

Índice

1. Introducción	1
1.1. Oxidación catalítica selectiva	5
1.2. Las olefinas ligeras en la industria petroquímica	6
1.2.1. Procesos de obtención de olefinas ligeras	8
1.2.2. Problemática del uso de olefinas	9
1.3. Aoxidación y oxidación selectiva de propileno	11
1.3.1. Acrilonitrilo y ácido acrílico. Aplicaciones y producción.	11
1.3.2. Catalizadores para la aoxidación/oxidación de propileno a acrilonitrilo/acroleína	17
1.3.2.1. Catalizadores basados en molibdatos metálicos.....	20
1.3.2.2. Catalizadores basados en antimoniatos metálicos.....	22
1.3.3. Catalizadores para la oxidación de acroleína a ácido acrílico	24
1.3.4. Catalizadores para la oxidación de propileno a ácido acrílico en una sola etapa.....	25
1.4. Hidrocarburos saturados como alternativa al empleo de olefinas ..	26
1.4.1. Obtención de olefinas a partir de alcanos.....	27
1.4.2. Obtención de compuestos oxigenados a partir de alcanos	29
1.5. Oxidación y aoxidación selectiva de propano	31
1.5.1. Aspectos clave de los catalizadores para la oxidación parcial de propano	32
1.5.2. Sistemas catalíticos para la oxidación y aoxidación selectiva de propano	34
1.6. Catalizadores multicomponentes MoVTe(Sb)Nb para la oxidación parcial de propano a ácido acrílico	36
1.6.1. Antecedentes	36
1.6.2. Características de los catalizadores multicomponentes MoVTe(Sb)NbO.....	38
1.6.3. Propiedades catalíticas de los catalizadores MoVTe(Sb)NbO	40
1.6.4. Estructuras de las fases cristalinas M1 y M2.....	42
1.6.5. Centros activos de las fases cristalinas M1 y M2	44
Bibliografía	48
2. Objetivos	55

3. Parte experimental	59
3.1. Reactivos utilizados	63
3.1.1. Sólidos	63
3.1.2. Líquidos	64
3.1.3. Gases	64
3.2. Preparación de óxidos mixtos MoVTe(Sb)Nb por el método hidrotermal	64
3.3. Técnicas de caracterización	65
3.3.1. Análisis químico por AES-ICP.....	65
3.3.2. Determinación de la superficie específica (BET)	66
3.3.3. Análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA)	67
3.3.4. Difracción de rayos X en polvo (DRX).....	68
3.3.5. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (RD UV-Vis).....	69
3.3.6. Espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR).....	70
3.3.6.1. Procedimiento IR transmisión.....	72
3.3.6.2. Procedimiento FT-IR con adsorción de metanol.....	72
3.3.6.3. Procedimiento DRIFT con moléculas sonda.....	72
3.3.7. Espectroscopia Raman	73
3.3.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	74
3.3.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDX).....	76
3.3.10. Técnicas de temperatura programada.....	78
3.3.10.1. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	78
3.3.10.2. Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	78
3.3.10.3. Intercambio isotópico de oxígeno	80
3.4. Ensayos catalíticos en la oxidación parcial de propano a ácido acrílico	81
3.4.1. Sistema de reacción	81
3.4.2. Descripción de un experimento	82

3.4.3. Análisis de los productos de reacción	83
3.4.4. Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento.....	84
3.5. Ensayos catalíticos en la oxidación parcial de propileno a ácido acrílico.....	85
3.6. Ensayos catalíticos en la oxidación de metanol	86
Bibliografía	87
4. Óxidos mixtos Mo-V-Te promovidos con metales	89
4.1. Antecedentes	93
4.2. Estudio preliminar sobre la incorporación de un metal en catalizadores Mo-V-Te-O.....	96
4.2.1. Caracterización físico-química de los materiales.....	96
4.2.2. Resultados catalíticos para la Oxidación parcial de Propano.....	99
4.2.3. Discusión de los resultados	101
4.3. Efecto de la incorporación de Ca, Ga y Nb en catalizadores MoVTeO	103
4.3.1. Caracterización físico-química de los materiales promovidos con Ca, Ga o Nb	104
4.3.2. Resultados catalíticos para la Oxidación de Propano con catalizadores promovidos con Ca, Ga o Nb.....	115
4.3.3. Estudio mediante microscopía de alta resolución (HREM) de los catalizadores promovidos con Ca o Ga	117
4.3.4. Discusión de los resultados	119
4.3.4.1. Efecto de Ca como promotor	119
4.3.4.2. Efecto de Nb como promotor	120
4.3.4.3. Efecto de Ga como promotor.....	122
4.4. Catalizadores MoVTeGaO con diferente relación Ga/(Ga+V)	125
4.4.1. Resultados catalíticos de los catalizadores MoVTeGaO y MoVGaO	125
4.4.2. Caracterización físico-química de los catalizadores MoVTeGaO y MoVGaO.....	127
4.4.3. Discusión de los resultados	131
4.5. Conclusiones	132
Bibliografía	136

5. Estudio sobre la preparación de óxidos mixtos MoVSbO, MoVTeO y MoVTeNbO 141

5.1. Antecedentes 145

5.2. Influencia de la temperatura de síntesis 148

5.2.1. Consideraciones generales..... 148

5.2.2. Caracterización de los precursores de síntesis 148

5.2.3. Caracterización de los materiales activados térmicamente..... 153

5.2.4. Resultados catalíticos para la oxidación de propano..... 159

5.3. Influencia de la temperatura de activación 160

5.3.1. Consideraciones generales..... 160

5.3.2. Resultados catalíticos para la oxidación parcial de propano 161

5.3.3. Caracterización de los catalizadores 163

5.4. Discusión de los resultados 173

5.4.1. Influencia de la temperatura de síntesis hidrotermal 173

5.4.2. Influencia de la temperatura de activación térmica..... 176

5.4. Conclusiones 179

Bibliografía 184

6. Óxidos mixtos MoVSbO, MoVTeO Y MoVTeNb activados a 500 y 600°C 187

6.1. Antecedentes 191

6.2. Estudio comparativo de la oxidación selectiva de propano, propeno y metanol 192

6.2.1. Consideraciones Generales 192

6.2.2. Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico 196

6.2.3. Resultados catalíticos para la oxidación selectiva de propileno a ácido acrílico 201

6.2.4. Resultados catalíticos para la oxidación de metanol 206

6.2.5. Discusión de los resultados 209

6.3. Técnicas de caracterización superficiales 212

6.3.1. Intercambio isotópico de oxígeno $^{18}\text{O}_2$ 213

6.3.2. Adsorción de metanol por espectroscopia FTIR 214

6.3.3. Adsorción de moléculas sonda (NH ₃ y acroleína) por espectroscopia DRIFT	216
6.3.3.1. Adsorción de amoníaco	216
6.3.3.2. Adsorción de acroleína	218
6.3.4. Discusión de los resultados	220
6.4. Conclusiones	224
Bibliografía	228
7. Conclusiones Generales	230
General Remarks	237
Anexo I: Índice de Tablas, Esquemas y Figuras	243
Anexo II: <i>Curriculum</i> obtenido durante el período de tesis doctoral	253