

INDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 CATÁLISIS | 3 |
| 1.1.1 Catálisis medioambiental..... | 5 |
| 1.2 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA | 6 |
| 1.2.1 Principales contaminantes atmosféricos | 8 |
| 1.2.2 Origen de los contaminantes..... | 9 |
| 1.3 CONTAMINACIÓN 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 |
| 1.3.3 Evolución de las emisiones de SO ₂ a la atmósfera..... | 15 |
| 1.4 PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE H₂S | 17 |
| 1.4.1 Proceso Claus..... | 18 |
| 1.5 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LOS GASES DE COLA | 22 |
| 1.5.1 Procesos por debajo del punto de rocío “sub-dew-point processes” | 23 |
| 1.5.2 Procesos de reciclado de H ₂ S..... | 26 |
| 1.5.3 Procesos de oxidación catalítica selectiva | 30 |
| 1.5.3.1 Proceso BSR/Selectox | 31 |
| 1.5.3.2 Proceso MODOP “Mobil direct-oxidation process” | 32 |
| 1.5.3.3 Proceso SuperClaus..... | 33 |
| 1.6 OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA | 35 |
| 1.7 OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE SULFURO DE HIDRÓGENO | 38 |
| 1.7.1 Catalizadores..... | 40 |
| 1.7.1.1 Catalizadores de vanadio soportados | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 1.7.1.2 Óxidos mixtos de vanadio | 45 |
| 1.7.2 Desactivación del catalizador | 48 |
| 1.7.3 Variables de reacción | 50 |
| 1.7.4 Cinética y mecanismos de reacción para la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental | 53 |
| 1.8 OBJETIVOS | 56 |
| BIBLIOGRAFÍA | 58 |
| 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 63 |
| 2.1 REACTIVOS UTILIZADOS | 65 |
| 2.1.1 Gases | 65 |
| 2.1.2 Líquidos | 65 |
| 2.1.3 Sólidos | 66 |
| 2.2 PRERARACIÓN DE CATALIZADORES | 67 |
| 2.2.1 Preparación de catalizadores de vanadio soportados | 67 |
| 2.2.1.1 Soportes utilizados | 67 |
| 2.2.1.2 Preparación de catalizadores soportados mediante impregnación húmeda | 68 |
| 2.2.2 Preparación de catalizadores de vanadio promovidos con metales alcalinos | 68 |
| 2.2.3 Preparación de catalizadores bronce de vanadio, V_4O_9 | 69 |
| 2.2.4 Preparación de catalizadores bronce de molibdeno y/ó tungsteno con vanadio | 70 |
| 2.2.4.1 Bronce ortorrómbico (OTB) | 70 |
| 2.2.4.2 Bronce hexagonal (HTB) | 70 |
| 2.2.4.3 Bronce tetragonal (TTB) | 72 |
| 2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICAS | 72 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.1. Análisis químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES). | 73 |
| 2.3.2 Adsorción de nitrógeno | 73 |
| 2.3.3. Difracción de rayos X en polvo (XRD)..... | 74 |
| 2.3.4 Técnicas de temperatura programada | 75 |
| 2.3.4.1 Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR) | 75 |
| 2.3.4.2. Desorción a temperatura programada (NH ₃ -TPD) | 77 |
| 2.3.5. Análisis termogravimétrico (TG-DTA) | 78 |
| 2.3.6. Técnicas de microscopía electrónica | 79 |
| 2.3.6.1. Microscopía electrónico de barrido (SEM)..... | 79 |
| 2.3.6.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..... | 80 |
| 2.3.7. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (DR UV-vis)..... | 81 |
| 2.3.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)..... | 81 |
| 2.3.9. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)..... | 82 |
| 2.3.9.1 Medidas de acidez | 83 |
| 2.3.10. Espectroscopía laser-Raman (LRS) | 84 |
| 2.3.11. Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS) | 86 |
| 2.4. ENSAYOS CATALÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN DE H₂S..... | 91 |
| 2.4.1. Sistema de reacción | 91 |
| 2.4.2. Procedimiento experimental en los ensayos catalítico | 93 |
| 2.4.2.1 Carga del reactor | 93 |
| 2.4.2.2 Ensayo catalítico | 93 |
| 2.4.2.3 Análisis e identificación de los productos de reacción..... | 95 |
| 2.4.3 Cálculos y parámetros descriptores de las propiedades catalíticas..... | 98 |
| 2.5 ENSAYOS CATALITICOS PARA LA DESHIDRATACIÓN OXIDATIVA DEL GLICEROL..... | 99 |

| | |
|---|------------|
| 2.5.1 Sistema de reacción | 99 |
| 2.5.2 Cálculos y parámetros descriptores de las propiedades catalíticas..... | 101 |
| BIBLIOGRAFÍA | 103 |
| 3. OXIDACIÓN PARCIAL DE H₂S SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO..... | 105 |
| 3.1 INTRODUCCIÓN..... | 107 |
| 3.2 ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN PARCIAL DE H₂S CON CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO SOPORTADO | 115 |
| 3.2.1 Estudio de la influencia del soporte..... | 115 |
| 3.2.1.1 Caracterización de los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado...115 | |
| 3.2.1.2 Actividad catalítica | 122 |
| 3.2.1.3 Caracterización de los catalizadores después de ser usados en reacción..... | 126 |
| 3.2.2 Estudio de la influencia del contenido de vanadio | 129 |
| 3.2.2.1 Caracterización de los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado...130 | |
| a) Catalizadores de vanadio soportados sobre γ -Al ₂ O ₃ | 130 |
| b) Catalizadores de vanadio soportados sobre PPH | 133 |
| 3.2.2.2 Actividad catalítica para la oxidación parcial de H ₂ S..... | 140 |
| a) Catalizadores de vanadio soportados sobre γ -Al ₂ O ₃ | 140 |
| b) Catalizadores de vanadio soportados sobre PPH | 143 |
| 3.2.2.3 Caracterización de los catalizadores después de ser usados en reacción..... | 144 |
| a) Catalizadores de vanadio soportados sobre γ -Al ₂ O ₃ | 145 |
| b) Catalizadores de vanadio soportados sobre PPH | 146 |
| 3.2.3 Influencia de las condiciones de reacción | 150 |
| 3.2.4 Discusión..... | 154 |
| 3.3 ESTUDIO DE CATALIZADORES DE ÓXIDO DE VANADIO PARCIALMENTE REDUCIDOS Y/O PROMOVIDOS CON METALES ALCALINOS | 157 |
| 3.3.1. Estudio de óxidos de vanadio parcialmente reducido: V ₄ O ₉ | 157 |

| | |
|---|------------|
| 3.3.1.1 Consideraciones generales | 157 |
| 3.3.1.2 Síntesis de materiales | 159 |
| 3.3.1.2.1. Reducción del V_2O_5 con sulfuro de hidrógeno | 159 |
| 3.3.1.2.1. Reducción del V_2O_5 con alcoholes | 160 |
| 3.3.1.3 Discusión | 165 |
| 3.3.2 Catalizadores de óxido de vanadio promovidos con alcalinos | 167 |
| 3.3.2.1 Estudio de la influencia del metal alcalino | 167 |
| 3.3.2.2 Estudio de la influencia del contenido de sodio en el catalizador | 172 |
| 3.3.2.3 Discusión | 178 |
| BIBLIOGRAFÍA | 181 |
| 4. ESTUDIOS <i>IN-SITU</i> Y <i>OPERANDO</i>: XAS Y RAMAN PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE H_2S | 187 |
| 4.1 CONSIDERACIONES PREVIAS | 189 |
| 4.2 Estudio mediante espectroscopía Raman..... | 190 |
| 4.2.1 Estudio de los catalizadores en condiciones de reacción | 191 |
| 4.2.2 Estudio de reducción-reoxidación | 197 |
| 4.3 Estudio mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) | 202 |
| 4.3.1 Estudio de los catalizadores en condiciones de reacción | 204 |
| 4.3.2 Estudio de la estabilidad del V_4O_9 in-situ | 215 |
| 4.4 Discusión de resultados | 218 |
| BIBLIOGRAFÍA | 225 |
| 5. SÍNTESIS Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE BRONCES DE Mo Y/O W CON VANADIO .. | 229 |
| 5.1 INTRODUCCIÓN..... | 231 |
| 5.1.1 Bronces de óxidos metálicos..... | 231 |

| | |
|---|------------|
| 5.1.1.1 Bronces de óxidos metálicos como catalizadores para la oxidación de hidrocarburos | 237 |
| 5.1.1.2 Estructuras de los bronce de óxidos metálicos de Mo/W-V-X | 238 |
| 5.2 ÓXIDOS MIXTOS MO-V-X | 241 |
| 5.1.2 Consideraciones generales | 241 |
| 5.2.2 Resultados y discusión | 242 |
| 5.2.2.1 Caracterización físico-química de los materiales | 242 |
| 5.2.2.2 Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno | 247 |
| 5.2.2.3 Caracterización físico-química de los materiales después de ser empleados en la oxidación de H ₂ S | 249 |
| 5.2.2.4 Discusión | 253 |
| 5.3 ESTUDIO SOBRE LA SUSTITUCIÓN TOTAL O PARCIAL DE Mo POR W EN LOS CATALIZADORES Mo-V-X CON ESTRUCTURA TTB | 255 |
| 5.3.1 Consideraciones generales | 255 |
| 5.3.2 Resultados y discusión | 255 |
| 5.3.2.1 Caracterización físico-química de los materiales | 255 |
| 5.3.2.2 Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno | 259 |
| 5.3.2.3 Caracterización físico-química de los catalizadores usados | 262 |
| 5.3.2.4 Discusión | 265 |
| 5.4 ÓXIDOS MIXTOS DE WOLFRAMIO CON ESTRUCTURA HEXAGONAL..... | 266 |
| 5.4.1 Consideraciones previas | 266 |
| 5.4.2 Resultados y discusión | 268 |
| 5.4.2.1 Caracterización físico-química de los materiales | 268 |
| 5.4.2.2 Oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno | 285 |
| 5.4.2.3 Discusión | 290 |

| | |
|---|------------|
| 5.5 BRONCES DE WOLFRAMIO PARA LA DESHIDRATACIÓN OXIDATIVA DEL GLICEROL EN ÁCIDO ACRÍLICO | 292 |
| 5.5.1 Introducción..... | 292 |
| 5.5.2 Resultados y discusiones | 294 |
| 5.5.2.1 Deshidratación del glicerol en acroleína con WO ₃ -hexagonal | 294 |
| 5.5.2.2 Deshidratación oxidativa del glicerol en ácido acrílico sobre óxidos mixtos de W-V | 297 |
| 5.5.2.3 Discusión | 302 |
| BIBLIOGRAFÍA | 304 |
| 6. CONCLUSIONES GENERALES | 309 |
| GENERAL REMARKS..... | 317 |
| ANEXO I: ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS | 323 |
| ANEXO II: RESUMEN-ABSTRACT-RESUM | 341 |
| ANEXO III: CURRICULUM OBTENIDO DURANTE EL PERÍODO DE TESIS DOCTORAL | 349 |