

En los últimos años, debido al aumento de la contaminación global y su impacto sobre el medio ambiente, se ha puesto especial énfasis en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos respetuosos con el medioambiente. La síntesis de nuevos materiales, para su aplicación como catalizadores activos y selectivos en procesos de petroquímica y de eliminación de contaminantes, es uno de los campos de investigación más activo dentro del área de los procesos químicos. Entre los diferentes tipos de materiales, se ha puesto de manifiesto el interés en el desarrollo de catalizadores basados en óxidos mixtos no estequiométricos, empleados para reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos y de derivados de la biomasa, o incluso para la eliminación de contaminantes.

En la presente tesis doctoral se estudia, de forma comparativa, la síntesis y caracterización de bronce de óxidos de vanadio del tipo $M_xV_2O_5$ (donde $M = Na, Ag, Ca$ y Cu), en especial aquellos con estructura β - $M_xV_2O_5$ (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$), y su empleo como catalizadores para la oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental y para la oxidación parcial de etanol y metanol.

En primer lugar, se prepararon los catalizadores por el método hidrotermal y fueron caracterizados mediante el empleo de diferentes técnicas físico-químicas: adsorción de N_2 , DRX, TPR- H_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM), EDX y las espectroscopias Raman, FTIR y XPS. Los resultados de la caracterización mostraron que las características estructurales y texturales de los materiales sintetizados dependen del precursor metálico y de la relación M/V empleada en el gel de síntesis. Pero, además, ambos factores afectan de forma diferente dependiendo del metal y del bronce de óxido de vanadio estudiado.

A continuación, se estudió el comportamiento catalítico de materiales basados en bronce de óxido de vanadio, tales como β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$. Pero también, la influencia de la presencia de otras fases cristalinas (V_2O_5 , vanadatos metálicos y otros tipos de bronce de vanadio

RESUMEN

$M_xV_2O_5$) sobre la actividad catalítica y la selectividad para la reacción de oxidación parcial de sulfuro de hidrógeno. Los resultados que se exponen en la presente memoria, confirman que los bronce de óxido de vanadio con estructura monoclinica (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$) son activos y selectivos en la reacción de oxidación parcial de H_2S a azufre. Además, la actividad aumenta con la reducibilidad del bronce debido no sólo a la presencia de pares V^{4+} - O - V^{5+} , sino también, a la influencia del metal incorporado ($M^{n+}\dots V^{4+}$ - O - V^{5+}) que afecta de manera diferente a las propiedades redox de los átomos de vanadio. Por otra parte, la caracterización de los catalizadores después de reacción muestra que la estructura cristalina de dichos bronce es estable durante la reacción, mientras que la presencia de otras fases (V_2O_5 o vanadato) da lugar a una disminución de la actividad catalítica y de la estabilidad de dichos catalizadores.

Finalmente, el estudio comparativo de la oxidación parcial de metanol y etanol sobre los bronce de óxido de vanadio (β - $Na_{0,33}V_2O_5$, β - $Ag_{0,333}V_2O_5$, β - $Ca_{0,17}V_2O_5$ y β' - $Cu_{0,261}V_2O_5$) confirman que estos materiales son también activos y selectivos a la formación del correspondiente aldehído, si bien el comportamiento catalítico (cuando comparamos la selectividad a altas conversiones de alcohol) depende no sólo de la habilidad redox de los átomos de vanadio (y la posible velocidad de reoxidación del catalizador durante la reacción), sino también de las características ácidas de estos materiales, impurezas de Na^+ y Ca^{2+} , y reactividad del alcohol. Del estudio de la transformación aeróbica de ambos alcoholes se desprende que la actividad catalítica para la conversión de etanol es mayor que para la conversión de metanol. Además, en general, la selectividad a formaldehído (a partir de metanol) o acetaldehído (a partir de etanol) es similar entre ellos, y también similar al V_2O_5 . Esto podría estar relacionado con la influencia del estado de oxidación de los átomos de vanadio en los catalizadores durante la reacción, lo que podría ser consecuencia de pequeños cambios con respecto a lo observado para la reacción de oxidación de H_2S . También se discuten las diferencias en el mecanismo de reacción para la transformación de ambas moléculas.