr, Mn). En estos casos, se obtiene la eliminación selectiva de compuestos orgánicos con la formación de productos de oxidación total (CO_x). Además, en los procesos de incineración de los gases de cola del Proceso Claus se forman productos de oxidación total a partir de compuestos azufrados, es decir, la formación de óxidos de azufre (SO_x).

Generalmente, en los procesos de oxidación catalítica selectiva se utilizan óxidos mixtos de metales de transición con estructura conocida. Pero existen dos elementos que parecen ser claves en la mayoría de los procesos industriales (molibdeno y vanadio) [15-21]. Estos elementos se caracterizan por formar óxidos mixtos con gran parte de los elementos de la tabla periódica formando dobles enlaces $\text{Me}=\text{O}$ ($\text{Mo}=\text{O}$ y $\text{V}=\text{O}$), y una gran variedad de óxidos con diferentes estados de oxidación.

En la mayoría de los casos los catalizadores utilizados son óxidos mixtos (multifuncionales) en donde la reacción transcurre mediante un ciclo redox [22-24]. El oxígeno activo es el oxígeno de la red cristalina del catalizador (especies O^{2-}). Por tanto, el catalizador se reduce durante la reacción de oxidación del reactivo adsorbido, mientras

la regeneración del catalizador es tan rápida que se genera *in situ* (con el oxígeno de la alimentación) durante la misma reacción, lo que favorece la eficiencia del proceso.

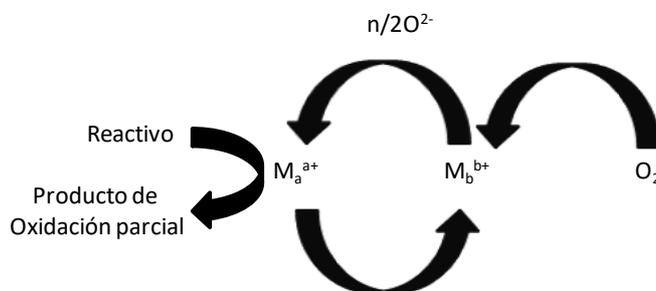


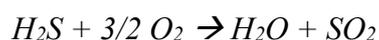
Figura 10: Mecanismo redox o Mars-van Krevelen en procesos de oxidación selectiva en fase gaseosa.

La principal diferencia entre los procesos de oxidación total o combustión y los procesos de oxidación parcial, es la forma de adsorción y activación de los reactantes. Para los procesos de combustión, los catalizadores favorecen la adsorción del oxígeno molecular, facilitando su activación, y generando especies muy reactivas (O^- u O_2^-). Mientras que los procesos de oxidación parcial, el catalizador facilita una rápida activación del reactante, favoreciendo la formación de intermedios activados que reaccionan con facilidad con las especies de oxígeno poco reactivas, es decir, las especies O^{2-} de la red cristalina del catalizador [22-24].

1.7 Oxidación Catalítica Selectiva de Sulfuro de Hidrógeno

En puntos previos se han descrito las técnicas y procesos industriales para la eliminación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) del gas de cola de las unidades Claus. Y parece ser que la forma más adecuada es la oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a azufre elemental (sin necesidad de tratamientos previos a los gases) [25].

Existe una gran cantidad de catalizadores activos para la transformación catalítica selectiva del H_2S a azufre elemental. Aunque la formación de reacciones secundarias modifica la selectividad a azufre. Y, además si el catalizador opera en presencia de cantidades considerables de vapor de agua se produce la reacción inversa de Claus [10, 11].



En este sentido muchos estudios se centran en encontrar materiales con buena actividad, pero también con gran selectividad a la formación de azufre elemental. El azufre elemental es un compuesto no tóxico, pero muchos de los catalizadores son poco selectivos, con la consiguiente formación de un compuesto contaminante como es el SO₂. Esto se debe a que la formación de SO₂ (mayor estabilidad) está más favorecida termodinámicamente que el azufre elemental. Por lo tanto, para evitar las reacciones secundarias para su formación, es importante tener bajos tiempos de contacto del azufre con el catalizador. Otra alternativa es el uso de materiales porosos, pero con poros de tamaño adecuado para facilitar la salida del vapor de azufre y así evitar la condensación.

Como se ha visto, hay una gran cantidad de variables que afectan al éxito de la reacción, de tal forma que el estudio en detalle de todas estas variables es importante para la obtención de materiales con buena actividad y selectividad en la oxidación catalítica selectiva del sulfuro de hidrógeno (H₂S).

1.7.1 Catalizadores

Para el desarrollo de procesos de oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a azufre elemental, es necesario el uso de catalizadores activos a la reacción y, además, con alta selectividad para evitar la formación de SO₂. Por lo tanto, se va a realizar un repaso a los diferentes estudios sobre los catalizadores empleados.

Los óxidos metálicos han sido estudiados como catalizadores para esta reacción. En este sentido, diferentes estudios de la actividad catalítica de numerosos óxidos metálicos establecieron la siguiente clasificación en base a la conversión de H₂S [26]: V₂O₅ > Mn₂O₃ > CoO > TiO₂ > Fe₂O₃ > Bi₂O₃ > Sb₆O₁₃ > CuO > Al₂O₃ = MgO = Cr₂O₃. Dentro de la clasificación los más selectivos para la formación de azufre elemental fueron (V₂O₅, Mn₂O₃ y MgO).

Existe un gran número de estudios publicados basados en estos óxidos metálicos como catalizadores para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a azufre elemental [26-34]. Entre ellos, el más activo a temperaturas moderadas y más selectivo a azufre son los materiales basados en óxidos de vanadio, aunque también han sido muy estudiados los catalizadores de hierro soportado [35], los cuales son catalizadores efectivos en el proceso SuperClaus.

Los catalizadores de vanadio soportados han utilizado generalmente soportes de óxidos metálicos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y arcillas pilareadas con Ti y con Zr). En cuanto a los resultados catalíticos de actividad y selectividad van a depender de la naturaleza del soporte y/o del contenido de metal.

Otros estudios comparativos de la oxidación catalítica selectiva de H_2S sobre catalizadores de vanadio soportados en distintos óxidos metálicos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 y TiO_2), y el “Bulk” de V_2O_5 [36], da como resultado que los materiales de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ presentan los mayores rendimientos a azufre en comparación con el resto de los catalizadores. Además, la velocidad de reacción específica a 180°C decrece en el siguiente orden: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. La mayor actividad del catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ se debe a la fuerte interacción entre la superficie de la anatasa y el óxido de vanadio, con la consiguiente formación de una monocapa de especies VO_x , debido a la similitud entre las estructuras de ambas fases.

Se observó, además, que para un gran rango de contenidos de vanadio la conversión y selectividad a azufre elemental eran elevados [37], mientras que, para bajos contenidos de vanadio estos resultados eran menores. Además, en los catalizadores con bajos contenido de vanadio se desactivan fácilmente con reacciones a temperaturas inferiores de 250°C . Sin embargo, los catalizadores con contenidos de vanadio superiores al 10 % no presentaban desactivación ni a bajas temperaturas de reacción, concluyendo que la fase “bulk” de vanadio es más activa que la fase dispersa.

Los catalizadores basados en óxidos mixtos de vanadio se han empleado como catalizadores en un número importantes de procesos de oxidación y amoxidación parcial de hidrocarburos. Visto la aplicabilidad de este tipo de catalizadores, se estudió diferentes óxidos mixtos con vanadio para su uso como catalizadores en la oxidación parcial selectiva de H_2S en fase gas [13]. Así que, el estudio se basaba en la relación V/Me (Me = Mo, Mg, Bi) de los catalizadores basados en óxidos mixtos de V-Mo-O, V-Mg-O

y V-Bi-O. Los resultados determinaron que la conversión de H₂S variaba con la relación V/Me, y obteniendo mejores resultados de actividad que el óxido de vanadio puro. Estos resultados sugieren un comportamiento sinérgico de la mezcla de óxidos metálicos tanto en actividad como en selectividad a azufre elemental.

En el caso de la modificación de los catalizadores de vanadio con metales alcalinos (K, Na, Li, Cs) [38, 39], se observa que el sodio (Na) es el promotor más eficiente para mejorar la actividad catalítica. La dependencia de la relación Na/V es determinante en la obtención de la forma estructural de las especies de vanadio en el material. Entre ellos, un catalizador con relación Na/V = 0.1 da como resultados catalíticos, un 95 % de conversión de H₂S y un 100 % de selectividad a azufre elemental bajo las siguientes condiciones de reacción (relación molar H₂S/aire/He = 1.2/5/93.8; temperatura de reacción de 200°C). Los catalizadores presentaron principalmente mezclas de estructura de especies óxido de vanadio (V₂O₅) y bronce (Na_{0.33}V₂O₅). Sin embargo, tras la reacción de oxidación parcial selectiva del sulfuro de hidrógeno (H₂S) las especies V₂O₅ se transforman en especies V₄O₉. Además, se observa que los pares V⁵⁺-O-V⁴⁺ presentados en las fases cristalinas del material (V₄O₉ y Na_{0.33}V₂O₅) son la fase activa. Y también, la fase bronce Na_{0.33}V₂O₅ contribuye a la estabilidad del catalizador.

1.7.1.1 Broces de óxidos mixtos metálicos

Como se ha detallado anteriormente, los óxidos mixtos de vanadio presentan buenos resultados en diferentes reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos, así como en la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno (H₂S). En este último caso, se observa que los cristales de V₂O₅ se transforman selectivamente en cristales de V₄O₉, lo que sugiere la presencia de pares V⁵⁺-O-V⁴⁺ en óxidos metálicos no estequiométricos podrían ser los sitios activos y selectivos en la reacción de oxidación.

Los bronces de óxidos de Mo/W-V presentan pares Xⁿ⁺-O-V⁴⁺ (X = Mo o W; n = 5 y/o 6), en algunos casos, con canales o huecos en la estructura cristalina similares al V₄O₉. Recientemente, se han publicado diferentes estudios sobre el posible uso de bronces de óxidos de metales de transición como catalizadores. Así, se ha propuesto el empleo de bronces de óxidos de W/Mo con estructura de bronce tetragonal (TTB, *tetragonal tungsten bronze*) como catalizadores para reacciones de oxidación parcial. En el caso de incorporar átomos de telurio en la red cristalina del bronce, se obtienen catalizadores

selectivos para la oxidación parcial de olefinas ligeras [40]. Sin embargo, los materiales sin telurio se mostraron más activos y selectivos en la oxidación parcial de H_2S a azufre elemental [41].

Estos resultados sugieren que la mezcla de óxidos metálicos exhibe un fuerte comportamiento sinérgico en la actividad catalítica para los procesos de oxidación selectiva y/o de oxidación total, dependiendo de la composición del material [42].

El término bronce, propuesto inicialmente por Wohler en 1825 [43], se aplica ahora a una gran variedad de fases cristalinas de óxidos de metales de transición. Estos óxidos generalmente son compuestos ternarios del tipo $\text{A}_x\text{MO}_{3-\gamma}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}$), con color intenso y brillo metálico, propiedades metálicas o de semiconductor, y resistencia al ataque de ácidos no oxidantes. Se ha preparado bronce con metales ternarios ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Ta}, \text{ó Re}$), y A puede ser ($\text{H}^+, \text{NH}_4^+$, metales alcalinos, alcalinotérreos o metales del grupo 11 y 12 u otros iones metálicos) [44]. Generalmente, los elementos químicos que conforman el grupo A se incorporan en los huecos o canales que forman dichos bronce (Fig. 11). Y, probablemente, podrían también tener un efecto “template” como en el caso de las zeolitas.

Estos canales o huecos pueden ser de cuatro, cinco, seis o siete miembros, algunos de los cuales pueden tener tamaños de apertura similares a zeolitas de poro pequeño. Además, en algunos casos presentan propiedades de intercambio de cationes [47].

En principio, modificando el estado de oxidación medio del wolframio podemos obtener diferentes estructuras cristalinas. En algunas de ellas, la presencia de metales del tipo A, con diferentes radios iónicos y compensando la deficiencia de carga derivada de los cambios en el estado de oxidación media, favorecerá la formación de diferentes estructuras ya que se alojarán en aquellos huecos cuyo tamaño se adecua al tamaño del átomo a incorporar: Li^+ (0,059 nm); Na^+ (0,099 nm); K^+ (0,137 nm); Rb^+ (0,152 nm); NH_4^+ (0,161 nm) [48]. Así, a partir de compuestos del tipo A_xWO_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4^+$; $x < 0,33$) se obtienen bronce hexagonales, mientras que en el caso de compuestos del tipo $\text{Na}_{0,1}\text{WO}_3$ se obtienen bronce tetragonales (TTB). Sin embargo, este tipo de estructuras también se puede obtener sustituyendo átomos de wolframio e incorporando otros elementos tales como Mo, V o Nb con diferente estado de oxidación [49]. Y, al igual que en el caso de los materiales A_xWO_3 , si el estado de oxidación es inferior al estequiométrico, se genera una deficiencia de carga que puede ser compensada con un

cación alcalino, alcalinotérreo o iones amonio. La estabilidad térmica de las estructuras finales dependerá de la composición y de la estabilidad de los elementos en dichas estructuras.

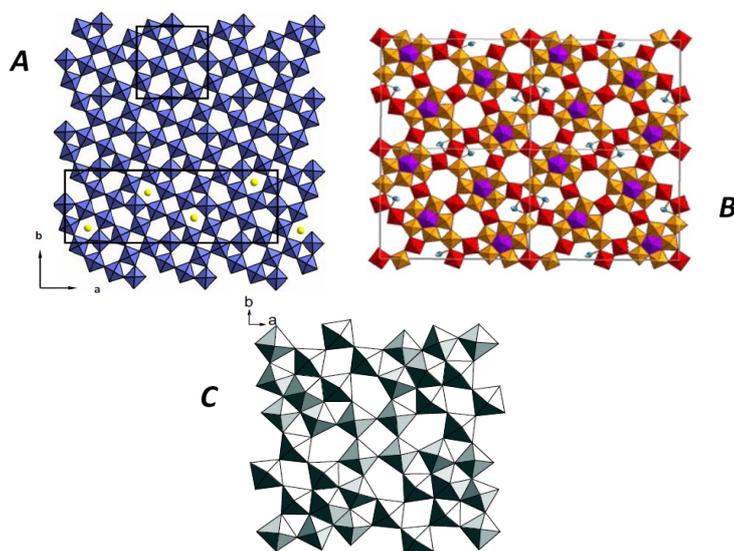


Figura 11: a) Representación poliédrica del plano [001] de la fase TTB; los círculos amarillos representan algunas posiciones en las que se pueden incorporar ciertos átomos metálicos [ref.40]; b) Representación poliédrica del plano [001] de un bronce ortorrómbico (denominado como M1); los círculos rojos serían átomos de Te o Sb [ref. 45]; c) Estructuras idealizadas de óxidos de molibdeno con estructura Mo_5O_{14} [ref. 46].

Los óxidos tipo TTB están compuestos por una amplia variedad de materiales. Aunque el término “tetragonal tungsten bronze” fue introducido por el compuesto no estequiométrico $\text{K}_{0,4-0,6}\text{WO}_3$. La estructura de la fase TTB es isomorfa a la estructura descrita como $\text{Nb}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ [50]. La estructura cristalina de la fase TTB está formada por unidades de octaedros MO_6 unidos por sus vértices, de tal manera que dan origen a la formación de túneles triangulares, cuadrangulares y pentagonales. El llenado de un tercio de los túneles pentagonales (preferencialmente por átomos de Nb), da origen a la formación de las llamadas columnas pentagonales (unidades MO_7 unidas a través de sus aristas ecuatoriales con cinco octaedros MO_6) [50].

1.7.1.2 Desactivación del catalizador

Muchos autores observaron cierta desactivación del catalizador a medida que la reacción transcurre en el tiempo. Este problema se ve reflejado desde el inicio, ya que el catalizador del Proceso Claus (bauxita) se desactiva debido a la formación de especies sulfatadas en

la superficie del catalizador. A raíz de todos los estudios realizados se puede sugerir que las principales causas de desactivación de los catalizadores empleados en la oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno son: i) La deposición en la superficie del catalizador de especies sulfatadas y azufre (aunque esta no es la causa principal de desactivación); ii) La reducción parcial del vanadio debido a la baja velocidad de reoxidación del catalizador en condiciones de reacción (es decir, que la reoxidación por parte del O_2 alimentado es más lenta que la velocidad de reducción del H_2S , especialmente a temperaturas bajas); iii) La temperatura de reacción (al aumentar la temperatura de reacción, se aumenta la velocidad de reoxidación, pero también la formación por combustión de SO_2).

2. OBJETIVOS

De lo expuesto hasta el momento, es posible conseguir optimizar sistemas catalíticos para la oxidación parcial selectiva de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a azufre elemental, y que los materiales basados en bronce de óxidos metálicos podrían ser de gran interés. Sin embargo, hasta el momento no está del todo claro si es posible obtener sistemas activos, selectivos y estables.

Dado que los óxidos no estequiométricos de vanadio son de interés para esta reacción, el presente trabajo se va a basar en la síntesis, caracterización y propiedades catalíticas de diferentes bronce de W-V-Nb-O, preparados hidrotérmicamente, empleando como precursores de wolframio heteropoli-wolfratos tipo Keggin ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)⁻³, y heteropoli-wolfratos lacunarios del tipo Keggin del tipo $\text{Na}_8\text{H}(\text{PW}_9\text{O}_{34})$, $(\text{NH}_4)_x\text{H}(\text{PW}_9\text{O}_{34})$ y $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ ⁻¹⁰, con M (II) = Co, Cu, Mn. Los sólidos resultantes de la síntesis hidrotérmica se activarán térmicamente a 500°C en atmósfera de nitrógeno para obtener los catalizadores finales.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos Utilizados

Los reactivos comerciales empleados en el trabajo experimental se describen a continuación.

3.1.1 Gases

Los gases utilizados en este estudio fueron suministrados por Abelló Linde, S. A, todos los reactivos gaseosos utilizados llevan certificada una pureza > 99%

- Nitrógeno (obtenido directamente mediante un generador de N₂).
- Sulfuro de hidrógeno.
- Aire sintético.

3.1.2 Líquidos

A continuación, se detallan los líquidos empleados:

- Agua ultrapura o miliQ (obtenida con un equipo MILLIPORE), sometida a un control de calidad diario.
- Agua desionizada (obtenida mediante filtros y resinas de intercambio), sometida a un control de calidad diario.
- Amoníaco 25%, NH₃, Panreac
- Ácido nítrico concentrado, HNO₃, (Merck)
- Ácido fosfórico, H₃PO₄,
- Ácido acético, CH₃COOH,

3.1.3 Sólidos

A continuación, se detallan los sólidos empleados:

- Ácido fosfotúngstico, H₃PW₁₂O₄₀, Sigma-Aldrich
- Sulfato de vanadilo hidratado, VOSO₄ x XH₂O, Aldrich
- Oxalato de niobio amoniacal, C₄O₈NbOHNH₃, 99,99%, Aldrich

- Volframato de sodio dihidratado, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- Fosfovolframato de sodio hidratado, $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \times \text{XH}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
- Acetato de amonio, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Merck
- Carburo de silicio, SiC, Carlo Erba

3.2 Preparación de Catalizadores

El método más empleado para preparar este tipo de catalizadores (bronces de óxidos metálicos) ha sido el método hidrotermal que consiste en la preparación de un gel acuoso en el que se encuentra la mezcla de sales de los distintos metales que van a ser empleados en la síntesis.

El gel así obtenido se introduce en un recipiente de teflón, y este en un autoclave de acero inoxidable. El autoclave puede estar provisto con un sistema de dos válvulas que permite introducir una corriente de N_2 la cual desplaza el O_2 y crea una atmosfera inerte en el interior del recipiente de síntesis siempre que sea necesario en el método utilizado. Y pudiendo ajustar la presión de N_2 en el interior del autoclave.

Por otro lado, para la obtención de los catalizadores utilizados en el siguiente estudio, mediante la síntesis hidrotermal, se necesita sintetizar previamente una serie de precursores (en concreto, heteropoliácidos) necesarios para la formación del gel de síntesis.

A continuación, se detallan más detenidamente el procedimiento empleado para la obtención de las diferentes fases cristalinas de estos tipos de catalizadores.

3.2.1 *Heteropoliácidos lacunarios tipo Keggin*

Los precursores utilizados (heteropoliácidos) para la obtención de los materiales preparados por síntesis hidrotermal, se prepararon a partir de la mezcla de sal acuosa de volframato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con ácido fosfórico bajo agitación y la posterior adición de ácido acético (CH_3COOH). Tras esta adición y transcurrido 1 minuto se forma un precipitado blanco, este precipitado se filtra y se deja secar al vacío durante 24 horas. Tras las 24 horas, se deja secar 24 horas más al aire, y por ultimo, se seca a 140°C para la obtención del heteropoliácido β -lacunario tipo Keggin ($\beta\text{-Na}_8\text{HPW}_9\text{O}_{34} \cdot$

XH₂O). Mientras que si se seca a 100°C se obtiene el heteropoliácido α -lacunario tipo Keggin (α -Na₈HPW₉O₃₄ • XH₂O).

A partir de la obtención de los heteropoliácidos anteriores, se realiza un intercambio catiónico (Na por NH₄). Este proceso se lleva a cabo, con exceso de la sal sólida de acetato de amonio (CH₃COONH₄) y el heteropoliácido de sodio en una disolución en caliente a 80°C y se deja cristalizar. Tras la cristalización se filtra y se seca a 100°C durante 24 horas, obteniendo los heteropoliácidos α - y β - lacunarios de tipo Keggin, α -NH₄HPW₉O₃₄ x XH₂O y β -NH₄HPW₉O₃₄ x XH₂O.

Por último, a partir del precursor comercial del ácido fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀ • xH₂O), se realiza un intercambio catiónico con exceso de la sal sólida de acetato de amonio (CH₃COONH₄) para la obtención del precursor ((NH₄)₃PW₁₂O₄₀ x XH₂O).

3.2.2 Bronce tetragonal (TTB)

Los catalizadores de bronce de óxidos metálicos con W-V-Nb-P-O con una estructura de la fase cristalina TTB, se prepararon mediante síntesis hidrotermal a 175°C durante 48 horas de un gel que contienen los precursores de ácido fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀) o ((NH₄)₃PW₁₂O₄₀•xH₂O, Na₃PW₁₂O₄₀•xH₂O), sulfato de vanadilo hidratado ((VOSO₄)•xH₂O; x=3,0-5,0) y oxalato de niobio amónico, (C₄O₈NbOHNH₃) [51] . La formación del gel de síntesis consiste en preparar una disolución del precursor de W a 80°C durante 10 minutos, se le añade una disolución de sulfato de vanadilo hidratado, se deja reaccionar durante 10 minutos, se le añade una disolución de oxalato de niobio amónico (anteriormente disuelta a 80°C). La mezcla de todas las sales se deja reaccionar durante 10 minutos. El gel de síntesis está preparado para el tratamiento hidrotermal. El sólido obtenido se filtra, se lava y se seca en una estufa a 100°C durante 16 horas. Finalmente se trata térmicamente a 500°C en una corriente de N₂ durante 2 horas.

3.3 Técnicas de Caracterización Físico-Químicas

La caracterización físico-química de los catalizadores tiene como objetivo aportar información estructural, textural del tipo de fases cristalinas y/o especies presentes en los catalizadores. Por lo que en el presente trabajo realizado en el ITQ durante el trabajo fin

de máster se han aplicado algunas técnicas de caracterización a los catalizadores estudiados, con el fin de determinar sus propiedades y su composición y elucidar si estas influyen de manera notable en la actividad catalítica.

3.3.1 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual se incide con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. La longitud de onda de los rayos X ($\sim 1 \text{ \AA}$) es del orden de magnitud del espacio interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de dispersión. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espacio interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo con la ecuación de Bragg [52]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen} (\theta)$$

Donde n es un número entero ($n=1,2,3,\dots$), d_{hkl} es el espacio interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller ($h k l$) y λ y θ son la longitud de onda y el ángulo de incidencia del haz de rayos X, respectivamente.

Esta técnica permite determinar la naturaleza amorfa o cristalina de la muestra en polvo, determinar las fases cristalinas presentes en los materiales basados en bronces de óxidos metálicos, estimar la abundancia relativa y determinar los parámetros de la celda unidad.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractómetro Phillips X`Pert empleando radiación monocromática correspondiente a la línea α -Cu. El difractograma se obtuvo en el rango de ángulos de $2\theta=2-90^\circ$ empleando un incremento de $0,04^\circ$ por paso durante el barrido.

3.3.2 Adsorción de nitrógeno

La técnica adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información sobre las propiedades texturales del adsorbente. La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción empleando las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos

superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción permiten obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de los poros y el volumen de los poros de sólido estudiado. El adsorbato más comúnmente empleado es el nitrógeno a la temperatura de -196°C .

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se registraron a 196°C en un equipo *Micromeritics ASAP 2000*. Las muestras, aproximadamente 250 mg en un tamaño de pellet de 0,25-0,6 mm, se trataron a 400°C y a vacío durante 12 h antes de las medidas de adsorción.

La superficie específica se calculó utilizando el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [53, 54]. Este modelo se basa en el trabajo de Langmuir, pero con una extensión de la teoría más allá del modelo de monocapa, hasta la adsorción en multicapa. La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con la molécula adsorbida, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos igual a la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados.

La ecuación que describe este estado se escribe normalmente como:

$$\frac{p}{V(p^{\circ} - p)} = \frac{1 + (c - 1) \frac{p}{p^{\circ}}}{V_m C}$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión p , V_m es el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa, p° es la presión de vapor saturado del gas y C es una constante que refleja la diferencia entre los calores de adsorción de la primera y la segunda monocapa adsorbida. La representación de la ecuación anterior tiene una parte lineal en un rango limitado de presiones relativas en el que se produce la adsorción de la monocapa. De los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen de la curva se calculan los valores de V_m y C . Conocido V_m se puede calcular el área del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato y el número total de moléculas adsorbidas.

Una vez se ha determinado el volumen de la monocapa, el área superficial del sólido se obtiene según la ecuación:

$$A = \frac{V_m a_m N \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}{22,414}$$

Donde V_m es el volumen de la monocapa en cm^3g^{-1} , a_m es el área de la molécula de adsorbato en nm^2 , N es el número de Avogadro y 22,414 es el volumen molar de un mol de gas ideal en condiciones normales en cm^3g^{-1} .

3.3.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja nos permite obtener información estructural, superficial y de las propiedades ácido-base de los materiales. Su uso está muy generalizado en el estudio de materiales inorgánicos, ya que el número, la posición y la intensidad de las bandas están relacionados con la estructura, fortaleza del enlace y número de especies activas en el infrarrojo. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), utilizada en el trabajo realizado, nos permite una mayor resolución que la espectroscopia infrarroja IR convencional. La técnica se fundamenta en las vibraciones que modulan el momento dipolar en las moléculas. Un espectro de infrarrojo muestra unas bandas específicas, vibraciones características de tensión o flexión, para cada grupo de átomos, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencia a las que se producen [55].

Los espectros de infrarrojo fueron tomados a temperatura ambiente con un equipo NICOLET 710 FTIR. 20mg de muestra seca se mezclaron con 100mg de bromuro potásico (KBr) y se prepararon para obtener una pequeña pastilla.

3.3.4 Espectroscopia laser-Raman (LSR)

La espectroscopia Raman es en muchos casos complementaria a la espectroscopia infrarroja, y nos da información sobre los niveles de energía vibracional y rotacional de la molécula. La espectroscopia Raman es un instrumento importante para la caracterización de materiales ya que diferentes estructuras moleculares dan lugar a distintos espectros Raman [55].

La espectroscopia Raman se fundamenta en la interacción incidente (el fotón) y la molécula en estudio. Esta interacción da lugar a una excitación de la molécula en estudio. La molécula excitada se relaja, pero puede hacerlo de dos maneras. Volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. Para el caso de que vuelva al estado energético en el que se encontraba, se libera energía igual a la absorbida. Sin embargo, una vez cada millón la molécula no regresa a su estado inicial.

En este caso la energía liberada será distinta a la absorbida, de modo que ha habido un intercambio de energía que es la dispersión inelástica que caracteriza el fenómeno Raman. Por lo general, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía liberada es menor que la absorbida, por lo que se produce un aumento de la longitud de onda y una disminución de la frecuencia de radiación. Esta dispersión Raman se denomina Stokes. Pero si por el contrario la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía de la que se absorbe, lo que provoca una disminución de la longitud de onda y un aumento de la frecuencia de radiación. Esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes.

Un espectro Raman se representa como intensidad frente a frecuencia. La separación que tienen las bandas Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario. Por tanto, el espectro Raman de cualquier especie que suele presentar más de una banda (Stokes), tiene un reflejo equivalente en la zona anti-Stokes. Esta técnica permite obtener información acerca de estados vibracionales y rotacionales de los sólidos analizados, así como acerca de modos de vibración cuantizados de redes cristalinas como los fonones.

En el trabajo realizado se ha empleado la espectroscopia Raman para estudiar los modos de vibración de los bronce de óxidos metálicos.

Los espectros Raman se adquirieron en un espectroscopio Renishaw 1000 In Via equipado con un microscopio Olympus. Las muestras se excitaron con un láser de NIR de diodos de 785 nm con una potencia habitual de 20 mW. El espectro fue medido usando geometría de dispersión trasera con un ángulo de 180° entre la iluminación y la radiación completa. El láser se enfocó sobre regiones de la muestra de 3-5 μm de diámetro, empleando un objetivo de corta distancia 50X y una longitud óptica de 8 mm. Se registraron los espectros en la región de desplazamientos raman de 100-2000 cm^{-1} , con una resolución $< 4 \text{ cm}^{-1}$, acumulando 10 barridos en un tiempo total de acumulación de 100 s.

3.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR UV-vis)

La radiación ultravioleta-visible comprende la zona del espectro electromagnético de longitudes de onda que va desde 190 hasta 800 nm aproximadamente. En esta región se producen absorciones de fotones por parte de las especies metálicas, relacionadas con

transiciones electrónicas interatómicas (ligando-metal) o intra-atómicas (típicamente transiciones d-d en átomos metálicos). La espectroscopia UV-vis, aplicada a sólidos catalíticos, permite obtener información acerca del estado de oxidación y la coordinación de los centros metálicos [56].

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

La técnica se ha empleado en el modo de reflectancia difusa (DR, Diffuse Reflectance), para determinar el estado de oxidación y sus distintos entornos de coordinación de las especies de los metales en los materiales basados en bronce de óxidos mixtos metálicos.

Los espectros UV-vis de reflectancia difusa se obtuvieron en un equipo *Cary 5* de *Varian* equipado con una célula "Praying Mantis" de Harrick, empleando BaSO₄ como referencia de reflectancia.

3.3.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica de caracterización superficial de carácter no destructivo que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie con una capacidad de penetración de hasta unos 6 nm. La técnica se fundamenta en el análisis de las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra cuando la superficie de ésta se bombardea con radiación de rayos X. La energía cinética (E_k) de los elementos desprendidos de un átomo se relaciona con la energía de ligadura del electrón (E_B) y con la energía de los fotones de rayos X incidentes ($h\nu$) mediante el balance energético recogido en la ecuación.

$$E_k = (h \nu) - E_B - \phi$$

Donde ϕ es la función de trabajo del espectroscopio. La cual es función, entre otras variables, del nivel de vacío en la cámara de análisis.

En los espectros de XPS se registra la señal recogida en un analizador en función de la energía de ligadura del electrón (E_B) para los electrones despedidos. Por un lado, los espectros de XPS permiten obtener información cuantitativa de la composición superficial de la muestra. Por otro lado, la energía de ligadura del electrón es una función del estado de oxidación del átomo del que son emitidos los electrones [53, 55].

En el presente trabajo, la técnica XPS se ha empleado para estudiar la composición superficial y el estado de oxidación de los metales en la superficie de los materiales.

Los espectros XPS se obtuvieron con un espectrofotómetro *Physical Electronics 5700* equipado con una fuente dual de radiación de rayos X de Mg- k_α ($h\nu = 1235,6$ eV) y de Al- k_α ($h\nu = 1483,6$ eV) y un analizador electrónico hemisférico multicanal. Durante la adquisición de datos se mantuvo una presión residual en la cámara de ionización por debajo de 10^{-9} Torr. La energía de ligadura (E_B) se determinó con una precisión de $\pm 0,1$ eV y usando como referencia la señal C1s del carbono adventicio a 248,8 eV.

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

3.4 Ensayos Catalíticos Para la Oxidación de H₂S

3.4.1 Sistema de reacción

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, diseñado y construido en el Instituto de Tecnología Química. El sistema de reacción puede dividirse fundamentalmente en tres partes: i) Alimentación; ii) Reactor; y iii) Análisis de productos (Fig. 12).

La zona de alimentación consta de tres caudalímetros máxicos para gases (aire, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno) y una bomba perfusora, la cual suministra agua al sistema de reacción. Los gases se suministran mediante una bala de presión, H₂S diluido en He y una línea de aire conectados directamente con caudalímetros. El calibrado de los caudalímetros se llevó a cabo a presión atmosférica (aguas debajo de los mismos) y a temperatura ambiente, empleando un burbujeador calibrado que permite obtener una medida de la velocidad de desplazamiento lineal de las burbujas generadas por el paso

del gas a través de una columna de agua que contenía surfactante. La respuesta de los caudalímetros es lineal en todo el rango de caudales empleados para llevar a cabo su calibrado. Entre los caudalímetros y el reactor se colocó un precalentador a 130°C para asegurar que todos los reactivos entren al reactor en fase gas.

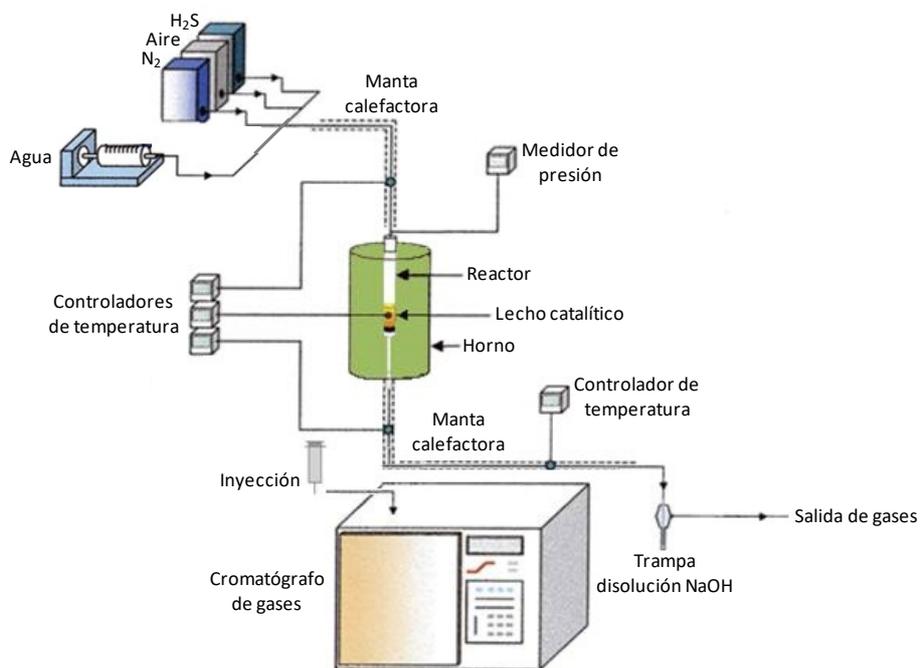


Figura 12: Esquema del sistema de reacción empleado en la oxidación catalítica selectiva de H₂S.

La zona de reacción consta del reactor de lecho fijo tubular de cuarzo de 330 mm y diámetro interno de 10 mm (y 12 mm de externo), que está equipado con un termopar coaxial con el fin de controlar el perfil de temperaturas a lo largo del reactor. En el interior del reactor, se sitúa una placa porosa sobre la que se dispone el catalizador que permite el paso de los gases de la alimentación, pero no el catalizador. Al reactor lo cubre un horno que dispone de una resistencia que es la encargada de suministrar el calor para regular la temperatura a la que se van a llevar a cabo las reacciones. Previamente a su utilización, se llevó a cabo un estudio sobre la idoneidad de este horno para mantener constante la temperatura en su interior y a lo largo del reactor. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 200°C.

Por último, la zona de análisis de productos de reacción comprende una línea, la cual se encuentra calentada a 165°C para evitar la condensación de azufre (punto de fusión 115°C) y del agua. A la salida del reactor se encuentran y se recogen muestras de vidrio a temperatura ambiente, donde se recoge el azufre condensado. Los gases continúan por la conducción calentada a 165°C hasta el punto donde se recoge la muestra gaseosa, donde se extrae una alícuota de muestra, y se inyecta al cromatógrafo gaseoso. El resto de los gases continúan por la línea a temperatura ambiente hasta una trampa de NaOH, en la cual, el H₂S no convertido se neutraliza y el resto de los gases se van al venteo.

Las muestras gaseosas extraídas del reactor se inyectan en un cromatógrafo de gases (Varian 3800), equipado con dos columnas cromatográficas colocadas en serie (Tamiz molecular y Hayesep A), en el cual se analiza los productos que se obtienen durante la reacción catalítica heterogénea, excepto el azufre, y los reactivos sin reaccionar.

3.4.2 Procedimiento experimental en los ensayos catalíticos

3.4.2.1 Carga del reactor

Los experimentos de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno (H₂S) se llevaron a cabo utilizando 50 mg de catalizador en el tamaño de granulación de 0,25-0,60 mm, diluido con gránulos de carburo de silíceo (SiC) en la granulación mayor de 0,8 mm y empleando 150 mg, a fin de evitar problemas de difusión de gases y de sobrepresión en las líneas. Con el fin de asegurar la homogeneidad del lecho catalítico y evitar diferencias en la concentración volumétrica local del catalizador a lo largo del mismo, que pueden ser fuente de puntos calientes en las regiones con mayor relación local catalizador/SiC, se realizó una mezcla física de catalizador-SiC antes de introducirlo en el reactor.

3.4.2.2. Ensayo catalítico

Todos los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de reacción de 200°C. Los pasos seguidos durante el proceso de oxidación catalítica selectiva de H₂S son los siguientes:

1. Se carga el reactor con la cantidad de catalizador deseada (50 mg), se introduce en el horno y se conecta al sistema por su entrada y 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 conectan al sistema.
3. Se conecta el precalentador (130°C) y el postcalentador (165°C).
4. Se enciende el horno y se programa para que alcance lentamente la temperatura, a la cual se va a desarrollar el estudio catalítico (200°C), con una corriente de N₂.
5. Una vez se ha alcanzado la temperatura de estudio, se desconecta el flujo de N₂ y se conectan los gases de reacción anteriormente ajustados a los caudales necesarios para el estudio. Se espera cinco minutos para la estabilización de los caudales, y a partir de ese momento se considera tiempo cero de reacción.
6. Se analiza la corriente gaseosa que sale del reactor mediante cromatografía de gases (cada 30 min de reacción).
7. Una vez finalizada la reacción se baja la temperatura alrededor de 90°C, conectando los gases de reacción al flujo de nitrógeno. Una vez alcanzada la temperatura se conectan los gases de reacción, se desconecta el nitrógeno y se realizan dos ensayos a esa temperatura. El resultado de este análisis nos servirá de blanco para el resto de los cálculos, ya que a esta temperatura no se ha producido reacción para ninguno de los catalizadores estudiados.

3.4.2.3 Análisis e identificación de los productos de reacción

Para el análisis de los productos de reacción y los reactivos sin reaccionar se empleó un cromatógrafo de gases Varian 3800, que cuenta con un sistema de dos columnas cromatográficas (para la separación de los compuestos de reacción) y un detector de conductividad térmica TCD (Tabla 1).

El sistema de columnas empaquetadas está compuesto por una columna Tamiz molecular 13X (columna de 1,5 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 el O₂ y el N₂ de las corrientes gaseosas. Mientras que con la columna Hayesep A (columna de 1,8 m de largo y 1/8" de diámetro externo, con una temperatura máxima de uso de 165°C), con esta columna se consigue separar el H₂S, H₂O y SO₂. Los productos analizados se inyectan en forma de gas en el inyector, el cual está conectado a un loop de inyección en el canal TCD (Fig. 13).

Tabla 1: Características del programa empleado en el cromatógrafo de gases para la separación de los reactivos y productos de reacción.

| Canal TCD | |
|------------------------------|---------------------------------------|
| Caudal del gas portador (He) | 30 mL/min |
| Temperatura | 175°C |
| Horno de columnas | |
| Programa térmico | T = 40 °C, t = 5 min |
| | Rampa (T = 40 °C → 150 °C), 10 °C/min |
| | T = 150 °C, t = 7 min |
| Inyector | |
| Temperatura | 200 °C |

El fundamento de la separación cromatográfica gaseosa es la diferente velocidad de difusión de los distintos compuestos a través de la columna cromatográfica. Por ello, cada producto analizado sale de la/s columna/s en un tiempo determinado, 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 nuestra mezcla en función del tiempo de retención.

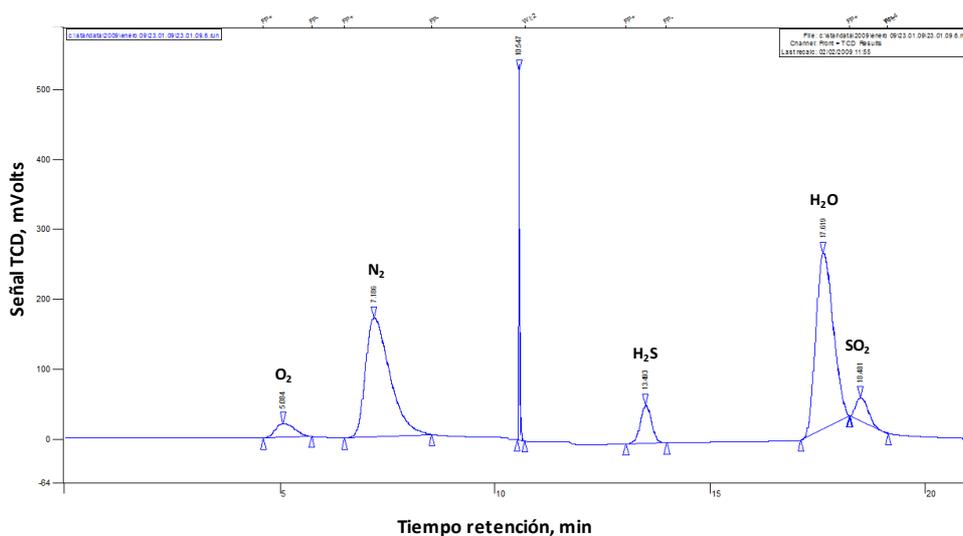


Figura 13: Cromatograma representativo de un análisis de reactivos y productos para la oxidación catalítica selectiva de H_2S .

Una vez que el compuesto ha atravesado la columna, 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 del 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 de la muestra analizada con el área bajo su correspondiente, 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 del compuesto i y F_i es el factor de respuesta absoluto del compuesto i .

Los factores de respuesta 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 TCD existen tablas tabuladas de factores de respuesta de diferentes compuestos. En este estudio, los factores de respuesta se determinaron experimentalmente, comprobando que existen mínimas diferencias con los tabulados.

2.4.3 Cálculos de las propiedades catalíticas

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

$$X_{H_2S} = \frac{[H_2S]_{análisis}}{[H_2S]_{alim}} \times 100 = \frac{(A_i/F_i)_{alim} - (A_i/F_i)_{análisis}}{(A_i/F_i)_{alim}} \times 100$$

Donde, X_{H_2S} es la conversión de H_2S , $[H_2S]$ representa la concentración molar de H_2S en una corriente de alimentación en ausencia de conversión catalítica (alim) y en una corriente de alimentación durante el experimento catalítico (análisis), A_i corresponde al área debajo del pico cromatográfico de H_2S y F_i corresponde al factor de respuesta calculado experimentalmente para el H_2S .

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

$$S_S = \frac{[H_2S]_{alim} - [H_2S]_{análisis} - SO_2_{análisis}}{[H_2S]_{alim}[H_2S]_{análisis}} \times 100$$

$$= \frac{(A_i/F_i)_{alim} - (A_i/F_i)_{análisis} - (A_i/F_i)_{análisis}}{(A_i/F_i)_{alim} (A_i/F_i)_{análisis}} \times 100$$

El rendimiento a un producto *i* respecto del reactivo *j*, se define como la proporción inicial del reactivo *j* que se ha convertido en el producto *i*.

$$R_S = \frac{X_{H_2S} S_S}{100}$$

Por último, otro concepto a destacar es el tiempo de contacto (W/F), que nos indica el tiempo que tarda el reactivo en atravesar el lecho catalítico. El tiempo de contacto se ha definido para el presente trabajo como el cociente entre la masa del catalizador (g) y el caudal molar de H₂S en la mezcla reactante (moles h⁻¹).

4. RESULTADOS

En el presente trabajo, se va a estudiar la posible aplicación de los bronce de óxidos mixtos metálicos como catalizadores para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental. La elección de estos materiales se basa en sus propiedades ácidas y/o redox dependiendo de las características del material [40-44, 47-49].

Para el desarrollo de la reacción en estudio, es necesario emplear materiales con ciertas propiedades ácidas, pero, principalmente se necesitan centros activos con propiedades redox. Por tanto, se va a llevar a cabo el estudio de bronce de óxidos mixtos metálicos basados principalmente en W-V-Nb, en los cuales se sustituirá isomórficamente wolframio por vanadio, así se le confiere al material propiedades redox, ya que la acidez superficial del material viene dada por el wolframio en superficie (W^{+6} y W^{+5} presentan sitios ácidos superficiales) [57]. Mientras que, la incorporación de niobio parece ser la mejor vía para obtener materiales con mayor área superficial y estabilidad térmica, lo que favorece la posibilidad de alcanzar mejores rendimientos a productos de oxidación parcial.

Por último, se han sintetizado materiales a partir de diferentes heteropoliácidos (los cuales son empleados como precursores en la síntesis hidrotermal). Por tanto, se estudiará la influencia en las propiedades catalíticas (en términos de actividad y selectividad), tanto del precursor como la posible incorporación en los precursores de los bronce de protones, iones amonio o metales alcalinos (Na y K), así como de la presencia de otros metales de transición (Cu, Co y Mn).

4.1 Caracterización Físico-Química de los Materiales

La síntesis de los materiales empleados para este estudio se ha llevado a cabo por el método hidrotermal, a partir de diferentes heteropoliácidos. En esta sección se comparan las características físico-químicas de los materiales sintetizados, con el fin de conocer las diferencias catalíticas existentes. En la tabla 2 se muestran las principales características de los catalizadores.

Algunas de las ventajas más importantes de emplear el método hidrotermal, es el trabajar en un sistema cerrado, permitiendo tener una atmósfera de síntesis controlada donde es más sencillo la formación de especies con elementos en estados de oxidación menor, las cuales son difíciles de obtener por otros métodos. Por ello, la síntesis hidrotermal es un

método ideal para la obtención de fases metaestables. Todas estas características, favorecen que la cristalización en condiciones hidrotermales dirija la formación de fases más puras, más cristalinas y con tamaños de cristal más homogéneos.

Tabla 2: Características generales de los catalizadores.

| Muestra | Precursor (HP) | Comp. Gel (mol) ¹ | Composición material de síntesis (mol) ² | S_{BET} ³ |
|----------------|--|---|--|-------------------------------------|
| A1-H-5 | H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | HP _{0,08} V _{0,2} Nb ₁ | P _{0,04} W _{0,22} V _{0,11} Nb _{0,63} | 122 |
| A2-Na-5 | Na ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | HP _{0,08} V _{0,2} Nb ₁ | Na _{0,03} P _{0,04} W _{0,26} V _{0,04} Nb _{0,63} | 91 |
| A3-A-5 | (NH ₄) ₃ PW ₁₂ O ₄₀ | HP _{0,08} V _{0,2} Nb ₁ | P _{0,04} W _{0,23} V _{0,03} Nb _{0,71} | 90 |
| B1-Na-5 | Na ₈ HPW ₉ O ₃₄ | HP _{0,11} V _{0,2} Nb ₁ | Na _{0,07} P _{0,11} W ₁ V _{0,05} Nb _{3,4} | 152 |
| B2-Na-5 | Na ₈ HPW ₉ O ₃₄ | HP _{0,11} V _{0,2} Nb ₁ | Na _{0,26} P _{0,12} W ₁ V _{0,05} Nb _{4,02} | 142 |
| B3-A-5 | β-NH ₄ HPW ₉ O ₃₄ | HP _{0,11} V _{0,2} Nb ₁ | P _{0,06} W _{0,21} V _{0,007} Nb _{0,72} | 86,1 |
| B4-A-5 | α-NH ₄ HPW ₉ O ₃₄ | HP _{0,11} V _{0,2} Nb ₁ | P _{0,05} W _{0,20} V _{0,008} Nb _{0,74} | 64 |
| C1-Cu-5 | K ₇ Na ₃ Cu ₄ PW ₉ O ₃₄ | HP _{0,11} V _{0,2} Nb ₁ | K _{0,17} Na _{0,01} Cu _{0,79} P _{0,15} W ₁ V _{0,34} Nb _{2,5} | 103 |
| C2-Mn-5 | K ₁₀ Mn ₄ PW ₉ O ₃₄ | HP _{0,11} V _{0,2} Nb ₁ | K _{0,13} Mn _{0,16} P _{0,16} W ₁ V _{0,09} Nb _{1,8} | 102 |
| C3-Co-5 | K ₁₀ Co ₄ PW ₉ O ₃₄ | HP _{0,11} V _{0,2} Nb ₁ | K _{0,018} Co _{0,08} P _{0,27} W ₁ V _{0,35} Nb _{0,84} | 64,4 |

1) Composición teórica del gel de síntesis; 2) Composición final del material sintetizado; 3) S_{BET} de materiales tratados a 500°C.

Otra variable importante en la síntesis de estos materiales es el precursor utilizado, debido a las variaciones en las propiedades texturales y catalíticas de los catalizadores obtenidos para su uso en la oxidación parcial selectiva de sulfuro de hidrógeno.

4.1.1. Caracterización de los heteropoliácidos empleados como precursores

En la Figura 14 (espectros a-c), se muestran los difractogramas de DRX de los precursores de ácido fosfotúngstico X₃PW₁₂O₄₀ (donde X = H⁺, Na⁺ o NH₄⁺). Los difractogramas (a y b) corresponden a las fases cristalinas del ácido fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀) y del fosfovolframato de sodio (Na₃PW₁₂O₄₀), respectivamente, mientras que en el

difractograma (c) se aprecia un ensanchamiento de los picos de difracción, lo que sugiere que el material muestra una menor cristalinidad. Quizás, esto se debe al intercambio catiónico de protones del ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) por grupos amonios (de mayor tamaño), durante la obtención del precursor, el fosfotungstato de amonio ($(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$).

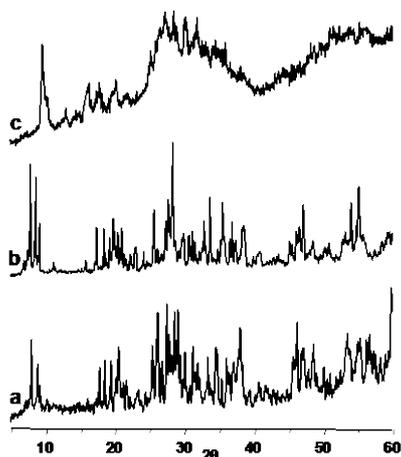


Figura 14. DRX de los precursores XPW_{12} : (a) $H_3PW_{12}O_{40}$ (b) $Na_3PW_{12}O_{40}$ (c) $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$.

En la Figura 15A se muestran los difractogramas de DRX de los heteropoliácidos lacunarios tipo Keggin. En efecto, ambos difractogramas pueden correlacionarse con la presencia de las fases cristalinas correspondientes a los sistemas α -lacunario tipo Keggin ($\alpha-Na_8HPW_9O_{34} \cdot xH_2O$) y β -lacunario tipo Keggin ($\beta-Na_8HPW_9O_{34} \cdot xH_2O$), los cuales denominaremos como $\alpha-NaPW_9$ y $\beta-NaPW_9$ respectivamente [58-59].

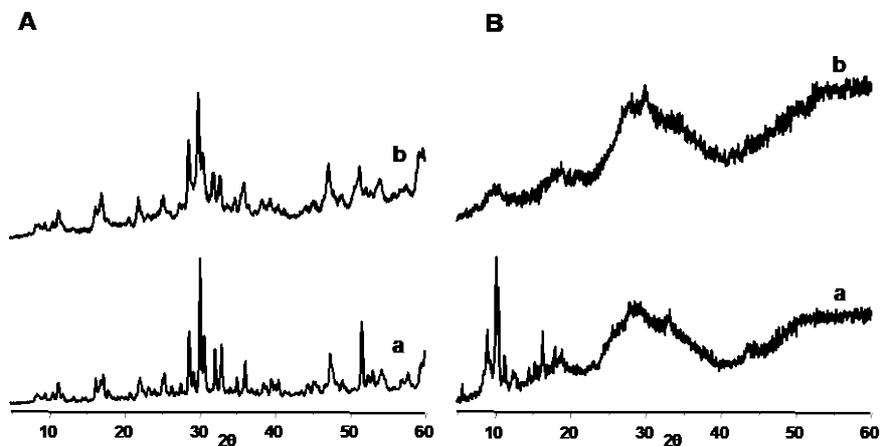


Figura 15. DRX de los Precursores XPW_9 : A) (a) $\alpha-Na_3PW_9O_{34}$ (b) $\beta-Na_3PW_9O_{34}$ B) (a) $\alpha-(NH_4)_3PW_9O_{34}$ (b) $\beta-(NH_4)_3PW_9O_{34}$.

Tras realizar el intercambio catiónico de los iones sodio en ambos heteropoliácidos (los cuales denominaremos como α -NaPW₉ y β -NaPW₉) por grupos amonio para la obtención de los correspondientes heteropolivolfratos lacunarios (los cuales denominaremos como α -NH₄PW₉ y β -NH₄PW₉). Estos difractogramas sugieren un menor grado de cristalinidad de los materiales (Figura 15B, difractogramas a y b).

4.1.2. Caracterización de los materiales obtenidos mediante síntesis hidrotermal

En la Figura 16A (difractogramas a-c), se muestran los difractogramas DRX de los materiales obtenidos tras la síntesis hidrotermal, empleando derivados del ácido fosfotúngstico (XPW₁₂) como precursores. En todos ellos se aprecia la aparición de un sólido que muestra un difractograma de rayos X de una fase amorfa.

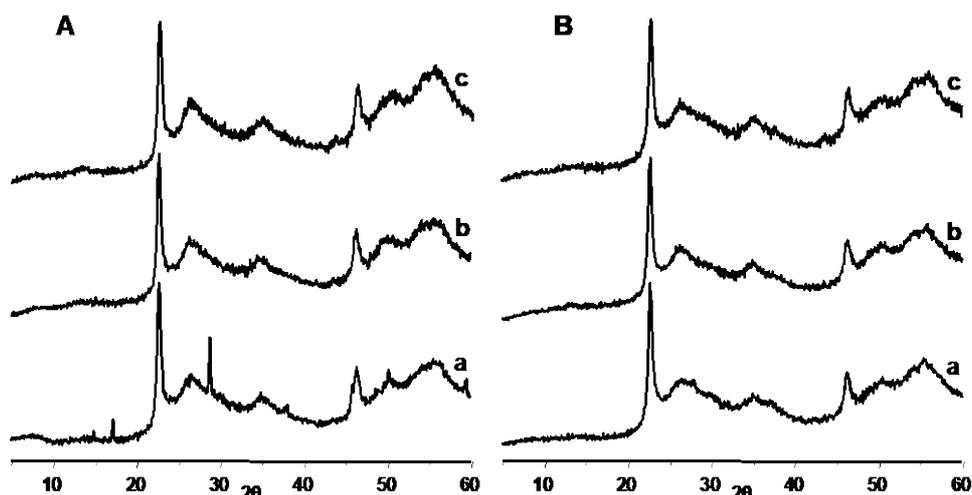


Figura 16. DRX de los catalizadores con estructura de bronce, empleando como precursor el XPW₁₂. A) Materiales de síntesis: (a) A1-H (b) A2-Na (c) A3-NH₄. B) Catalizadores, activados en N₂ a 500°C: (a) A1-H-5 (b) A2-Na-5 (c) A3-A-5.

En todos ellos, cabe destacar la presencia de picos de difracciones a $2\theta = 23,3$ y $46,6^\circ$, característicos de apilamientos octaédricos a lo largo del eje c, correspondientes a la formación de bronce con baja cristalinidad a lo largo del plano a-b. Mientras que en el difractograma de la Fig. 16A (a), se observa, además, la presencia de picos de difracción a $2\theta = 16,9; 28,8; 37,9^\circ$ correspondientes a la presencia de impurezas de pentóxido de niobio (Nb₂O₅) [60].

Estos materiales fueron finalmente activados térmicamente en N₂ a 500°C (Figura 16B), no observándose cambios significativos en los correspondientes difractogramas respecto

de los observado en los materiales de síntesis (Fig. 16A). Sólo, en el caso del material preparado a partir del ácido fosfotúngstico (Fig. 3B, espectro a), se aprecia la desaparición del pentóxido de niobio (Nb_2O_5). Por tanto, los difractogramas de rayos-X de los catalizadores (activados térmicamente a 500°C) sugieren la obtención de los materiales pseudocristalinos con estructura de bronce a partir de la síntesis hidrotérmal. Estos resultados están de acuerdo con resultados previos sobre materiales similares [61]. En la Figura 17 (espectros a-c), se muestran los espectros Raman de los materiales de la serie A activados en N_2 a 500°C (A1-H-5, A2-Na-5 y A3-A-5).

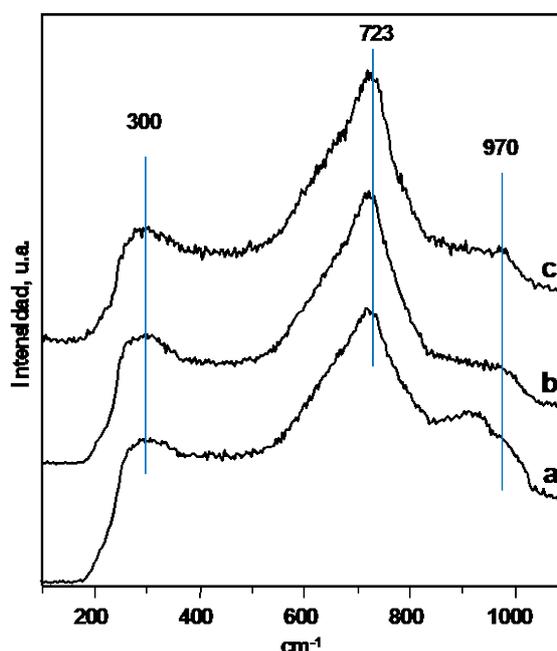


Figura 17. Espectros Raman de los catalizadores con estructura de bronce de la serie A, activados en N_2 . Catalizadores: (a) A1-H-5 (b) A2-Na-5 (c) A3-A-5.

En general, se observa claramente tres regiones a $900\text{-}980$, $650\text{-}850$ y $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, las cuales se asignan al modo de tensión del doble enlace $\text{W}=\text{O}$, al modo de tensión del enlace $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ y al modo de flexión del enlace $\text{O}-\text{W}-\text{O}$, respectivamente en los bronce de wolframio [62]. Además, la banda ancha a 970 cm^{-1} se debe a la mayor presencia de enlaces $\text{W}=\text{O}$ [62, 63], generados por un defecto estructural debido a la incorporación de vanadio, y/o enlaces $\text{V}=\text{O}$ asociados a cadenas poliméricas $\text{V}-\text{O}-\text{W}$ [64].

En la Figura 18 se muestran los espectros IR en el rango de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 18A) y de $1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 18B) de los materiales de la serie A activados térmicamente en N_2 a 500°C (A1-H-5, A2-Na-5 y A3-A-5).

En la Figura 18A (espectros a-c), podemos observar, en todos los casos, tres bandas en diferentes regiones del espectro: i) una banda a, aproximadamente, 3397 cm^{-1} características de los grupos OH; ii) una banda a 1620 cm^{-1} , asociado a la presencia de agua (muestra hidratada); y iii) una banda ancha con diferentes hombros en el rango de $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, las cuales son característica de enlaces Me-O. Además, en el espectro (c) aparece un hombro muy poco intenso a 1414 cm^{-1} , la cual es característica de la vibración del enlace N-H en iones amonio.

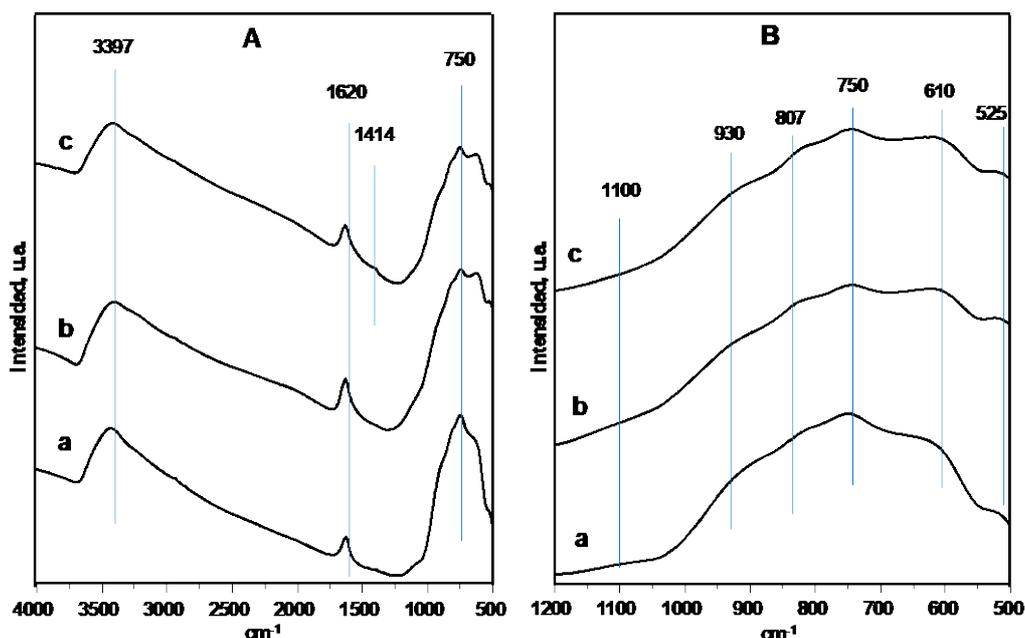


Figura 18. Espectros IR de los catalizadores con estructura de bronce de la serie A, activados en N_2 : A) Espectros en el rango entre 4000 y 400 cm^{-1} ; B) Espectros en el rango entre 1200 y 500 cm^{-1} .
Catalizadores: (a) A1-H-5 (b) A2-Na-5 (c) A3-A-5.

La aparición de este hombro sugiere que tras el tratamiento térmico de activación en N_2 del material **A3-A-5** los cationes amonio no han sido eliminados completamente y, probablemente, se encuentran en el interior de la estructura del bronce.

En la Figura 18B (espectros a-c), nos centramos en el estudio de las bandas características de los enlaces Me-O de los materiales de la serie A tratados térmicamente. Todos los espectros son muy similares con una banda ancha centrada a 750 cm^{-1} , relacionada con los enlaces W-O-V o W-O-Nb. Mientras que, las bandas a 610 y 525 cm^{-1} son características de la vibración del enlace W-O-V o W-O-Nb. Por otro lado, la banda a 807 cm^{-1} , se ha asociado al modo de alargamiento W-O-W propio del óxido de wolframio con

estructura de bronce hexagonal [65]. Por último, la banda a 930 cm^{-1} (menor intensidad), se puede asociar con dobles enlaces $\text{W}=\text{O}$ y la de 1100 cm^{-1} a los dobles enlaces $\text{V}=\text{O}$.

Los espectros de reflectancia difusa (DR-UV-vis) de los catalizadores de la serie A, activados térmicamente a 500°C en N_2 , se muestran en la Figura 19. En todos los casos, se observa una banda de absorción en la región ultravioleta, a una longitud de onda menor de 400 nm . Esta absorción puede estar asociada tanto al W^{6+} ($250\text{-}400\text{ nm}$) [66], como al V^{5+} ($250\text{-}450\text{ nm}$) [67], y, por último, al Nb^{5+} ($235\text{-}310\text{ nm}$) [68].

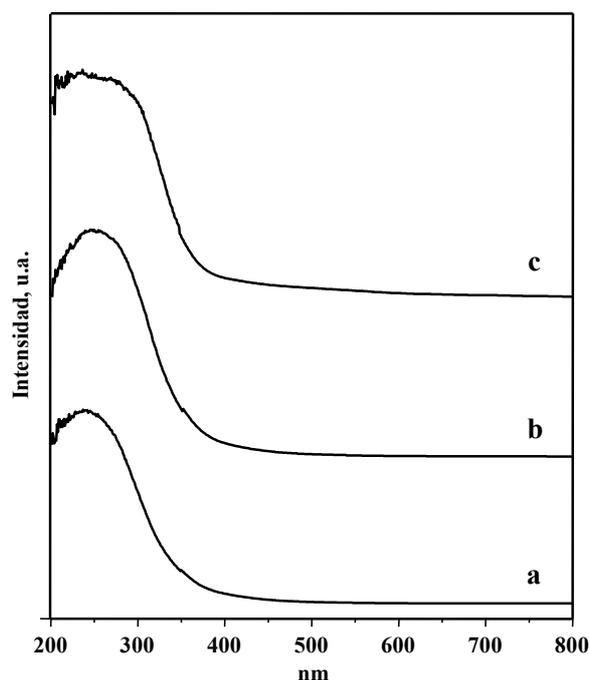


Figura 19. Espectros DR-UV-vis de los catalizadores con estructura de bronce de la serie A, activados en N_2 . Catalizadores: (a) A1-H-5 (b) A2-Na-5 (c) A3-A-5.

En la Figura 20A (espectros a-d), se muestran los difractogramas DRX de los materiales de síntesis hidrotérmica, obtenidos mediante el empleo de heteropolivolframatos lacunarios ($\text{XPW}_9\text{O}_{34}$), y que denominamos serie B. En todos los casos, se aprecia la formación de una fase pseudocristalina, con los picos de difracción a 2θ característicos de apilamientos octaédricos a lo largo del eje c (a $2\theta = 23,3$ y $46,6^\circ$), que se corresponden con la formación de estructuras de bronce. En el caso del difractograma (b), se aprecia en el difractograma unas pequeñas diferencias respecto a los demás catalizadores. Estas pueden asociarse a la mayor cantidad en el material de cationes sodio (Tabla 2) o a la

formación de impurezas. Tras la activación térmica en N_2 a $500^\circ C$ (Figura 20B espectros (a-d)), no se observan cambios significativos en los correspondientes difractogramas. Esto sugiere, que, independientemente del precursor, el ordenamiento de los átomos debe ser muy similar en todos los casos.

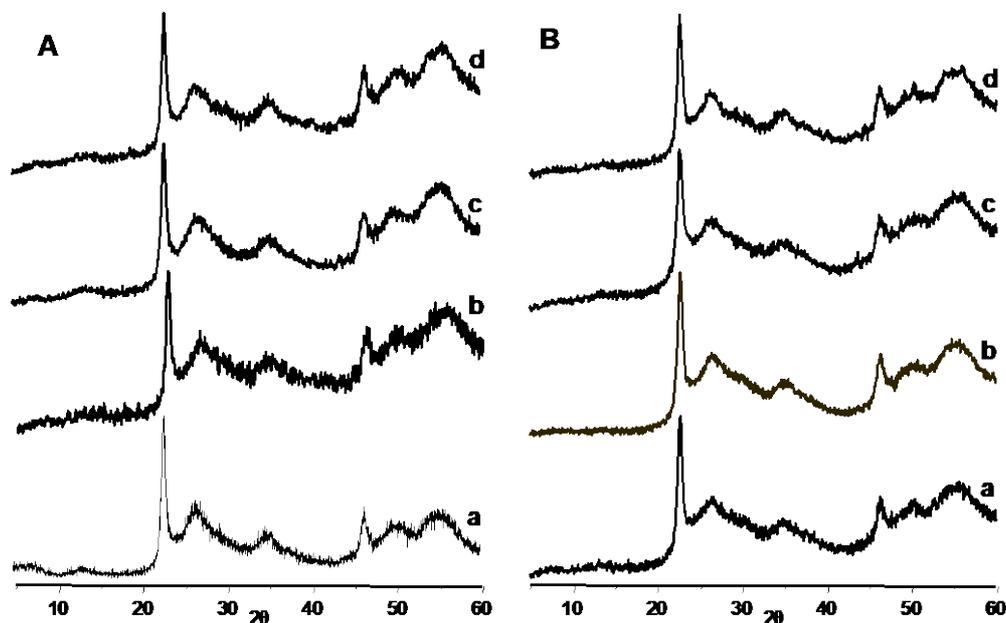


Figura 20. DRX de los catalizadores con estructura de bronce, empleando como precursor el XPW₉. A) Catalizadores de síntesis: (a) B1-Na (b) B2-Na (c) B3-NH₄ (d) B4-NH₄. B) Catalizadores activados en N₂: (a) B1-Na-5 (b) B2-Na-5 (c) B3-A-5 (d) B4-A-5.

Por otra parte, en la Figura 21 se muestran los espectros Raman de los materiales de la serie B activados en N_2 . En general, se observa tres regiones bien diferenciadas a $900-980$, $650-850$ y $200-400\text{ cm}^{-1}$. Como se ha descrito anteriormente para los materiales de la serie A, la aparición de bandas en estas regiones se asocia a bandas relacionadas con bronce de wolframio. En concreto, al modo de tensión del doble enlace $W=O$, al modo de tensión del enlace $O-W-O$ y al modo de flexión del enlace $O-W-O$. Mientras que, la banda ancha a 970 cm^{-1} se asocia a la mayor presencia de dobles enlaces $W=O$. Estos se generan por el defecto estructural que forma en el material la sustitución isomorfa del wolframio (W) por vanadio (V), y a la formación de los enlaces $V=O$ asociados a cadenas poliméricas $V-O-W$.

En la Figura 22 se muestran los espectros IR de los materiales de la serie B activados a $500^\circ C$ en N_2 .

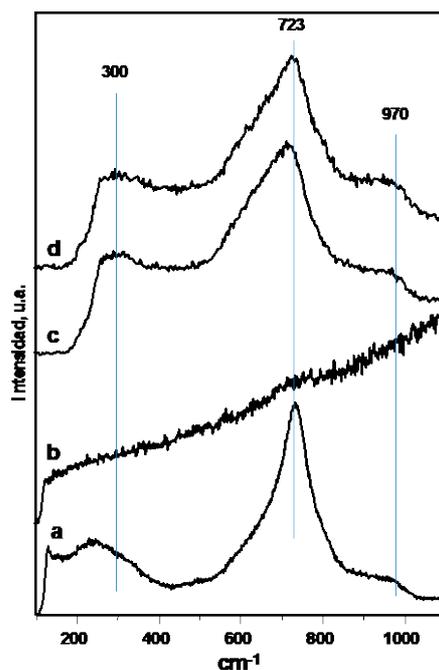


Figura 21. Espectros Raman de los catalizadores con estructura de bronce de la serie B, activados en N_2 . Catalizadores: (a) B1-Na-5 (b) B2-Na-5 (c) B3-A-5 (d) B4-A-5.

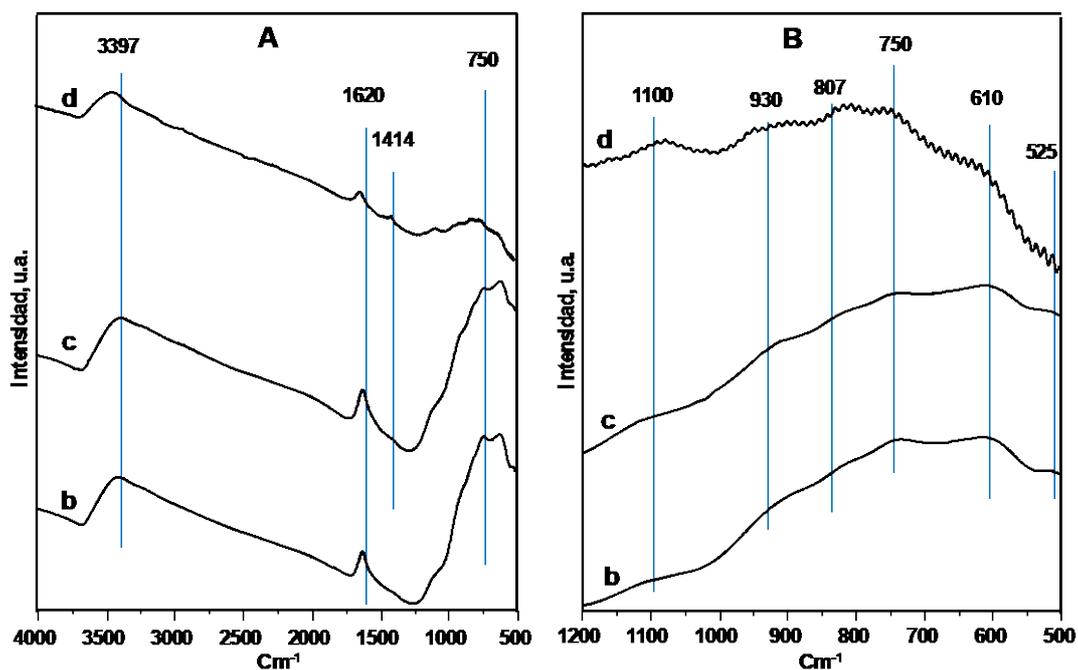


Figura 22. Espectros IR de los catalizadores con estructura de bronce de la serie B, activados en N_2 . A) Espectros en el rango entre 4000 y 400 cm^{-1} : B) Espectros en el rango entre 1200 y 500 cm^{-1} . Catalizadores: (b) B2-Na-5 (c) B3-A-5 (d) B4-A-5.

En el caso de los espectros entre 4000 y 500 cm^{-1} (Figura 22A (espectros b-d) se puede ver tres regiones de bandas, similares en todos los casos: i) la banda a 3397 cm^{-1} característica de los grupos OH; ii) la banda a 1620 cm^{-1} que indica la presencia de agua;

y iii) la banda que engloba el rango de 1000-400 cm^{-1} y que muestra diferentes enlaces M-O.

Además, en los espectros (c-d) se aprecia una banda a 1414 cm^{-1} que es característica de la vibración del enlace N-H en iones amonio. Como se ha dicho anteriormente, la presencia de esta banda nos permite comprobar que, tanto en la síntesis (espectro no mostrado en el que la intensidad de la banda es mucho mayor), como en el tratamiento térmico de activación del material, los cationes amonio están presentes en la estructura de los catalizadores **B3-A-5** y **B4-A-5**.

En la figura 22B (espectros b-d) los espectros son similares con una banda ancha a 750 cm^{-1} , característica de los enlaces W-O-V y a 610 cm^{-1} característica de la vibración del enlace W-O-V. Mientras la banda menos intensa a 525 cm^{-1} , también se asocia con la vibración del enlace W-O-V. En cambio, la banda a 807 cm^{-1} , corresponde al modo de alargamiento W-O-W. Por último, las bandas de menor intensidad que aparecen a 930 y 1100 cm^{-1} , se pueden relacionar con dobles enlaces W=O y V=O respectivamente.

Por otra parte, en la Figura 23A (difractogramas a-c) se muestran los difractogramas de DRX de los materiales de síntesis, empleando como precursores los heteropolivolframatos lacunarios ($\text{YPW}_9\text{O}_{34}$; con Y= Cu, Mn o Co), materiales que denominaremos serie C. En todos los casos, se aprecia en los difractogramas de rayos X la presencia de una fase amorfa-seudocristalina, similar a los otros casos estudiados, con los picos de difracción a 2θ característicos de apilamientos octaédricos a lo largo del eje c (a $2\theta = 23,3; 46,6^\circ$), que se corresponden con la formación de estructuras de bronce. Además, en el espectro (a) se aprecia en el difractograma unas pequeñas diferencias respecto a los demás catalizadores. Mientras que en el espectro (a), además, el difractograma muestra picos de difracción a $2\theta = 42,2; 43,4; 50,7^\circ$ correspondientes a la formación de impurezas de cobre metálico (Cu). Tras la activación térmica en N_2 de los materiales (Figura 23B espectros (a-c)), no se observan cambios significativos en los catalizadores. Aunque en el espectro (a) aumenta la intensidad de los picos correspondientes al cobre metálico. Por tanto, los difractogramas muestran la obtención de los materiales pseudocristalinos con estructura de bronce a partir de la síntesis hidrotermal.

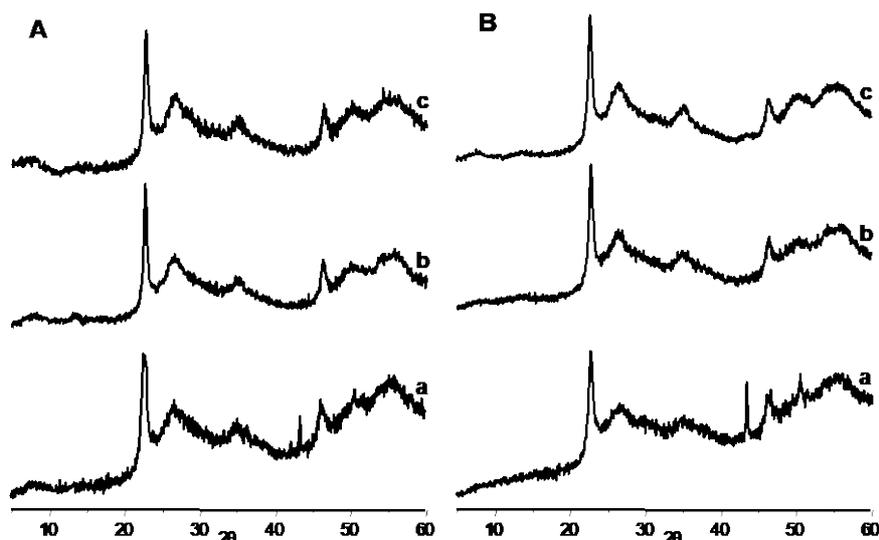


Figura 23. DRX de los catalizadores con estructura de bronce, empleando como precursor el YPW₉. A) Catalizadores de síntesis: (a) C1-Cu (b) C2-Mn (c) C3-Co. B) Catalizadores activados a 500°C en N₂: (a) C1-Cu-5 (b) C2-Mn-5; (c) C3-Co-5.

En la Figura 24 (espectros a-c), se muestra los espectros Raman de los materiales de la serie B activados en N₂. Se observa claramente tres regiones a 900-980, 650-850 y 200-400 cm⁻¹, las cuales se asignan al modo de tensión del doble enlace W=O, al modo de tensión del enlace O-W-O y al modo de flexión del enlace O-W-O, respectivamente en los bronces de wolframio [62]. Además, la banda ancha a 970 cm⁻¹ se debe a la mayor presencia de enlaces W=O [62, 63], generados por un defecto estructural debido a la incorporación de vanadio, y/o enlaces V=O asociados a cadenas poliméricas V-O-W [64]. Cabe destacar, el desplazamiento de la banda de 970 cm⁻¹ a 910 cm⁻¹. Este desplazamiento está asociada a la mayor presencia de potasio (K) (Tabla 2) en el catalizador **C1-Cu-5** y la posible distorsión que pueda ejercer la presencia de cationes potasio en la estructura.

Por otra parte, en el espectro de la muestra **C3-Co-5** (Fig. 24, espectro c) se puede apreciar un ensanchamiento y aumento de intensidad de la banda a 970 cm⁻¹. Este cambio en la naturaleza de la banda a 970 cm⁻¹ podría deberse a la presencia de una fracción de especies hidratadas, O-W(OH)₂-O-M y/o O-V(OH)₂-O-M [69].

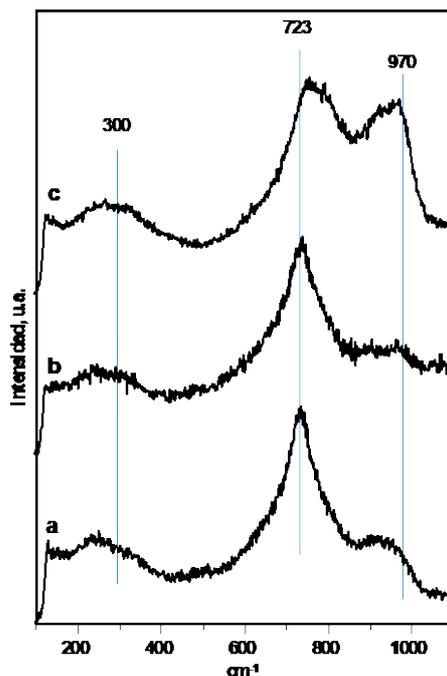


Figura 24. Espectros Raman de los catalizadores con estructura de bronce de la serie C, activados a 500°C en N₂. Catalizadores: (a) C1-Cu-5; (b) C2-Mn-5; (c) C3-Co-5.

Por otra parte, los espectros IR de los materiales de la serie C, activados térmicamente en N₂, se muestran en la Figura 25. En general, podemos observar en los espectros (a-c) tres regiones de bandas diferentes (Fig. 25 A): i) a 3397 cm⁻¹ características de los grupos OH; ii) a 1620 cm⁻¹ de agua; y iii) en el rango de 1000-400 cm⁻¹ característica de enlaces M-O. Además, se puede observar que en estos materiales no aparece la banda a 1414 cm⁻¹, la cual es característica de la vibración del enlace N-H en iones amonio.

En la Figura 25B (espectros a-c), se centra en el estudio de las bandas características de los enlaces M-O de los materiales de la serie C activados en N₂. En todos los casos, los espectros son muy similares con una banda ancha centrada a 750 cm⁻¹, relacionada con los enlaces W-O-V. Mientras que, las bandas a 610 y 525 cm⁻¹ es característica de la vibración del enlace W-O-V. Por otro lado, la banda a 807 cm⁻¹, se asocia al modo de alargamiento W-O-W propio del óxido de wolframio con estructura de bronce hexagonal [65]. Por último, la banda a 930 cm⁻¹ (menor intensidad), se puede asociar con dobles enlaces W=O y la de 1100 cm⁻¹ a los dobles enlaces V=O.

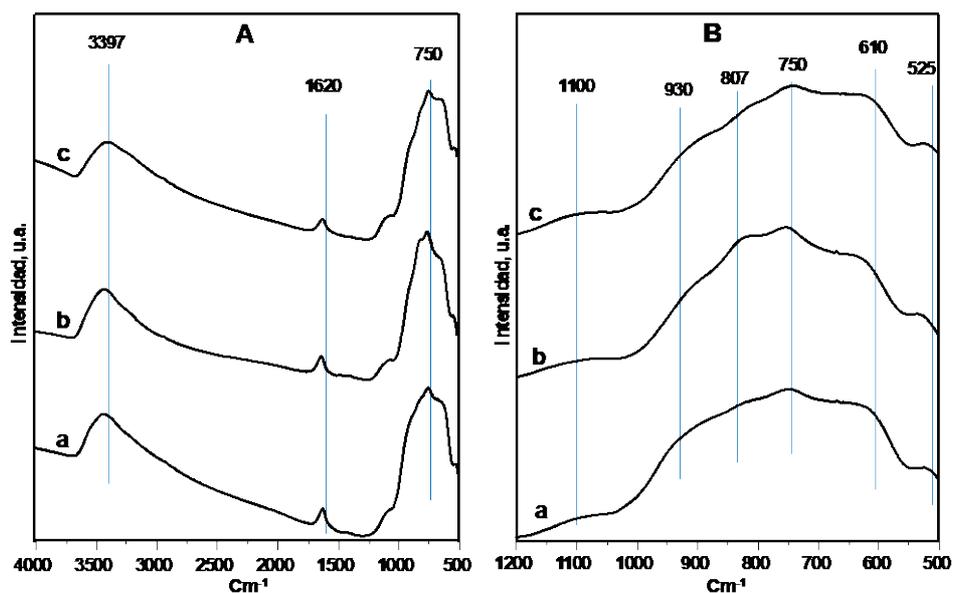


Figura 25. Espectros IR de los catalizadores con estructura de bronce de la serie C, activados en N_2 . A) Espectros en el rango entre 4000 y 400 cm^{-1} ; B) Espectros en el rango entre 1200 y 500 cm^{-1} . Catalizadores: (a) C1-Cu-5 (b) C2-Mn-5 (c) C3-Co-5.

La figura 26 (espectros a-c) presenta los espectros de DR-UV-vis de los catalizadores de la serie C activados térmicamente a 500°C en N_2 . En todos los casos, se observa una banda de absorción en la región ultravioleta, a una longitud de onda menor de 400 nm. Esta absorción puede estar asociada tanto al W^{6+} (250-400 nm) [66], como al V^{5+} (250-450 nm) [67], y, por último, al Nb^{5+} (235-310 nm) [68].

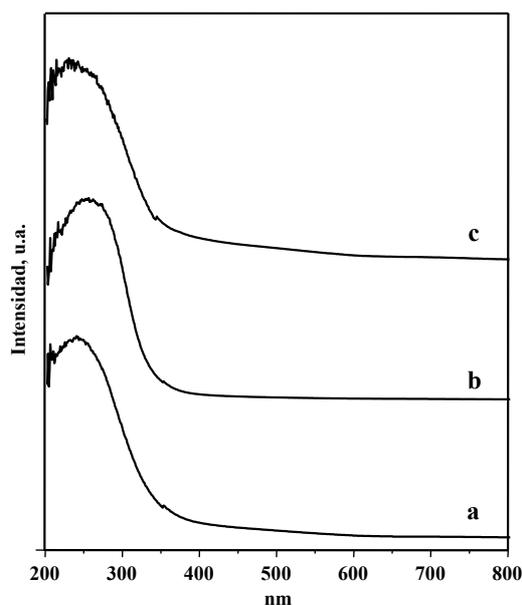


Figura 26. Espectros DR-UV-vis de los catalizadores con estructura de bronce de la serie C, activados a 500°C en N_2 . Catalizadores: (a) C1-Cu-5 (b) C2-Mn-5 (c) C3-Co-5.

4.2 Oxidación Selectiva de Sulfuro de Hidrógeno

La actividad catalítica de estos catalizadores para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno (H_2S) se ha estudiado en las siguientes condiciones: $200^\circ C$, 50 mg de catalizador, una mezcla de reacción $H_2S/Aire/He$ con una composición molar 1,2/5/93,8; y un caudal total de 130 ml min^{-1} . En todos los casos, los productos principales de la reacción fueron azufre y agua. Mientras que, en algunos casos se obtuvo dióxido de azufre como producto minoritario.

En la Figura 27A se muestra la variación de la conversión de sulfuro de hidrógeno en función del tiempo de reacción para los catalizadores de la serie A. La conversión de sulfuro de hidrógeno con estos materiales varía con el tiempo de reacción. Así, en el caso del catalizador A1-H-5, disminuye desde el 95% (a tiempo inicial) hasta el 80% (después de 300 minutos de reacción), siendo éste el catalizador más activo de los catalizadores sintetizados para la serie A). Mientras que, los catalizadores obtenidos a partir de los fosfovolframato de sodio (A2-Na-5) y fosfovolframato amonio (A3-A-5), presentan conversiones de sulfuro de hidrógeno ligeramente inferiores. Por lo tanto, la incorporación de un catión no tiene un efecto negativo en la actividad catalítica. Sin embargo, estas diferencias podrían deberse a pequeñas diferencias en la acidez del material, en especial el material con sodio.

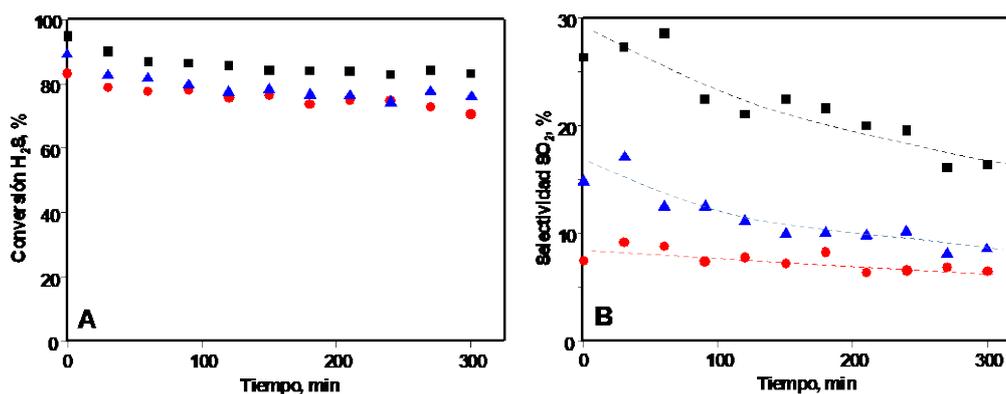


Figura 27. Resultados catalíticos de los catalizadores de la serie A activados en N_2 : A) Variación de la conversión de H_2S en función del tiempo de reacción; B) Variación de la selectividad de SO_2 en función del tiempo de reacción. Catalizador: (■) A1-H-5; (▲) A2-Na-5; (●) A3-A-5.

En la Figura 27B se muestra la variación de la selectividad a dióxido de azufre en función del tiempo de reacción para los catalizadores de la serie A. El catalizador A1-H-5, el más

activo, presenta una mayor selectividad a SO_2 (alrededor 26-18 %), o lo que es lo mismo una menor selectividad a azufre elemental. En cuanto a los catalizadores A2-Na-5 y A3-A-5 que presentan conversiones de H_2S similares, presentan pequeñas diferencias en términos de selectividad. La incorporación de los cationes de sodio y amonio en los materiales basados en bronce, parecen mejorar la selectividad a azufre (disminuyendo la formación de SO_2 como subproducto). Así, el catalizador preparado a partir de la sal amónica (A3-A-5) muestra la menor formación de SO_2 (con una selectividad alrededor del 7 %).

Con el fin de conocer la influencia de la conversión de sulfuro de hidrógeno sobre la selectividad a azufre (y a SO_2), en la Figura 28 se muestra la variación de la selectividad a azufre elemental con respecto a la conversión de sulfuro de hidrógeno para los catalizadores de la serie A. Se puede apreciar como el material más activo es el bronce sintetizado a partir del ácido fosfotúngstico (A1-H-5), mientras que, el material más selectivo es el preparado a partir del fosfovolframato de amonio (A3-A-5).

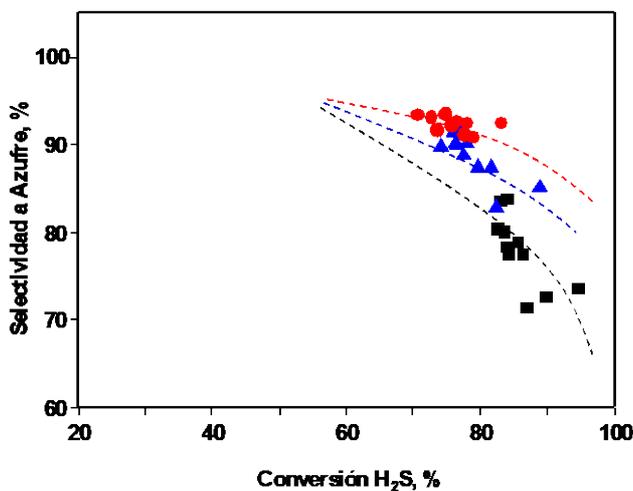


Figura 28. Variación de la selectividad a azufre elemental frente a la conversión de sulfuro de hidrógeno de los catalizadores de la serie A: (■) A1-H-5; (▲) A2-Na-5; (●) A3-A-5.

En la Figura 29A se muestra la variación de la conversión de sulfuro de hidrógeno en función del tiempo de reacción de los catalizadores de la serie B. La conversión de estos materiales está entre el 95-75 %, siendo el más activo el catalizador sintetizado a partir del heteropolivolframato lacunario de sodio B1-Na-5. Mientras que, los catalizadores preparados a partir de los heteropolivolframatos de amonio (β - y α -) presentan conversiones similares (B3-A-5 y B4-A-5). Por último, el catalizador B2-Na-5 es el

menos activo, quizás debido al alto contenido de sodio que podría bloquear los centros activo en el material (Tabla 2).

Por otro lado, en la Figura 29B se muestra la selectividad a dióxido de azufre en función del tiempo de reacción para los catalizadores de la serie B. El catalizador más activo (B1-Na-5) es el menos selectivo para la formación de azufre elemental (alta selectividad a SO₂, alrededor 10-7 %). En cuanto a los catalizadores B3-A-5 y B4-A-5 que tienen conversiones a H₂S similares, presentan pequeñas diferencias en términos de selectividad: el catalizador B3-A-5 no muestra formación de SO₂ y el B4-A-5 presenta selectividades a SO₂ entre 0-2 %.

Por tanto, se puede apreciar que el uso de heteropolivolframatos lacunarios (XPW₉), y en concreto los catalizadores que incorporan grupos amonio, son totalmente selectivos a azufre elemental. Mejorando enormemente los resultados obtenidos en términos de selectividad en los catalizadores de la serie A (sintetizados a partir de fosfovulframatos, XPW₁₂).

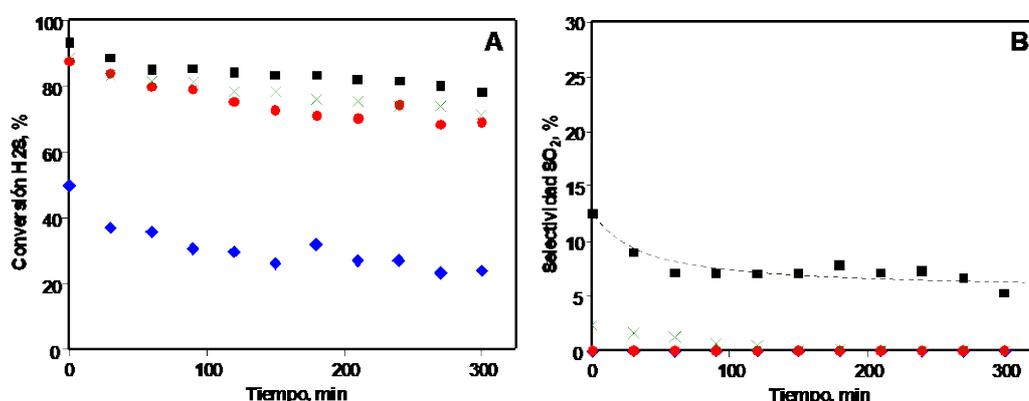


Figura 29. Resultados catalíticos de los catalizadores de la serie B activados en N₂: A) Variación de la conversión de H₂S en función del tiempo de reacción; B) Variación de la selectividad de SO₂ en función del tiempo de reacción. Catalizadores: (■) B1-Na-5; (▲) B2-Na-5; (●) B3-A-5; (×) B4-A-5.

En la Figura 30 se muestra la variación de la selectividad a azufre elemental con respecto a la conversión de sulfuro de hidrógeno para los catalizadores de la serie B.

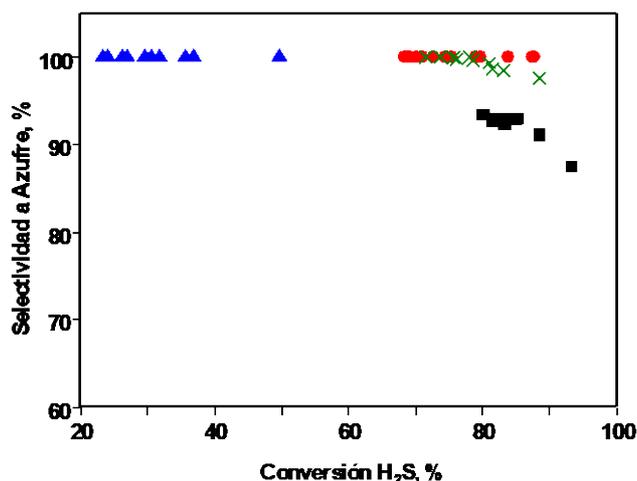


Figura 30. Variación de la selectividad a azufre elemental frente a la conversión de sulfuro de hidrógeno de los catalizadores de la serie B: (■) B1-Na-5; (▲) B2-Na-5; (●) B3-A-5; (×) B4-A-5.

Se puede apreciar como no hay grandes diferencias en cuanto actividad de los materiales (B1-Na500, B3-A-5 y B4-A-5), en cambio, los catalizadores basados en heteropolivoframatos lacunarios de amonio son prácticamente 100 % selectivos a azufre elemental en las condiciones de reacción empleadas. Por último, el catalizador B2-Na-5 (con mayor contenido de Na) es muy poco activo, y se podría esperar una tendencia similar en cuanto a selectividad al catalizador B1-Na-5, al aumentar la conversión de H₂S en la reacción.

La variación de la conversión de sulfuro de hidrógeno en función del tiempo de reacción de los catalizadores de la serie C se muestra en la Figura 31A. La conversión de estos materiales depende de la composición del catalizador (y varía entre 40 y 95 %), siendo el más activo el catalizador sintetizado a partir del heteropolivoframato lacunario de Cu (C1-Cu-5). Este catalizador muestra, sin embargo, una fuerte desactivación con el tiempo de reacción, que podría ser causada por el envenenamiento de compuestos azufrados y/o reducción de los metales.

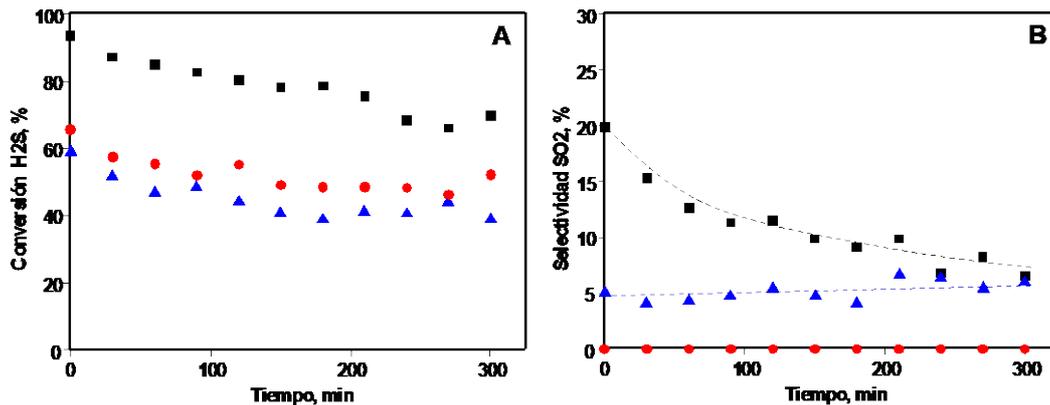


Figura 31. Resultados catalíticos de los catalizadores de la serie A activados en N₂: A) Variación de la conversión de H₂S en función del tiempo de reacción; B) Variación de la selectividad de SO₂ en función del tiempo de reacción. Catalizador: (■) C1-Cu-5; (▲) C2-Mn-5; (●) C3-Co-5.

Los catalizadores preparados a partir de los heteropolivolframatos de Mn y Co (C2-Mn-5 y C3-Co-5) presentan conversiones similares (alrededor del 50 % de H₂S respectivamente). Por tanto, para las condiciones de reacción empleadas, la incorporación de otros metales de transición tales como Cu, Mn o Co afecta de forma negativa a la actividad catalítica de la oxidación parcial selectiva de sulfuro de hidrógeno.

En la Figura 31B se muestra la selectividad a dióxido de azufre en función del tiempo de reacción para los catalizadores de la serie C. El catalizador C1-Cu-5, el más activo, presenta una menor selectividad a azufre elemental (con selectividad a SO₂ entre 8 al 15%). En cuanto a los catalizadores C2-Mn-5 y C3-Co-5 que tienen conversiones a H₂S similares, en términos de selectividad presentan grandes diferencias. La incorporación de cobalto en la estructura del bronce mejora ostensiblemente la selectividad a azufre (no observándose la formación de SO₂ en las condiciones estudiadas). Mientras que, el catalizador con Mn (C2-Mn-5), presenta selectividades a SO₂ de, alrededor de 5 %, para conversiones de sulfuro de hidrógeno similares.

En la Figura 32 se muestra la variación de la selectividad a azufre elemental con respecto a la conversión de sulfuro de hidrógeno para los catalizadores de la serie C. Se puede apreciar como hay una fuerte desactivación del catalizador C1-Cu-5, con el pertinente aumento de la selectividad a azufre elemental. Cabría esperar la misma tendencia para el catalizador basado en manganeso (C2-Mn-5) para conversiones mayores de este. Mientras que, el catalizador basado en Co (C3-Co-5) podría ser de gran interés, ya que en las condiciones de estudio de la reacción es 100 % selectivo a azufre elemental.

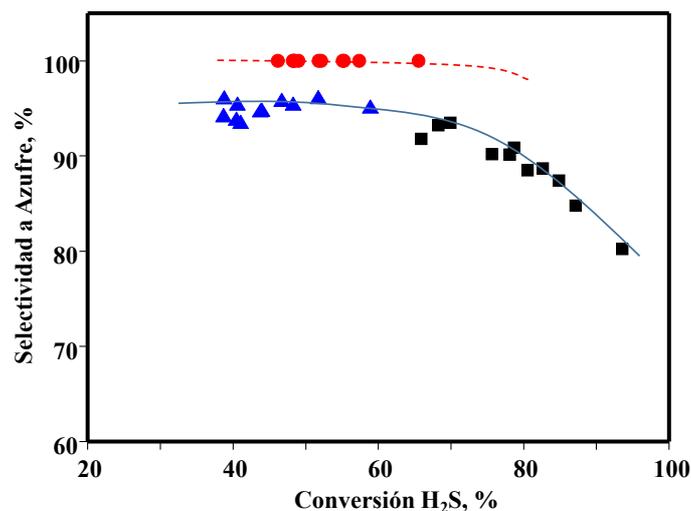


Figura 32. Variación de la selectividad a azufre elemental frente a la conversión de sulfuro de hidrógeno de los catalizadores de la serie C: (■) C1-Cu-5; (▲) C2-Mn-5; (●) C3-Co-5.

4.3 Estudios de la Superficie de los Materiales por Medio de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Un factor importante en estos catalizadores puede ser la composición de la superficie del catalizador, dado que en la síntesis hidrotermal no siempre se incorporan los metales de la misma forma. Por tanto, se han estudiado las características superficiales de algunos de los materiales más representativos que se han empleado en la oxidación parcial selectiva de sulfuro de hidrógeno. Para ello se ha empleado la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) con el fin de analizar la superficie de los catalizadores, y así conocer la composición y los estados de oxidación.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en términos de composición en la superficie, así como las energías de ligadura para el máximo de banda de las líneas de los estados nucleares de W 4f_{7/2}, Nb 3d_{3/2}, V 2p_{3/2}, P 2p, N 2p, O 1s, Na 1s.

De acuerdo con la bibliografía, en el caso de W 4f_{7/2}, las bandas a 34,5 y 35,7 eV están relacionadas con la presencia de W⁵⁺ y W⁶⁺ respectivamente [70]. En la figura 33A (espectros a-c), se muestran los espectros de XPS correspondientes a la banda de W 4f_{7/2} de los catalizadores de la serie A.

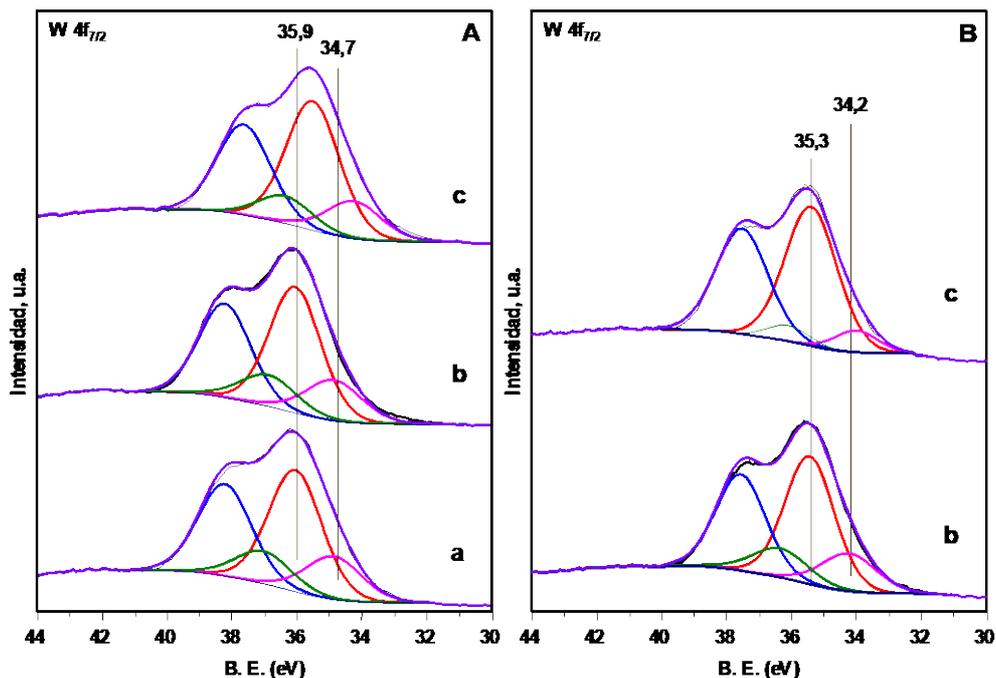


Figura 33. Espectros XPS correspondientes a la banda $W 4f_{7/2}$ en los catalizadores de tipo bronce: A) Espectro de los catalizadores de la serie A activados en N_2 : (a) A1-H-5; (b) A2-Na-5; (c) A3-A-5 B) Espectro de los catalizadores de la serie B activados en N_2 : (b) B2-Na-5 (c) B3-A-5.

Se puede apreciar como en la superficie de estos materiales poseen mayoritariamente W^{6+} (alrededor de un 75 % en todos los catalizadores), asociado a la banda a 34,7 eV. Mientras que, el W^{5+} se encuentra de forma minoritaria (alrededor del 25 % para todos los catalizadores), asociado a la banda de 35,9 eV. Estos resultados nos indican que la incorporación de metales como vanadio y niobio (en concreto V^{5+} y Nb^{5+}), se produce por sustitución isomórfica de W^{5+} en la estructura.

En la Figura 33B (espectros b y c) se muestran los espectros de XPS correspondientes a la banda $W 4f_{7/2}$ de los catalizadores de la serie B. Se puede apreciar como el W^{6+} es la especie mayoritaria en superficie (89 % para el catalizador B3-A-5 y 75 % para el catalizador B2-Na-5), asociado a la banda de 35,3 eV.

Mientras que, el W^{5+} se encuentra de forma minoritaria (11% para el catalizador B3-A-5 y 25 % para el catalizador B2-Na-5), asociado a la banda de 34,2 eV. Estos resultados nos indican que muy probablemente se produce la sustitución isomórfica de W^{5+} , por V^{5+} y/o Nb^{5+} .

Tabla 3. Resultados XPS de los catalizadores X-W-V-Nb.

| Muestra | Composición de la superficie (relación at.) | Energías de ligadura (eV) | | | | | | |
|----------|---|---------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------|--------|-------|
| | | O 1s | V 2p _{3/2} | W 4f _{7/2} | Nb 3d _{3/2} | P 2p | Na 1s | N 2p |
| A1-H-5 | O/V/W/Nb/P | 530,6 | 517,7 (79%) | 35,9 (73%) | 207,4 | - | - | - |
| | 70,9/1,5/7,8/19,1/0,6 | | 516,4 (21%) | 34,7 (27%) | | | | |
| A2-Na-5 | O/V/W/Nb/P/Na | 530,6 | 517,9 (56%) | 35,9 (74%) | 207,4 | 134,3 | 1071,4 | - |
| | 70,8/1,3/9,1/17,7/0,8/0,56 | | 516,5 (44%) | 34,7 (26%) | | | | |
| A3-A-5 | O/V/W/Nb/P/N | 530,1 | 517,1 (72%) | 35,5 (77%) | 206,9 | - | - | 394,5 |
| | 69,4/0,6/8,2/20/0.01/1,8 | | 515,4 (28%) | 34,2 (23%) | | | | |
| B2-Na-5 | O/V/W/Nb/P/Na | 530,2 | 517,9 (66%) | 35,4 (75%) | 207,0 | - | 1071,3 | - |
| | 49,2/0,4/5,1/15,5/0.01/1,6 | | 516,2 (34%) | 34,2 (25%) | | | | |
| B3-A-500 | O/V/W/Nb/P/N | 530,3 | 518,3 (62%) | 35,4 (89%) | 207,0 | 134,2 | - | 394,8 |
| | 70,1/0,9/6,4/18.0/1.0/3,6 | | 516,7 (38%) | 34,0 (11%) | | | | |

En el caso de vanadio, $V 2p_{3/2}$, los estados de oxidación V^{4+} y V^{5+} aparecen generalmente a, aproximadamente, 516,2 y 517,2 eV, respectivamente [71-72]. En la Figura 34A (a-c), se muestran los espectros XPS correspondientes a la banda $V 2p_{3/2}$ de los catalizadores de la serie A. Se puede apreciar como la especie mayoritaria en la superficie de todos los catalizadores es el V^{5+} , asociado a la banda de 517,7 eV. Mientras que, la especie minoritaria en superficie es el V^{4+} (con contenidos de 21-44 %), asociado a la banda de 516,4 eV.

En la Figura 34B (b-c), se muestran los espectros de XPS correspondientes a la banda $V 2p_{3/2}$ de los catalizadores de la serie B. Se puede apreciar como el V^{5+} es la especie mayoritaria en la superficie de los materiales (con contenidos de 62-66 %), asociado a la banda de 517,9 eV. Mientras que, el V^{4+} se encuentra de forma minoritaria (con contenidos de 34-38 %), asociado a la banda de 516,1 eV.

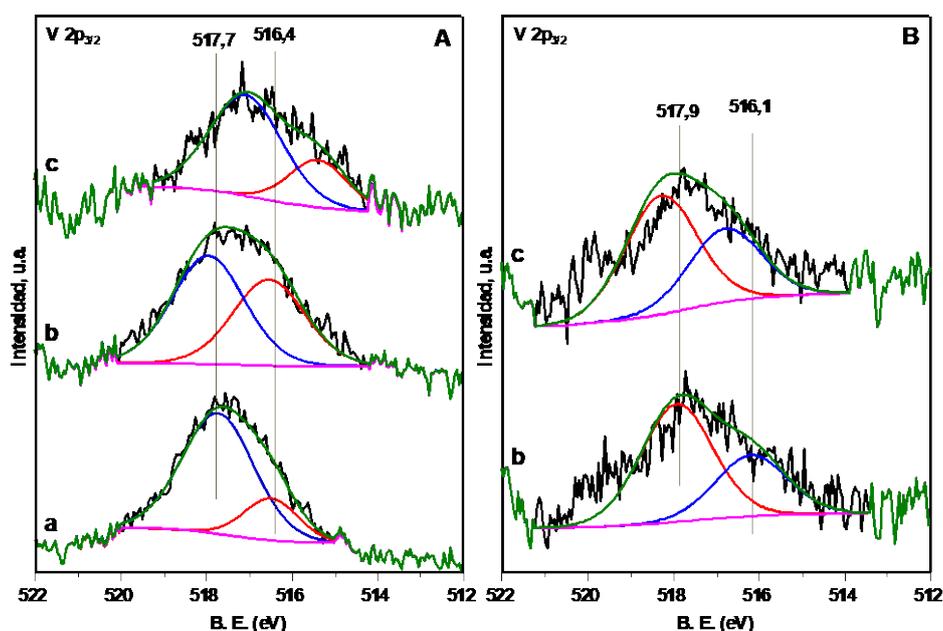


Figura 34. Espectros XPS correspondientes a la banda $V 2p_{3/2}$ en los catalizadores de tipo bronzes: A) Espectro de los catalizadores de la serie A activados en N_2 : (a) A1-H-5; (b) A2-Na-5; (c) A3-A-5 B) Espectro de los catalizadores de la serie B activados en N_2 : (b) B2-Na-5 (c) B3-A-5.

Los resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS, confirman la sustitución isomórfica de vanadio (V) por volframio (V) en la estructura de los catalizadores estudiados. Además, el niobio (V) probablemente se incorpora en posiciones octaédricas desplazando en parte al vanadio a posiciones fuera de la red cristalina. Aunque los átomos de vanadio, probablemente este altamente disperso en los materiales.

En el caso del niobio, las especies Nb^{5+} ($\text{Nb } 3d_{5/2}$), aparecen generalmente a 206,6 eV [71, 73]. En nuestro caso (espectros no mostrados) la existencia de Nb^{5+} está asociado a las bandas de 207,3 y 207,0 eV. Por lo que, el niobio se encuentra en el estado de oxidación +5, y están presente en las estructuras de los diferentes catalizadores por sustitución isomórfica de W^{5+} y V^{5+} .

CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo la síntesis de materiales de volframio-vanadio-niobio, mediante un método hidrotermal. Tras la calcinación y dependiendo de las condiciones de activación, dan lugar a la obtención de sólidos con baja cristalinidad.

La síntesis de estos materiales se ha llevado a cabo empleando diferentes heteropolivolfamatos de tipo Keggin ($\text{XPW}_{12}\text{O}_{40}$ con $X = \text{H}, \text{Na}$ y NH_4) y heteropolivolfamatos lacunarios de tipo Keggin ($\text{XPW}_9\text{O}_{34}$ ($X = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Cu}, \text{Mn}$ y Co)), como precursores para la obtención de estructuras de tipo bronce.

Con respecto a las propiedades catalíticas de estos materiales, los resultados obtenidos a 200°C indican que son activos y relativamente selectivos para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre.

La actividad catalítica se debe principalmente a la presencia del vanadio. Esto se debe a que el potencial de reducción del par $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ es de $-0,998$ V, mientras que, el potencial de reducción del par $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ es de $-0,029$ V. Por lo tanto, el centro activo parece ser el vanadio y en concreto las especies V^{5+} , que como se ha observado por XPS, es la especie mayoritaria en la superficie de los materiales. Pero la presencia de volframio y de fósforo podría controlar las características ácidas de estos materiales [57].

En cuanto a la actividad catalítica de los bronce de volframio, los catalizadores menos activos son los preparados a partir de heteropolivolfamatos lacunarios de tipo Keggin de la serie C. La presencia de Cu y Mn en la estructura afecta de forma negativa a la actividad catalítica y, además, lleva a fuertes desactivaciones del material por envenenamiento de especies de azufre. Mientras que, la presencia de Co genera una alta selectividad a azufre. Por otro lado, los catalizadores de la serie A y la serie B, presentan actividades catalíticas similares, pero enormes diferencias en cuanto a selectividad.

En los catalizadores preparados a partir de heteropolivolfamatos de tipo Keggin (serie A), la incorporación de Na y NH_4 en el material de síntesis favorece una pequeña disminución de su actividad. Esto podría deberse a un descenso de la acidez del material (para el catalizador con sodio) o una mayor reducción del material (en el catalizador con amonio). En cambio, la incorporación de Na y NH_4 al material parece mejorar algo la selectividad a azufre elemental (sobre todo, en los materiales con grupos NH_4^+ presentes en la estructura de bronce). Por otra parte, los catalizadores preparados a partir de heteropolivolfamatos lacunarios tipo Keggin (serie B), presentan una misma tendencia en su comportamiento catalítico. Tienen una actividad catalítica similar a los materiales

de la serie A, pero presentan una ligera mejoría en la selectividad azufre. Siendo el catalizador B3-A-5 altamente activo, con una selectividad a la formación de azufre elemental del 100 %.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. J. Berzelius, *Jahresberichte* 15 (1835) 237.
- [2] R. A. Sheldon, *Chemtech* 24 (1994) 38.
- [3] J. N. Armor, *Applied Catalysis B: Environmental* 1 (1992) 221
- [4] Kyoto Protocol, URL: <https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol>
- [5] Environmental Protection Agency, USA, URL: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq>
- [6] Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmosfera, BOE-A-2007-19744.
- [7] J. A. Mendoza, M. T. Montañes, A. E. Palomares, *Ciencia y Tecnología del medio ambiente*, Universitat Politècnica de València, **1998**.
- [8] G. Busca, C. Pistarino, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 16 (2003) 363.
- [9] A. Corma, A. E. Palomares, *Contaminación atmosférica y su control en polución y salud*, Rosa Campos de la Rosa, México, **1999**.
- [10] A. Piéplu, O. Saur, J. C. Lavalley, O. Legendre, C. Néndez, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 40 (1998) 409.
- [11] X. Zhang, Y. Tang, S. Qu, J. Da, Z. Hao, *ACS Catalysis* 5 (2015) 1053.
- [12] K. T. Li, C. H. Huang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 7096.
- [13] K. T. Li, M. Y. Huang, W. D. Cheng, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 621.
- [14] S. Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu, *Catalysis Today* 117 (2006) 271.
- [15] F. Ivars, Ph. D. thesis, Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) 2010.
- [16] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, T. Weingand, *Topics in Catalysis* 23 (2003) 5.
- [17] J. M. López Nieto, *Topics in Catalysis* 41 (2006) 3.
- [18] J. Deleplanque, J. L. Dubois, J. F. Devaux, W. Ueda, *Catalysis Today* 157 (2010) 351.
- [19] M. De Boer, *Catalysis Today* 20 (1994) 97.
- [20] S. T. Choo, S. D. Yim, I. S. Nam, S. W. Ham, J. B. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 237.
- [21] G. Coudurier, J. C. Védrine, *Catalysis Today* 56 (2000) 415.

- [22] P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifirò, *The technology of Catalytic Oxidations. Chemical, Catalytic and Engineering Aspects*, Technip, Paris, 2001.
- [23] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum, New York, 2001.
- [24] F. Ivars, J. M. López Nieto, *Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry*, Imperial College Press, London (2014) pp. 767-833.
- [25] E. V. Konshenko, A. V. Balaev, F. R. Ismagilov, S. I. Spivak, R. R. Safin, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 37 (2001) 212.
- [26] V. Marshneva, V. Mokrinskii, *Kinetics and Catalysis* 29 (1988)989.
- [27] M. Steijns, P. Mars, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 16 (1977) 35.
- [28] A. A. Davydov, V. I. Marshneva, M. L. Shepotko, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 93.
- [29] T. N. Mashapa, J. D. Rademan, M. J. Janse van Vuuren, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 6338.
- [30] J. H. Uhm, M. Y. Shin, J. Zhidong, J. S. Chung, *Applied Catalysis B: Environmental* 22 (1999) 293.
- [31] M. A. Shields, P. D. Clark, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 2248.
- [32] D. D. E. Koyuncu, S. Yasyerli, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 5223.
- [33] X. Yang, D. W. Park, M. I. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 13 (2007) 265.
- [34] J. D. Lee, N. K. Park, K. B. Han, S. O. Ryu, T. J. Lee, K. Rhee, I. S. Nam, J. M. Park, *Studies in Surface Science and Catalysis* 159 (2006) 425.
- [35] R. J. A. M. Terörde, P. J. van den Brink, L. M. Visser, A. J. van Dillen, J. W. Geus, *Catalysis Today* 17 (1993) 217.
- [36] K. T. Li, T. Y. Chien, *Catalysis Letters* 57 (1999) 77.
- [37] M. Y. Shin, C. M. Nam, D. W. Park, J. S. Chung, *Applied Catalysis A: General* 211 (2001) 213.
- [38] M. D. Soriano, E. Rodríguez-Castellón, E. García-González, J. M. López Nieto, *Catalysis Today* 238 (2014) 62.
- [39] M. D. Soriano, J. M. López Nieto, F. Ivars, P. Concepción, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysis Today* 192 (1) (2012) 28.

- [40] P. Botella, E. García-González, B. Solsona, E. Rodríguez-Castellón, J. M. González-Calbet, J. M. López Nieto, *Journal of Catalysis* 265 (2009) 43.
- [41] M. D. Soriano, P. Concepcion, P. Botella, J. M. López Nieto, *Topics in Catalysis* 54 (2011) 541.
- [42] J. C. Vedrine, *Journal of Energy Chemistry* 25 (2016) 936.
- [43] F. Wohler, *Annales de Chimie et de Physique* 29 (1825) 43.
- [44] M. Greenblatt, *Chemical Reviews* 88 (1988) 31.
- [45] T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrey, W. Ueda, *Catalysis Science and Technology* 3 (2013) 380.
- [46] G. Mestl, *Topics in Catalysis* 38 (2006) 69.
- [47] a) T. Szalay, A. Ludanyi, B. A. Kiss, *Journal of Materials Science* 22 (1987) 3543; b) L. Bartha, A. B. Kiss, T. Szalay, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 13 (1995) 77; c) P. Kurzweil, *Sensors* 9 (2009) 4955.
- [48] W. Kaspera, S. Zielinski, A. Kotarba, *Catalysis Communications* 98 (2017) 76.
- [49] M. D. Soriano, E. García-González, P. Concepción, C. B. Rodella, J. M. López Nieto, *Crystal Growth & Design* 17 (2017) 6320.
- [50] D. C. Craig, N. C. Stephenson, *Acta Crystallographica Section B* 25 (1969) 2071.
- [51] J. A. B. Lagas, J.; Berben, P. H., *Oil & Gas Journal* 86 (1988) 68.
- [52] B. D. Cullity, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Addison-Wesley Inc., 1967.
- [53] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002.*
- [54] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solid and powders: surface area, pore size and density*, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [55] B. Imelik, J. E. Vedrine, “*Catalyst characterization. Physical Techniques for Solid Materials*”, Plenum Press, New York, 1994.
- [56] J. R. Anderson, K. C. Pratt, *Introduction to Characterization and Testing of Catalysis*, Academic Press, Australia, 1985.
- [57] A. Michailovski, F. Krumeich, G. R. Patzke, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 1433.
- [58] R. Contant, R. Thouvenot, *Inorganica Chimica Acta* 212 (1993) 41.
- [59] X. López, C. Bo, J. M. Poblet, J. P. Sarasa, *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 2634.
- [60] S. Tamura, *Journal of Materials Science* 7 (1972) 298.
- [61] N. Blanch-Raga, M. D. Soriano, A. E. Palomares, P. Concepción, J. Martínez-Triguero, J. M. López Nieto, *Applied Catalysis B: Environmental* 130 (2013) 36.

- [62] Z. Zheng, B. Yan, J. Zhang, Y. You, C. T. Lim, Z. Shen, T. Yu, *Advanced Materials* 20 (2008) 352.
- [63] L. Zhou, J. Zhu, M. Yu, X. Huang, Z. Li, Y. Wang, C. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 20947.
- [64] C. B. Rodella, P. A. P. Nascente, V. R. Mastelaro, M. R. Zucchi, R. W. A. Franco, C. J. Magon, P. Donoso, A. O. Florentino, in *The 47th international symposium: Vacuum, thin films, surfaces/interfaces, and processing NANO6*, Vol. 19, 4 ed., AVS, Boston, Massachusetts (USA) (2001) pp. 1158.
- [65] M. D. Soriano, P. Concepcion, J. M. López Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chemistry* 13 (2011) 2954.
- [66] P. G. Dickens, R. M. P. Quilliam, M. S. Whittingham, *Materials Research Bulletin* 3 (1968) 941.
- [67] T. Blasco, P. Concepcion, J. M. López Nieto, J. Pérez-Pariente, *Journal of Catalysis* 152 (1995) 1.
- [68] J. M. R. Gallo, I. S. Paulino, U. Schuchardt, *Applied Catalysis A: General* 266 (2004) 223.
- [69] D. E. Keller, T. 69Visser, F. Soulimani, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, *Vibrational Spectroscopy* 43 (2007) 140.
- [70] a) F. P. J. M. Kerkhof, J. A. Moulijn, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 14 (1978) 453. b) O. Yu. Khyzhun, *Journal Alloys and Compounds* 305 (2000) 1.
- [71] P. Botella, J. M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 445.
- [72] a) P. Concepcion, M. T. Navarro, T. Blasco, J. M. López Nieto, B. Panzacchi, F. Rey, *Catalysis Today* 96 (2004) 179; b) B. P. Barbero, L. E. Cadús, L. Hilaire, *Applied Catalysis A: Gen* 246 (2003) 237.
- [73] A. C. Faro, Jr., P. Granger, A. C. B. dos Santos, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 3997.