



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

Curso Académico:

RESUMEN

En los últimos años, el aumento descontrolado de emisiones de óxidos de carbono a la atmósfera, derivado en gran medida por el uso de combustibles fósiles, supone uno de los principales problemas a los que la sociedad se enfrenta.

Con el objetivo de disminuir dichas emisiones, ha adquirido una especial relevancia el aprovechamiento de fuentes renovables, como es el empleo de la biomasa y derivados. Dentro de la biomasa, los alcoholes ligeros como el metanol y el etanol son de especial interés, pudiendo ser empleados tanto como combustibles (principalmente bioetanol) como materiales de partida para la obtención de productos químicos de interés (acetaldehído, ácido acético, acetato de etilo, etc...).

Los catalizadores empleados habitualmente en la producción de acetaldehído, principalmente a partir de etileno (proceso Wacker), están basados en metales nobles como Pd, Pt o Ag. Sin embargo, la oxidación parcial de (bio)etanol, empleando óxidos mixtos de molibdeno y/o vanadio, es una alternativa interesante, ya que dicha reacción presenta la ventaja de ser sencilla (*one pot*) y se puede llevar a cabo a temperaturas relativamente bajas (menores de 300 °C), con la consiguiente disminución en las emisiones de CO₂.

En el presente trabajo se estudia la síntesis de catalizadores sólidos basados en óxidos de molibdeno y/o vanadio, soportados sobre TiO₂ (anatasa, P-25), así como la caracterización fisicoquímica de los mismos mediante: difracción de rayos X (DRX), espectroscopías Raman y de dispersión de rayos X (EDX), reducción a temperatura programada (TPR) o adsorción de N₂ (área BET). Por último, los catalizadores sintetizados y caracterizados serán estudiados en la deshidrogenación de etanol a acetaldehído en fase gas.

Palabras clave: Catálisis heterogénea, deshidrogenación oxidativa, oxidación parcial, etanol, acetaldehído, vanadio, molibdeno.

RESUM

En els últims anys, l'augment descontrolat d'emissions d'òxids de carboni a l'atmosfera, derivat en gran mesura per l'ús de combustibles fòssils, suposa un dels principals problemes a què la societat s'enfronta.

Amb l'objectiu de disminuir aquestes emissions, ha adquirit una especial rellevància l'aprofitament de fonts renovables, com és l'ús de la biomassa i derivats. Dins de la biomassa, els alcohols lleugers com el metanol i l'etanol són d'especial interès, podent ser emprats tant com a combustibles (principalment bioetanol) com materials de partida per a l'obtenció de productes químics d'interès (acetaldehid, àcid acètic, acetat d'etil, etc.).

Els catalitzadors emprats habitualment en la producció d'acetaldehid, principalment a partir d'etilè (procés Wacker), estan basats en metalls nobles com Pd, Pt o Ag. No obstant això, l'oxidació parcial de (bio) etanol, emprant òxids mixtes de molibdè i/o vanadi, és una alternativa interessant, ja que aquesta reacció presenta l'avantatge de ser senzilla (*one-pot*) i es pot dur a terme a temperatures relativament baixes (menors de 300 °C), amb la consegüent disminució en les emissions de CO₂.

Al present treball s'estudia la síntesi de catalitzadors sòlids basats en òxids de molibdè i/o vanadi, suportats sobre TiO₂ (anatasa, P-25), així com la caracterització fisicoquímica dels mateixos mitjançant: difracció de raigs X (DRX), espectroscòpies Raman i de dispersió de raigs X (EDX), reducció a temperatura programada (TPR) o adsorció de N₂ (àrea BET). Finalment, els catalitzadors sintetitzats i caracteritzats seran estudiats a la deshidrogenació d'etanol a acetaldehid en fase gas.

Paraules clau: Catàlisi heterogènia, deshidrogenació oxidativa, oxidació parcial, etanol, acetaldehid, vanadi, molibdè.

ABSTRACT

In the recent years, the uncontrolled increase in the emissions of carbon oxides to the atmosphere most of them due to the use of fossil fuels, represent one of the main problems that society faces.

In order to reduce these emissions, the use of renewable sources, such as biomass and its derivatives has acquired special relevance. Within biomass, light alcohols such as methanol and ethanol are of special interest, being able to be used as both fuels (mainly bioethanol) and as raw materials to obtain chemical products of interest (acetaldehyde, acetic acid, ethyl acetate, etc., ...).

The catalysts commonly used in the production of acetaldehyde, mainly from ethylene (Wacker process), are based on noble metals such as Pd, Pt or Ag. However, the partial oxidation of (bio) ethanol, using mixed oxides of molybdenum and/or vanadium, is an interesting alternative, since said reaction has the advantage of being simple (one pot) and can be carried out at relatively low temperatures (less than 300°C), with the consequent reduction in CO₂ emissions.

The present work studies the synthesis of solid catalysts based on molybdenum and/or vanadium oxides, supported on TiO₂ (anatase, P-25), as well as their physicochemical characterization by: X-ray diffraction (XRD), Raman and X-ray scattering (EDX) spectroscopies, temperature programmed reduction (TPR) or N₂ adsorption (BET surface area). Finally, the synthesized and characterized catalysts will be studied in the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde in the gas phase.

Keywords: Heterogeneous catalysis, oxidative dehydrogenation, partial oxidation, ethanol, acetaldehyde, vanadium, molybdenum.

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

ÍNDICE GENERAL

Documentos contenidos en el TFM

- Memoria
- Presupuesto

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.



MEMORIA

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

ÍNDICE MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Antecedentes.....	9
1.1.1. Desarrollo de la industria química.....	9
1.1.1.1. Fuentes de productos químicos.....	10
1.2. PROBLEMÁTICAS POR EL USO DE COMBUSTIBLES FÓSILES.....	13
1.2.1. Agotamiento de reservas fósiles.....	14
1.2.2. Emisiones gases de efecto invernadero.....	14
1.2.3. Búsqueda de alternativas.....	15
1.2.3.1. Química verde.....	15
1.2.4. Bioetanol como molécula plataforma.....	18
1.3. OBTENCIÓN DE ACETALDEHÍDO.....	20
1.3.1. Proceso Wacker.....	21
1.3.2. Oxidación parcial de etanol.....	22
2. OBJETIVOS.....	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Síntesis de los catalizadores.....	26
3.2. Técnicas de caracterización.....	28
3.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	28
3.2.2. Isotermas de adsorción de N₂.....	29
3.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR).....	30
3.2.4. Espectroscopia Raman.....	31
3.2.5. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).....	31
3.3. Diseño de las reacciones.....	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1. Caracterización de los catalizadores.....	37
4.2. Eficiencia de los catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etanol a obtener acetaldehído.....	47
5. CONCLUSIONES.....	51
6. BIBLIOGRAFÍA.....	52

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de la separación por destilación de los principales componentes del petróleo [7].	11
Figura 2. Emisiones de carbono fósil desde 1800 [19].	15
Figura 3. Evolución del bioetanol producido a escala mundial anualmente. Elaboración propia a partir de datos de la Renewable Fuels Association y el US Department of Energy Alternative Fuels Data Center.	18
Figura 4a. Distintos productos a gran escala que pueden ser obtenidos a partir de etanol.	19
Figura 5. Esquema del mecanismo Mars van Krevelen para catalizadores de vanadio en la reacción de oxidación parcial de etanol [50].	22
Figura 6. Rampa de temperatura programada para calcinar los catalizadores.	27
Figura 7. Difracción de Bragg.	28
Figura 8. Difractómetro CUBIX [64].	29
Figura 9. Principio de la EDX.	32
Figura 10. Microscopio JEOL 6300 y detector de rayos X Oxford LINK ISIS de la UPV. [69]	32
Figura 11. Esquema (izquierda) y fotografía (derecha) del reactor con el cromatógrafo de gases acoplado empleado en la oxidación parcial de etanol.	33
Figura 12. Difractogramas de rayos X de los dos soportes utilizados. a) Soporte de TiO₂ con fases de anatasa P-25 (negro), b) Soporte de TiO₂ anatasa (naranja). ○ Rutilo .	37
Figura 13. Difractogramas de rayos X de los catalizadores de vanadio (A) o molibdeno (B) soportados sobre TiO ₂ con distintas concentraciones de metal. A) 0.3VT (ocre), 0.5VT (violeta), 1VT (verde) y 2VT (azul). B) 0.3MT (violeta), 0.5MT (verde), 1MT (azul) y 2MT (rojo).	38
Figura 14. Difractogramas de rayos X de los catalizadores de vanadio y molibdeno soportados: 0.5V0.5MT (verde), 1V1MT (azul) y 0.6V1.4MT (rojo).	39
Figura 15. Estructura de la α -V ₂ O ₅ ortorrómbica (a), y de α -MoO ₃ ortorrómbica (b).	40
Figura 16. Espectros Raman en el rango 200-1200 cm ⁻¹ (A) y 650-1200 cm ⁻¹ (B) de los catalizadores: TiO₂ (violeta), 0.3VT (rojo), 0.5VT (azul), 1VT (negro) y 2VT (verde).	40
Figura 17. Espectros Raman en el rango 200-1200 cm ⁻¹ (A) y 650-1200 cm ⁻¹ (B) de los catalizadores: TiO₂ (violeta), 0.3MT (rojo), 0.5MT (azul), 1MT (negro) y 2MT (verde).	41
Figura 18. Espectros Raman en el rango 200-1200 cm ⁻¹ (A) y 650-1200 cm ⁻¹ (B) de los catalizadores: TiO₂ (verde), 0.5V0.5MT (negro), 1V1MT (azul) y 0.6V1.4MT (rojo).	42
Figura 19. Isotermas de adsorción de N ₂ de los catalizadores: Soporte TiO₂ anatasa (morado), 0.3VT (azul), Soporte TiO₂ P-25 (verde), 0.5MT (rojo), 1V1MT (negro).	43
Figura 20. Resultados de TPR-H ₂ de los catalizadores seleccionados.	45
Figura 21. Espectros del microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) de varios catalizadores de ejemplo: 1VT (arriba izquierda), 0.5MT (arriba derecha) y 1V1MT (abajo izquierda).	46
Figura 22. Micrografías de los catalizadores: 1VT (3000 aumentos), 0.5MT y 1V1MT (1500 aumentos), ordenadas de izquierda a derecha.	47
Figura 23. Variación de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores: A) 0.5VT y 2VT; B) 0.5MT y 1MT; y C) 0.5V0.5MT, 1V1MT y 0.6V1.4MT.	47
Figura 24. Variación del rendimiento a acetaldehído con la conversión de etanol para los catalizadores: a) 0.5VT y 2VT ; b) 0.5MT y 1MT ; y c) 0.5V0.5MT , 1V1MT y 0.6V1.4MT .	49
Figura 25. Variación del rendimiento a óxidos de carbono (CO _x) frente a la conversión de etanol para los catalizadores: a) 0.5VT y 2VT ; b) 0.5MT y 1MT ; y c) 0.5V0.5MT , 1V1MT y 0.6V1.4MT .	50

Índice de tablas

Tabla 1. Comparación de Productos de Química Fina con productos a gran escala [2]. _____	13
Tabla 2. 12 principios de la Química Verde propuestos por P. Anastas y J. Warner [21]. _____	16
Tabla 3. Catalizadores sintetizados y sus diferentes cargas molares. _____	27
Tabla 4. Condiciones de la reacción. _____	36
Tabla 5. Resumen de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados. _____	44
Tabla 6. Comparación de los valores de V/Mo sobre el catalizador con los obtenidos en EDX. _____	46

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Antecedentes.

El uso de la energía ha tenido, sin duda, un gran impacto en el desarrollo social y económico de la sociedad. Actualmente, no se concibe un grado tan alto de estado del bienestar sin el uso de fuentes de energía barata y disponible como es el petróleo, y no solo eso, sino que se espera que la demanda de energía siga aumentando conforme aumente la calidad de vida de las personas. [1]

En ese sentido, el papel del petróleo en la economía mundial ha sido innegable. Ninguna otra comodidad nos afecta día a día tal y como lo hace el petróleo. Sin embargo, aunque más de la mitad del petróleo es usado para producir combustibles, es una materia prima esencial para obtener una gran variedad de productos que usamos día a día, como por ejemplo la producción de polímeros plásticos, pigmentos, ceras, textiles, etc. A pesar de que se prevé que en los próximos años el petróleo siga siendo la principal fuente de combustible para el transporte también se espera que otras fuentes de energía como el etanol o el biodiesel aumenten su producción y complementen el aumento de la demanda [1].

Por otro lado, el petróleo posee el gran inconveniente de que se encuentra enmarcado dentro de las fuentes de energía no renovables, que son las cuales no pueden ser completamente repuestas de manera natural, en el caso de que sí lo sea, éstas son consumidas a una velocidad mucho mayor de la que se reponen. Estas fuentes no renovables, en las que además del petróleo se incluyen el carbón, el gas natural y la energía nuclear, plantean el problema de un posible desabastecimiento de energía en el medio-largo plazo.

Es por ello que, actualmente, se pretende potenciar el uso de las energías renovables para paliar estos posibles efectos, las cuales se pueden definir como las fuentes de energía disponibles de manera natural de forma continua o que pueden ser regeneradas en periodos breves de tiempo. Dentro de este grupo de fuentes de energía se puede enmarcar la energía solar, la eólica, la hidrológica, la geotérmica y la biomasa [1]. Sin embargo, mientras que la mayoría de las fuentes descritas se emplean para la producción de energía, la biomasa ha adquirido especial relevancia debido a que no solo puede emplearse para la obtención de combustibles, como el (bio)etanol, sino que puede servir como generación de moléculas plataforma a partir de las cuales se pueden obtener una gran cantidad de productos químicos.

1.1.1. Desarrollo de la industria química.

El descubrimiento del petróleo crudo en el siglo XIX creó una fuente de combustible líquido barata que ayudó a industrializar el mundo y mejorar los estándares de vida. Actualmente con el descenso de las fuentes petrolíferas, combinado con el incremento de la demanda de petróleo por economías emergentes y por la preocupación medioambiental por las fuentes fósiles es imperativo desarrollar procesos económicamente eficientes para la producción sostenible de combustibles y productos químicos [2].

La industria química comprende todas aquellas empresas que se dedican a la producción de productos químicos. Por lo tanto, se trata de una industria básica para el mundo actual [3].

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

Aunque se han utilizado productos químicos a lo largo de toda la historia, es con la revolución industrial cuando la industria química cobra especial relevancia y pasa de producir productos químicos a pequeña escala a producirlos en grandes cantidades [4, 5].

Los productos químicos básicos son una categoría de productos que son elementales para el mantenimiento de las comodidades que tenemos hoy en día. Estos productos incluyen:

- **Polímeros:** el principal mercado para los plásticos es el embalaje o empaquetado. Entre los principales polímeros se encuentran el polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP) y el poliestireno (PS) entre otros muchos. La materia prima para estos productos son los productos petroquímicos (33% de volumen en ventas).
- **Productos petroquímicos:** se obtienen a partir de fuentes fósiles. Destinados principalmente a la producción de energía y a la obtención de polímeros y productos intermedios (30% de volumen en ventas).
- **Derivados:** obtenidos a partir de productos intermedios derivados del petróleo. Incluye surfactantes, tintes y pigmentos, resinas, ceras y explosivos (20% de volumen en ventas).
- **Productos inorgánicos:** se trata de la categoría de productos más antigua. Productos como la sal común (NaCl) o la sosa caustica (NaOH). En este grupo también se incluye la producción de ácidos inorgánicos como el ácido nítrico (HNO₃) y el ácido sulfúrico (H₂SO₄) empleados en procesos de catálisis homogénea (12% de volumen en ventas).
- **Fertilizantes:** la categoría que menos volumen en ventas representa. Incluye fosfatos (PO₄²⁻), amoníaco (NH₃) y/o sales de potasio (6% de volumen en ventas).

1.1.1.1. Fuentes de productos químicos.

1.1.1.1.1. Petroquímica.

La petroquímica es la rama de la química que se encarga del estudio de la transformación del petróleo y el gas natural en productos o materias primas. La industria petroquímica moderna data de finales del siglo XIX. La mayor parte de los productos petroquímicos se fabrican a partir de un número relativamente pequeño de hidrocarburos, entre ellos el metano, el etano, propano, benceno, etc [6].

Para la obtención de productos químicos, el petróleo crudo debe de ser sometido a una serie de procesos de refinado. Los principales procesos que se llevan a cabo en una refinería son la destilación, el reformado catalítico y el craqueo.

En un primer lugar, el proceso de destilado se encarga de separar en diferentes corrientes las moléculas más ligeras de las más pesadas (Figura 1). El funcionamiento consiste en introducir el petróleo y separar sus diferentes componentes según la temperatura de ebullición de los mismos. Las fases más ligeras, correspondientes a moléculas con menor número de carbonos, se

evaporarán y se recogerán por la zona superior de la torre, mientras que las fases más pesadas, correspondientes a moléculas más grandes, tendrán un punto de ebullición más alto, no se evaporará y se recogerán por la zona inferior de la torre. Entre estos dos puntos hay franjas intermedias donde se recogerán las diferentes fracciones del petróleo.

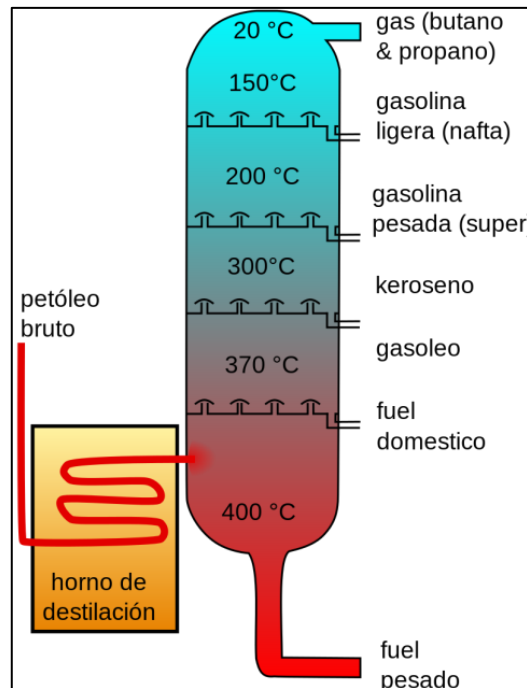


Figura 1. Esquema de la separación por destilación de los principales componentes del petróleo [7].

El proceso de craqueo consiste en la obtención de moléculas más ligeras y de mayor interés industrial a partir de moléculas más pesadas. Se suelen utilizar catalizadores heterogéneos sólidos como las zeolitas [8]. Por otro lado, el reformado catalítico está destinado a mejorar la calidad de la nafta (aumento de octanaje). En este proceso también se suelen utilizar catalizadores heterogéneos basados en metales nobles como platino y/o rutenio, soportados sobre alúmina o sílice [9].

Los productos químicos obtenidos del craqueo de crudo son considerados como productos de primer nivel, al ser obtenidos directamente a partir del refino, y en su mayoría están destinados a la obtención de combustibles líquidos. El resto de los compuestos obtenidos del craqueo (actualmente en torno a un 38%) están destinados a la industria química y petroquímica [1]. Sin embargo, las previsiones actuales es que se produzca un cambio de tendencia en los próximos años la gran mayoría del crudo se transforme en productos químicos de interés [3]. Los productos petroquímicos usados en la industria se pueden clasificar en tres categorías según su estructura: olefinas, aromáticos y gas de síntesis [10].

- **Olefinas:** la mayor parte de las olefinas como el etileno o el propileno son la fuente principal para la obtención de productos químicos y plásticos, mientras que el butadieno, por ejemplo, es usado para obtener goma sintética.

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

- **Hidrocarburos aromáticos:** el benceno, tolueno y xileno son los principales componentes de los hidrocarburos aromáticos más empleados (conocidos como “BTX”). Estas moléculas son usadas para la obtención de detergentes sintéticos, poliuretanos u otro tipo de plásticos o fibras sintéticas.
- **Gas de síntesis:** se conoce como gas de síntesis a la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. Se emplea principalmente para la obtención de moléculas más grandes, hidrocarburos líquidos, en el rango de gasolina y diésel (proceso Fischer-Tropsch, [11]). Pero, más recientemente, se han ido desarrollando nuevos procesos para la obtención de metanol, amoníaco o dimetiléter.

1.1.1.1.2. Química fina.

Desde los años 80, muchas industrias químicas del mundo han orientado su investigación hacia productos más especializados y de mayor valor añadido, como son los productos de Química Fina. Los compuestos producidos por la Química Fina son moléculas orgánicas polifuncionalizadas, con estructuras complejas, que se producen en volúmenes relativamente limitados (de entre 20 y 400 Tm/año) [6]. Los productos de Química Fina difieren tanto en el nivel de producción como en precio relativo respecto a aquellos producidos a gran escala. Por otro lado, tanto el coste de investigación y desarrollo como el tiempo dedicado a ello son menores que en los productos de Química Fina, lo cual supone una ventaja competitiva como se puede observar en la **Tabla 1** [6].

Respecto al valor añadido, este no es debido a la tecnología necesaria, sino a la dificultad para realizar la síntesis debido a la coexistencia de varios grupos funcionales. De este modo, la obtención de productos de Química Fina suele implicar varias reacciones consecutivas, haciendo especialmente importante la necesidad de obtener buenos valores de selectividad, global y de cada una de las etapas. Generalmente, estas reacciones se realizan en fase líquida y a temperaturas moderadas. Además, se suelen utilizar reactores discontinuos al contrario que sucede con los productos a gran escala [6, 10].

Ec. 1
$$\mathbf{Factor\ E} = \frac{\mathbf{kg\ subproductos}}{\mathbf{kg\ producto}}$$

Cuando en la industria química se habla de la cantidad de residuos generado para obtener un producto se utiliza el factor E, que se calcula como muestra la **Ecuación 1**.

Al contrario de lo que se piensa socialmente, las industrias farmacéuticas y de Química Fina son las que más productos secundarios generan en relación con la cantidad producida, esto se traduce en un **factor E** más elevado (**Tabla 1**). Estos valores tan altos se deben, como se ha señalado anteriormente, a la necesidad de varios pasos en su síntesis, al uso de reactivos en exceso y a etapas posteriores de neutralización y/o purificación del producto. [6, 12].

Tabla 1. Comparación de Productos de Química Fina con productos a gran escala [2].

	Productos Química Fina	Productos a gran escala
Producción (Tm)	10 ² -10 ⁴	10 ⁴ -10 ⁶
Precio (\$/kg)	10-100	1-10
Tiempo I+D (años)	0-6	5-10
Factor E	5-50	1-5

La gran mayoría de catalizadores heterogéneos utilizados en la industria, cerca del 95%, son usados para procesos petroquímicos o de refinería y solamente entre un 3 y 5% son empleados en procesos de Química Fina [6, 13]. En los últimos años con el aumento de las regulaciones medioambientales se ha incrementado la necesidad de planteamientos alternativos en el sector industrial y uno de ellos es el desarrollo de nuevos catalizadores más eficientes y selectivos [6, 14].

Generalmente, para la producción de intermedios orgánicos y de Química Fina la mayoría de industrias siguen utilizando catalizadores homogéneos en proporciones estequiométricas, sin embargo, la catálisis homogénea puede presentar ciertas desventajas como la dificultad de reciclaje del catalizador, la generación de problemas de corrosión en tubos y/o reactores y la necesidad de neutralizar el catalizador en exceso, lo que se traduce en formación de sales y en problemas derivados de la generación de más productos de desecho. Para sustituir a los ácidos o bases tipo Brønsted o Lewis (H₂SO₄, AlCl₃, NaOH, etc.) usados como catalizadores homogéneos surgen los catalizadores heterogéneos, ya que se presentan como una posible solución a las desventajas que generaban los catalizadores homogéneos, además de que estos pueden ser diseñados para ajustarse a las demandas de una reacción concreta [6].

El empleo de catalizadores heterogéneos posee ciertas ventajas sobre los catalizadores homogéneos, como por ejemplo la facilidad de su uso y el hecho de que no generan problemas de corrosión, lo que unido a su fácil separación del medio de reacción permite la recuperación, posible reutilización o regeneración de los mismos, minimizando de este modo el vertido de contaminantes derivados del uso del catalizador [6].

Por estos motivos en los últimos años se viene trabajando en el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos para su utilización en procesos de Química Fina [15].

1.2. PROBLEMÁTICAS POR EL USO DE COMBUSTIBLES FÓSILES.

Los combustibles fósiles, debido a su elevadísimo tiempo de regeneración (del orden de millones de años), han sido catalogados como fuentes de energía no renovables. El uso masivo e indiscriminado de dichos derivados fósiles, no solo para su uso como combustibles sino también para la producción de una gran variedad de productos químicos, advierte de un posible desabastecimiento a medio-corto, lo que supone un problema de sostenibilidad [16].

Adicionalmente, y junto con el problema de la (no) sostenibilidad, la emisión descontrolada de óxidos de carbono derivada del uso de estas fuentes fósiles contribuye de manera directa y

notable al inminente calentamiento global, provocando en consecuencia un cambio climático de origen antropogénico que urge una solución [16].

1.2.1. Agotamiento de reservas fósiles.

Los combustibles fósiles son productos que no se pueden fabricar de manera viable debido al coste energético que supondría, se consideran materias primas. La única forma de obtener combustibles fósiles pasa por la extracción directa de la naturaleza. Sin embargo, su formación es muy lenta y se necesitaría centenares de miles de años y situaciones muy concretas de presión y temperatura para que se pueda producir la regeneración. Debido a esto, el ritmo actual de consumo de combustibles de origen fósil evidencia claramente la insostenibilidad de basar la producción de combustibles y productos químicos de interés en fuentes fósiles, al menos en un elevado porcentaje.

A pesar de esto, en los últimos 150 años el consumo de materias primas de origen fósil no ha dejado de crecer, ya sea en forma de carbón, petróleo o gas natural. A pesar de que hipotéticamente se puedan descubrir nuevos yacimientos y la tecnología permita una extracción más eficiente, se estima que las reservas de petróleo se agotarán durante este siglo. Por otro lado, el gas natural, aunque cuente con unas previsiones de abastecimiento más halagüeñas que el petróleo, se considera que al ritmo actual de consumo también se agote durante este siglo.

Por otro lado, el aspecto económico derivado del agotamiento de dichas reservas fósiles unido a las tasas correspondientes a la emisión de óxidos de carbono (bonos de CO₂) prevé un escenario complicado para la economía mundial. De hecho, estos estragos económicos actualmente pueden ser palpables por la ciudadanía, por ejemplo, en el precio de la gasolina y diésel.

1.2.2. Emisiones gases de efecto invernadero.

Como se ha comentado al principio de este punto, el agotamiento de las reservas fósiles debido a su uso masivo plantea un problema medioambiental gravísimo como es el calentamiento global asociado a la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera (H₂O, CO, CO₂, NO, N₂O, CH₄ y O₃).

El calentamiento global se define como el aumento a largo plazo de la temperatura media de la Tierra. Es el aspecto primordial del cambio climático que se da actualmente. Las principales causas antropogénicas son el incremento de las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero, la deforestación, y el aumento de la concentración de aerosoles y hollín en la atmósfera [17].

El efecto invernadero es el proceso por el cual los procesos de absorción-emisión de radiación infrarroja por parte de los gases presentes en la atmósfera calientan la Tierra de manera natural, sin estos gases en la atmósfera la temperatura promedio del planeta estaría muy por debajo de los 0 °C [18], siendo el vapor de agua, el dióxido de carbono, el metano y el ozono los principales gases causantes de este efecto.

Sin embargo, este aumento descontrolado de gases de efectos invernadero a la atmósfera comenzó desde la Revolución Industrial, momento en el que el ser humano ha comenzado a

utilizar combustibles fósiles acumulados en la Tierra durante millones de años. En la [Figura 2](#) se muestra la indudable huella humana en dicha emisión, especialmente a partir de mitad del siglo XIX.

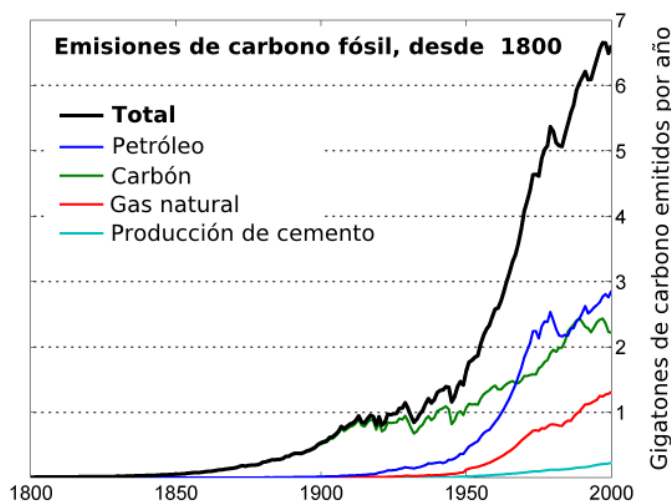


Figura 2. Emisiones de carbono fósil desde 1800 [19].

Más importante aún, se estima que la quema de combustibles fósiles ha producido cerca de las tres cuartas partes del aumento del CO₂ emitido por la actividad humana en los últimos 20 años.

Entre los efectos ambientales más destables derivados del calentamiento global están: la acidificación del mar, el retroceso de los glaciares con la consecuente subida del nivel del mar, desertificación, aumento de la frecuencia de fenómenos meteorológicos extremos e incluso efectos a largo plazo que dependerán de cómo se aborde este problema.

Sin embargo, los efectos del calentamiento global no solo se limitan a los puramente medioambientales, sino que tienen implicaciones sociales, económicas y sanitarias. Destacan entre estos: la ampliación de la brecha social entre clases sociales altas y bajas, el acceso a materias primas esenciales para la vida (especialmente en países más desfavorecidos) o la aparición de enfermedades celulares (tumores) y/o respiratorias provocadas por el empobrecimiento de la calidad del aire.

Es por todo ello que urge poner remedio a los devastadores efectos del calentamiento global y, por ende, a la emisión de contaminantes derivada del uso de combustibles fósiles.

1.2.3. Búsqueda de alternativas.

1.2.3.1. Química verde.

Debido al aumento descontrolado de emisiones de productos contaminantes y gases de efecto invernadero, y los problemas medioambientales derivados de ello, en los últimos 25 años ha adquirido especial relevancia para la industria, y en especial en la industria química, la reducción, prevención y eliminación de agentes contaminantes. En este contexto, surge lo que hoy en día se conoce como Química Verde. La Química Verde no solo supone un correcto tratamiento de los residuos potencialmente contaminantes, sino que va más allá, trata de evitar en la medida de lo

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

posible la formación de cualquier tipo de desecho contaminante. De esta manera podemos definir la Química Verde como el diseño procesos o productos químicos que eliminan o reducen la producción de sustancias peligrosas para el ser humano y el medio ambiente [2].

En 1998, Paul Anastas y John Warner publicaron el primer manual de Química Verde, en el cual se propusieron 12 principios por los que se debe regir la Química Verde (Tabla 2). En resumen, estos 12 principios están basados en la minimización o eliminación de disolventes tóxicos en los análisis y procesos químicos, al igual que en la no generación de residuos resultante de estos procesos [20].

Tabla 2. 12 principios de la Química Verde propuestos por P. Anastas y J. Warner [21].

Número	Principio	Descripción
1	Prevención	Se refiere a la prevención de la generación de residuo. Mejor evitar la generación de residuos antes que tratarlos cuando ya se han generado.
2	Economía atómica	Los métodos de síntesis deben ser diseñados para que el producto final incorpore la mayoría del reactivo utilizado.
3	Síntesis química más segura	Los métodos de síntesis deben ser diseñados para usar y/o generar sustancias lo menos tóxicas posibles para el medio ambiente.
4	Diseño químico más seguro	Los productos químicos diseñados deben de cumplir su función, pero minimizando su toxicidad en la medida de lo posible.
5	Uso de disolventes y productos auxiliares más seguros	Se debe evitar el uso de reactivos o disolventes en la medida de lo posible y/o ser inocuos en caso de que se tengan que usar.
6	Disminución del consumo energético	Los requerimientos energéticos se clasificarán según su impacto medioambiental y económico. Además, la síntesis de productos químicos se intentará llevar a temperatura ambiente y presión ambiental.
7	Uso de materias primas renovables	Cuando sea técnica y económicamente factible se debe priorizar materias primas renovables a las no renovables.
8	Reducción de derivatización	Se evitará o se minimizará en la medida de lo posible la derivatización de procesos.
9	Catálisis	Se prioriza el uso de reactivos catalíticos, lo más selectivos como sea posible, antes que el uso de reactivos estequiométricos.
10	Generar productos biodegradables	Los productos químicos deben de ser diseñados para que al final de su vida útil se descompongan en productos no peligrosos y biodegradables.
11	Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación	Los métodos analíticos deben ser monitorizados en tiempo real para evitar la formación de sustancias peligrosas.
12	Prevención de accidentes	Tanto las sustancias como la manera en que son usadas en un proceso químico deben ser elegidas considerando la minimización de potenciales accidentes buscando la máxima seguridad ambiental.

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

Estos principios pueden resumirse en: 1) Prevención en la formación de subproductos y/o productos no deseados; 2) Economía atómica final del proceso; 3) Desarrollo de síntesis químicas menos peligrosas; 4) Diseño de productos químicos más seguros; 5) Empleo de disolventes y compuestos auxiliares más seguros; 6) Diseño de procesos químicos con eficiencia energética; 7) Empleo de materias primas renovables; 8) Reducción o eliminación de la derivatización en los procesos de síntesis; 9) Desarrollo de procesos catalíticos efectivos (no contaminantes); 10) Productos degradables; 11) Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación; 12) Química más segura, para la prevención de accidentes.

Estos principios de la Química Verde ofrecen una manera alternativa para el desarrollo futuro de una química sostenible. De hecho, estos 12 principios proponen un conjunto de actuaciones a ir desarrollando, paulatinamente, lo que facilitaría un desarrollo industrial más respetuosos con el medio ambiente.

De entre estos principios, hay cuatro principios que están directamente relacionados con estudios recientes para la mejora de la industria química: i) el empleo de materias primas sostenibles (con especial atención a la biomasa); ii) un aumento de la selectividad del proceso (con la disminución de productos no deseados); iii) desarrollo de procesos químicos con eficiencia energética; iv) el empleo de catalizadores, en especial de la catálisis heterogénea.

Debemos señalar que, el desarrollo de catalizadores efectivos en la industria química es muy antiguo. Así, la palabra catálisis es empleada por Berzelius (1836) para explicar algunos los resultados obtenidos durante la transformación de azúcares por ácidos, la descomposición del H₂O₂ o la oxidación de etanol a ácido acético con catalizadores de Pt [22]. Sin embargo, a principios del siglo XX, aparece de manera más generalizada, y en especial a partir de la década de los años 30 del siglo pasado, el desarrollo de procesos catalíticos industriales [23]. Hoy en día, los catalizadores se usan en todos los sectores de la industria química: Química básica, Refinación de petróleo, Petroquímica, Química Fina o en procesos de eliminación de agentes contaminantes.

En Química básica se emplean catalizadores en la síntesis de ácido sulfúrico, ácido nítrico, amoníaco, metanol o hidrocarburos aromáticos [24]. En Refino, en procesos de obtención de combustibles: craqueo catalítico, alquilación de olefinas, reformado catalítico o procesos de hidrotratamientos. En el campo de la Petroquímica y Química fina, los catalizadores se emplean en procesos de síntesis de intermedios químicos y de polímeros. En el caso de los procesos para la mejora del medio ambiente, el empleo de catalizadores está enfocado a la eliminación de agentes contaminantes, tales como H₂S, CO, NO, e hidrocarburos volátiles (VOCs), tanto en fuentes móviles o estacionarias. Un ejemplo es el desarrollo de convertidores catalíticos, (inicialmente para para vehículos con gasolina y, más recientemente, para vehículos con diésel) o monolitos catalíticos para la eliminación de contaminantes en grandes volúmenes de gases (centrales térmicas, etc.).

En la actualidad, se cuenta con una amplia gama de materiales basados en metales y óxidos metálicos (másicos o soportados) con alta eficiencia. Una primera estimación sobre la importancia del empleo de catalizadores sugiere que dicho uso contribuye en una sexta parte del valor de las mercancías manufacturadas de los países industrializados [25]. Debemos de señalar que, se estima que el volumen mundial de catalizadores empleados en la industria química en 2015 fue

de más de 6.500 millones de toneladas, con un mercado mundial de catalizadores de unos 28.567 millones de dólares [26].

1.2.4. Bioetanol como molécula plataforma.

Durante las últimas décadas, el aumento de la concienciación del cambio climático y el paulatino agotamiento de los residuos fósiles han favorecido el gran auge de la investigación en fuentes de energía renovables. De entre todas ellas, la biomasa destaca por su capacidad para emplearse como fuente de energía, así como por la posibilidad de obtener una gran variedad de productos químicos de interés. [27, 28, 29].

La producción de productos químicos a gran escala a partir de fuentes renovables es de gran importancia por dos motivos: i) en primer lugar, limitaría la dependencia del petróleo y generaría un beneficio estratégico y económico; ii) además, el uso de productos derivados de la biomasa para producir compuestos químicos de interés produce un gran aumento de la economía de carbono, lo que contribuye a una drástica eliminación de emisiones de CO₂, con el consiguiente beneficio medioambiental [30].

Dentro de los productos derivados de la biomasa, el etanol ha despertado gran interés como uno de los compuestos más prometedores debido a su potencial para convertirse en una molécula plataforma versátil y renovable, estando además considerada como la mejor alternativa a la gasolina como combustible líquido para su uso en automoción [31, 32]. Debido a esto, junto con los avances en cuanto al rendimiento y coste de su obtención, en los últimos años la producción de bioetanol ha sufrido un aumento constante, tal y como se puede ver en la [Figura 3](#).

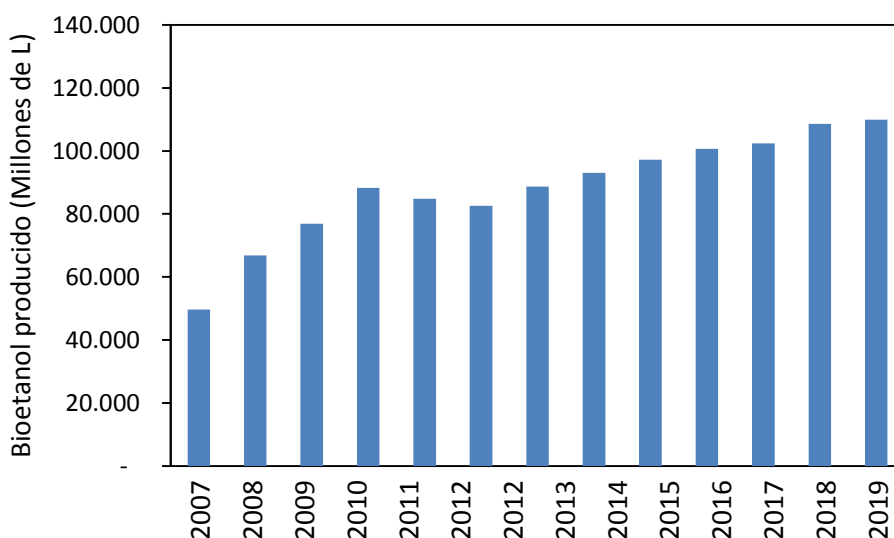


Figura 3. Evolución del bioetanol producido a escala mundial anualmente. Elaboración propia a partir de datos de la Renewable Fuels Association y el US Department of Energy Alternative Fuels Data Center.

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

El principal productor de etanol en el mundo es Estados Unidos, con prácticamente la mitad de la producción mundial, mientras que Brasil es el segundo productor mundial con entorno un 25% de la producción. La Unión Europea apenas supone cerca de un 5% de la producción mundial. Actualmente, son varias las fuentes a partir de las cuales se obtiene el bioetanol: i) el maíz, principalmente en Estados Unidos; ii) la caña de azúcar en Brasil; y iii) cereales como el trigo, la cebada y el centeno en Europa. La principal aplicación del bioetanol es su utilización como combustible líquido o en la industria alimentaria, mientras que únicamente un pequeño porcentaje es utilizado para la producción de otros productos químicos de valor añadido. En efecto, la transformación selectiva de etanol es, probablemente una de las posibles aplicaciones de interés en el empleo de la biomasa. En la actualidad, el bioetanol se emplea como un combustible renovable (como aditivo de gasolinas), pero también se utiliza para la obtención de productos químicos de interés en la industria petroquímica (tales como acetaldehído, ácido acético, acetato de etilo, dietiléter, etileno, acetona, 1-butanol, 1,3-butadieno, propileno, hidrocarburos de cadena larga, incluidos hidrocarburos aromáticos, etc.) (Figura 4a) [31, 33].

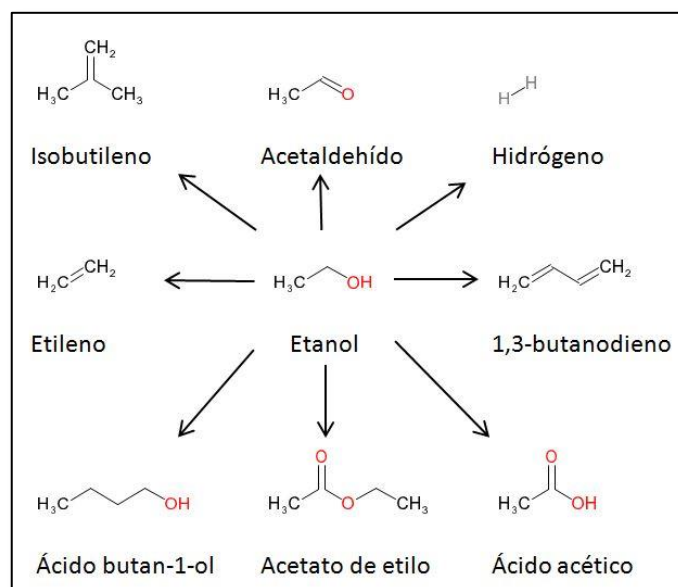


Figura 4a. Distintos productos a gran escala que pueden ser obtenidos a partir de etanol.

El etanol en presencia de catalizadores ácidos (Brønsted y/o Lewis), se puede transformar en productos de interés industrial (tales como etileno, dietiléter, etc.). En algunos procesos de deshidratación, la presencia de oxígeno puede inhibir la desactivación del catalizador [34]. Diferentes catalizadores ácidos se han propuesto en los últimos años.

Por otra parte, y en presencia de oxígeno o aire y un catalizador adecuado, se puede llevar a cabo la oxidación parcial de etanol, de manera selectiva, con la formación de acetaldehído, ácido acético, acetato de etilo, etc. En la Figura 4b se muestra de forma comparativa los procesos ácidos y/o de oxidación parcial de etanol más estudiados en los últimos años.

De entre los productos químicos derivados del etanol, el acetaldehído es uno de los que presenta mayor interés, ya que es la materia prima para la obtención de un buen número de compuestos

químicos con una demanda importante: ácido acético (CH_3COOH), etileno (C_2H_4), acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) u otros. Se considera que en los próximos años la producción de estos compuestos químicos a partir de recursos fósiles disminuirá y será necesaria la búsqueda de procesos alternativos para la producción de acetaldehído y sustancias derivadas de éste [35, 36].

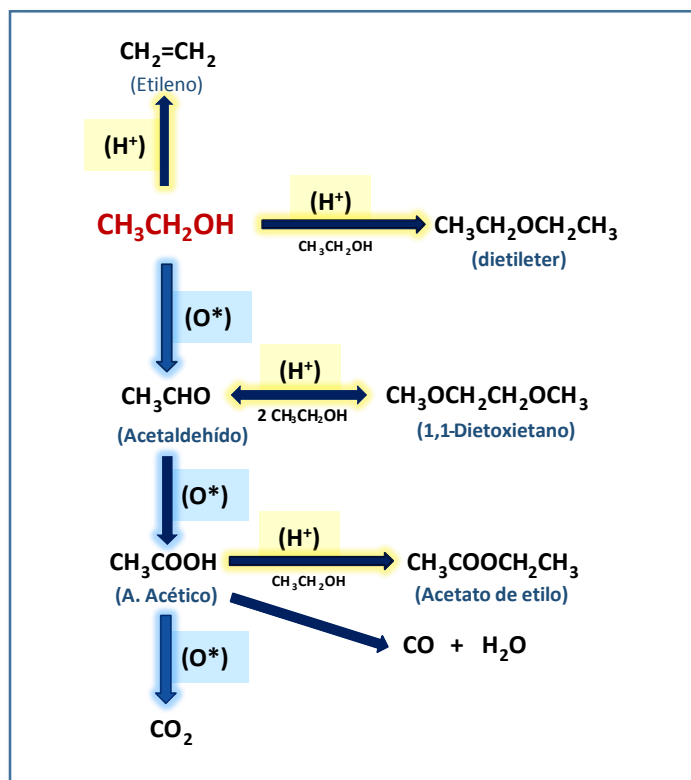


Figura 4b. Transformación selectiva de etanol con catalizadores ácidos y/o con propiedades redox.

1.3. OBTENCIÓN DE ACETALDEHÍDO.

El acetaldehído es una sustancia química importante, de la cual se producen más de 10^6 toneladas/año en todo el mundo. El acetaldehído se puede producir mediante diferentes procesos, como la oxidación parcial del etano, la hidratación del acetileno, la oxidación del etileno, la deshidrogenación oxidativa del etanol y la deshidrogenación del etanol [37, 38, 39].

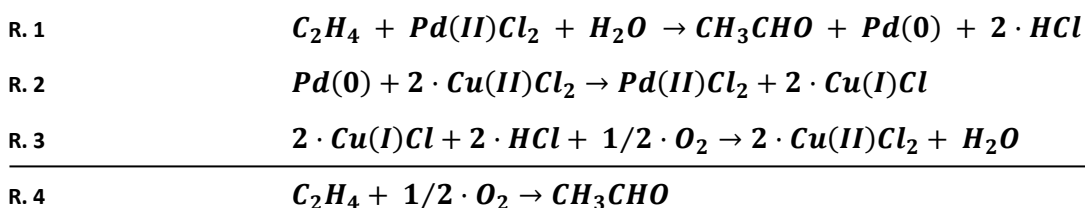
La oxidación parcial del etano utiliza un catalizador caro, que también requiere una alta temperatura de funcionamiento. La hidratación del acetileno utiliza un complejo mercúrico como catalizador, que es tóxico. La oxidación del etileno, que también se denomina proceso de Wacker-Hoechst, se refiere a la formación de productos de polimerización y condensación del acetaldehído. Por lo tanto, es costoso y pueden ser la causa de ciertos problemas ambientales [40]. La deshidrogenación oxidativa del etanol es una ruta alternativa, que está ganando rápidamente un interés generalizado, pero el uso de aire para la reacción afecta el costo de producción de este proceso [41, 42]. En comparación con los procesos de síntesis mencionados anteriormente, la producción de acetaldehído a través de la ruta de deshidrogenación del etanol parece una de las más atractivas debido a un empleo de tecnología más limpia.

1.3.1. Proceso Wacker.

El proceso Wacker [43, 44], originalmente desarrollada por Wacker Chemie en los años 50 y 60, se refiere a la oxidación de etileno a acetaldehído, empleado como catalizadores el cloruro de cobre y el cloruro de paladio. Además, la oxidación de etileno a acetaldehído en fase líquida destaca por ser una de las primeras reacciones de catálisis homogénea en las que se empleaban compuestos organometálicos de paladio a escala industrial [45].

En este proceso, se produce la oxidación del etileno a acetaldehído empleando oxígeno como agente oxidante de forma indirecta (R. 4), combinando como catalizadores el cloruro de paladio(II), PdCl₂, y el cloruro de cobre(II), CuCl₂, siendo este último compuesto el que se encarga de regenerar *in situ* el catalizador de paladio mediante una serie de procesos redox, que se describen abajo (R. 2 y R. 3). La ventaja de ser una reacción sencilla y segura, además de tener unos costes no muy elevados y una gran efectividad permiten su uso a escala industrial [46].

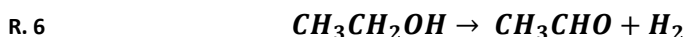
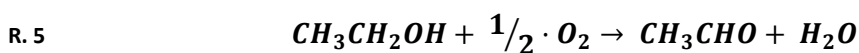
De forma más detallada, en una primera etapa de reacción, el etileno es oxidado a acetaldehído en medio acuoso empleando PdCl₂ (R. 1), que a su vez se reduce al estado metálico liberando HCl al medio de reacción. A continuación, el Pd⁰ sufre una reacción redox con el CuCl₂ en la cual el paladio se reoxida a PdCl₂, reduciéndose el CuCl₂ a CuCl (R. 2). En un último paso, el CuCl es reoxidado con el HCl del medio de reacción y el oxígeno presente a CuCl₂ (R. 3), completando así el ciclo de reacción [46, 47].



Se estima que por el año 2015 la producción mundial de acetaldehído era de en torno a 1.2 millones de toneladas anuales, y actualmente cerca de un 85% del acetaldehído es producido a partir de etileno mediante el proceso Wacker. Sin embargo, este proceso también posee una serie de desventajas. En primer lugar, como se ha visto más arriba, el catalizador empleado está basado en un metal noble, el cual hace incrementar el precio de coste del proceso notablemente. Además de eso, los costes de mantenimiento también son bastante elevados debido a la necesidad de utilizar reactores tubulares hechos de titanio, debido a que durante la reacción se producen ácidos altamente corrosivos como es el ácido clorhídrico, ya que dichos reactores son costosos. Por último, y en consecuencia de la naturaleza del proceso, las reacciones en fase homogénea poseen las clásicas desventajas derivadas de los procesos de separación y purificación del producto del medio de reacción, además del tratamiento de dicho medio, ya que tiene presente principalmente hidrocarburos clorados, los cuales son altamente tóxicos y presentan actividad microbiana [35, 48, 49].

1.3.2. Oxidación parcial de etanol.

Frente a los inconvenientes que presenta el proceso Wacker y en la búsqueda de un proceso en fase gas que resulte más económico y respetuoso con el medio ambiente para la producción de acetaldehído, una posible ruta es la deshidrogenación del etanol, ya sea oxidativa (ODH, por sus siglas en inglés: *oxidative dehydrogenation*), R. 5, o no oxidativa, como sugiere la R. 6.



En cuanto a la deshidrogenación oxidativa (ODH), este proceso consiste en la obtención de acetaldehído a través de la oxidación parcial del etanol, generalmente empleando oxígeno, con la consiguiente formación de agua en los productos. En cuanto a las reacciones de oxidación parcial, éstas se conocen que se producen por el mecanismo Mars van Krevelen [50], en el cual se lleva a cabo un proceso redox, generalmente empleando un óxido metálico y oxígeno molecular, siguiendo el esquema que aparece a continuación (Figura 5):

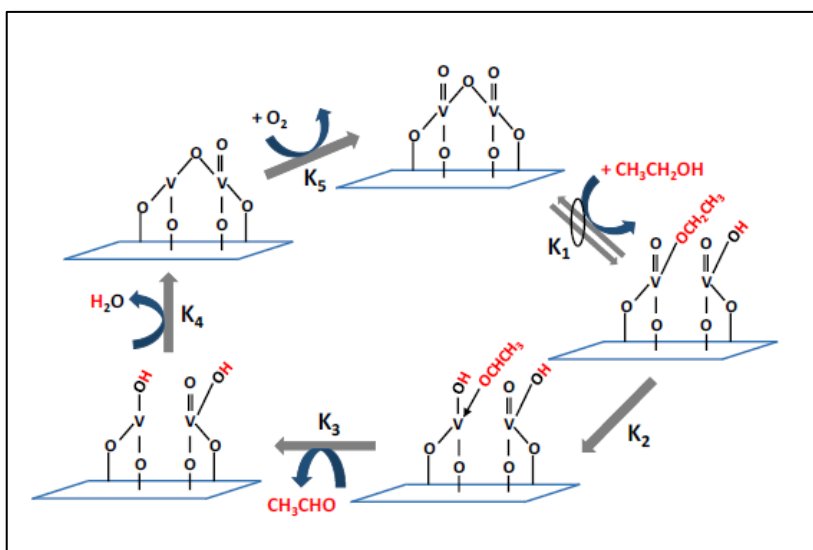


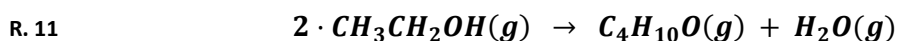
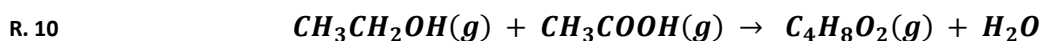
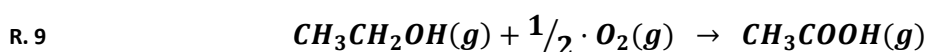
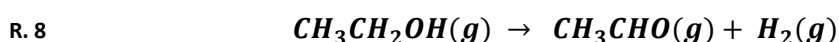
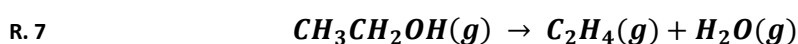
Figura 5. Esquema del mecanismo Mars van Krevelen para catalizadores de vanadio en la reacción de oxidación parcial de etanol [50].

Este proceso tiene la ventaja de ser una reacción termodinámicamente favorecida, que se realiza a presión atmosférica, además de llevarse a cabo a temperaturas moderadamente bajas (entre 100 y 300 °C). Adicionalmente, la ODH posee la ventaja de la no desactivación de los catalizadores empleados, ya que estos son regenerados *in situ* con el oxígeno presente en el alimento de la reacción.

Además de la oxidación parcial de etanol, la ODH se emplea de manera mayoritaria en la obtención de olefinas ligeras: etileno a partir de etano [51, 52], y en la (amm)oxidación de propano a ácido acrílico o acrilonitrilo [53, 54].

Por todo ello, con la demanda actual que existe de acetaldehído y el incremento de la producción de bioetanol, la oxidación parcial de etanol ha adquirido especial interés ya que se considera un proceso de implementación a nivel industrial factible, estimando que su coste energético sería un tercio que la reacción en atmósfera inerte [55], con la consiguiente disminución en las emisiones de CO₂.

Sin embargo, como ocurre en la mayoría de las reacciones químicas, durante el proceso de oxidación parcial pueden ocurrir una serie de reacciones paralelas y/o consecutivas que generen subproductos, con la consiguiente disminución de rendimiento al producto deseado. En este caso, las reacciones secundarias pueden ser: i) unimoleculares: deshidratación de etanol a etileno (R. 7), deshidrogenación directa de etanol a acetaldehído (R. 8) y oxidación de acetaldehído a ácido acético (R. 9); o ii) bimoleculares: esterificación del etanol y ácido acético para dar acetato de etilo (R. 10), reacción conocida como la esterificación de Fischer, o la condensación de dos moléculas de etanol para dar dietiléter (R. 11).



Además de estas reacciones, también puede ocurrir la oxidación total del etanol y cualquiera de los productos intermedios, con la consiguiente formación de óxidos de carbono (CO y CO₂).

Para minimizar la producción de compuestos secundarios de condensación y/o oxidación total durante la oxidación deshidrogenativa de etanol, los materiales empleados como catalizadores heterogéneos que han ofrecido las mejores prestaciones catalíticas en términos de conversión y selectividad a acetaldehído son los basados en V₂O₅ o MoO₃, así como la dispersión de estos empleando soportes tales como TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ o SiO₂ [33, 56]. El objetivo de la elección de estos soportes es obtener una buena dispersión de los precursores de vanadio y/o molibdeno, además de aumentar el área superficial y tener una buena estabilidad química y mecánica [57].

Estudios realizados durante los últimos años [58, 59] demuestran que la elección del soporte juega un papel crucial en la actividad y selectividad del catalizador. Por ejemplo, en el caso concreto del vanadio, la habilidad que tiene dicho elemento de presentarse formando diferentes estados de oxidación, tiene una influencia directa sobre la actividad catalítica en procesos redox [60]. En este sentido, cuando el contenido de vanadio es muy bajo en el catalizador, las especies más abundantes que se forman son estructuras tetraédricas monoméricas aisladas entre sí. Conforme aumenta la cantidad de vanadio en el soporte se favorece la formación de especies

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

tetraédricas de óxidos de vanadio que forman oligómeros o polímeros, cubriendo de esta manera la superficie del soporte con una interacción con el soporte (fuerte o débil dependiendo las características del soporte). Si se aumenta la cantidad de vanadio incorporado en el soporte, excediendo la concentración teórica para alcanzar una monocapa. Suponiendo que el área de la sección transversal de una molécula de V₂O₅ soportado es 0,201 nm², una monocapa de óxido de vanadio que cubra completamente la superficie del soporte necesitaría 4,98 10¹⁴ moléculas de V₂O₅ cm⁻² [61]. La presencia de cristales de pentóxido de vanadio (V₂O₅) sobre la superficie del soporte, favorece, en muchos casos, procesos de combustión, mostrando en esos casos, peores propiedades catalíticas que las especies tetraédricas bien dispersadas en el soporte [56].

La reducción del óxido de vanadio es usada para determinar la reducibilidad del catalizador, lo cual, en muchos casos, puede estar relacionada con la actividad catalítica, sobre todo en procesos que se llevan a cabo mediante un mecanismo redox (de oxidación-reducción) o de Mars-Van Krevelen [62]. Esta facilidad en la reducción del óxido, que puede determinarse por la menor/mayor temperatura de reducción (según sea el óxido metálico más reducible o menos reducible, respectivamente), está ligada a las características de los enlaces Me-O del óxido metálico, pero depende también de la interacción Me-O-soporte cuando se deposita el óxido de vanadio, siendo el TiO₂ el soporte que mejores valores presenta de los anteriores [60].

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

2. OBJETIVOS.

El objetivo de este trabajo de final de máster es el estudio de la actividad catalítica de diferentes catalizadores heterogéneos basados en óxido de vanadio y/o molibdeno, soportados sobre TiO₂ (anatasa, P-25) para la valorización de etanol.

Para ello, se llevarán a cabo síntesis por impregnación húmeda de distintos catalizadores soportados mono y bimetalicos con distintas concentraciones de metales, que serán a continuación activados térmicamente en atmósfera de aire a 450 °C durante dos horas.

Con la finalidad de comprobar las características fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados, así como la interacción metal-soporte que pueda ocurrir, los materiales serán caracterizados por diversas técnicas como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopias Raman y de dispersión de rayos X (EDX), reducción a temperatura programada (TPR) e isothermas de adsorción de N₂.

Por último, para estudiar su actividad en la deshidrogenación oxidativa de etanol a acetaldehído, se llevarán a cabo test de actividad catalítica en un reactor continuo de lecho fijo en fase gas. La mezcla de gases empleada, con una proporción de N₂/O₂/C₂H₆O de 81/13/6 y un caudal total de 100 mL min⁻¹.

Aparte de los objetivos específicos del TFM, dicho proyecto se podría considerar parte de un objetivo mayor como es la búsqueda de rutas alternativas para la obtención de productos químicos a partir de fuentes renovables como el *bioetanol*.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1. Síntesis de los catalizadores.

En este trabajo se han sintetizado una serie de catalizadores basados en óxidos de vanadio y/o molibdeno, en diferentes concentraciones y proporciones soportados sobre óxido de titanio (TiO₂, anatasa P-25). Inicialmente se sintetizaron los catalizadores únicamente de vanadio, empleando distintas concentraciones. En segundo lugar, se prepararon los catalizadores únicamente con molibdeno, utilizando las mismas proporciones molares (vanadio/molibdeno) usadas en los primeros. Por último, se sintetizó otro grupo de catalizadores con diferentes concentraciones de molibdeno y vanadio, con distinta concentración y proporción entre ellos en el soporte.

El método de síntesis fue la impregnación húmeda, que consiste en preparar una disolución con la concentración necesaria del precursor de molibdeno o vanadio para alcanzar la concentración metálica deseada. Una vez preparada la disolución, a ésta se le añade la cantidad de soporte, TiO₂ en nuestro caso, deseada. La suspensión resultante se deja agitar durante unos 20 minutos y después se evapora el disolvente (agua o metanol, en función del precursor metálico empleado) usando un rotavapor.

Como ejemplo de un caso concreto realizado durante el presente trabajo: para la preparación del catalizador con 5% en masa de vanadio (catalizador denominado como **1VT**) se necesitan 0.05g de vanadio por cada gramo de catalizador, con la masa molecular del vanadio y del precursor de vanadio empleado en nuestro caso (acetilacetonato de vanadio, VO(acac)₂) se calcula, como se puede ver en la [Ec. 2](#), la masa de precursor necesario para preparar dicha disolución.

$$\text{Ec. 2} \quad 1g \rightarrow 0.05g V \cdot \frac{\text{mol } V}{50.941g V} \cdot \frac{\text{mol } VO(acac)_2}{\text{mol } V} \cdot \frac{265.157 g VO(acac)_2}{\text{mol } VO(acac)_2} = 0.26025g VO(acac)_2$$
$$1g \rightarrow 0.95g TiO_2$$

En el caso concreto de utilizar el acetilacetonato de vanadilo como precursor, la disolución se prepara empleando metanol como disolvente, ya que todos los acetilacetonatos son insolubles en agua, a 50 °C con agitación constante hasta que el precursor se disuelve por completo. Una vez disuelto el VO(acac)₂ se añade la cantidad requerida de soporte (TiO₂) y se deja agitar durante los citados 20 minutos.

A continuación, el matraz que contiene la disolución con el precursor metálico y el soporte sólido se conecta a un rotavapor en el que se evapora el disolvente empleando una temperatura de 35 °C en el baño de agua y vacío.

El sólido resultante de evaporar el disolvente es secado durante 12 horas en estufa a 100 °C.

El mismo procedimiento, pero con diferentes concentraciones metálicas, se ha empleado en los distintos catalizadores sintetizados en este trabajo. Las concentraciones metálicas empleadas en los distintos catalizadores se muestran en la [Tabla 3](#).

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

Es necesario señalar que, en los catalizadores con molibdeno, el precursor de metálico utilizado ha sido el heptamolibdato amónico, (NH₄)₆Mo₇O₂₄, el cual se disuelve en agua ultrapura (milliQ), ya que este compuesto no presenta problemas de solubilidad en agua. Cabe destacar que en el caso de los catalizadores en los que se emplea agua como disolvente la temperatura del baño del rotavapor se fija en 60 °C con el objetivo de favorecer la evaporación. Siendo el resto de la preparación similar a la mostrada para catalizadores de vanadio.

Por último, en el caso de los catalizadores en los que se ha soportado de manera simultánea el molibdeno y el vanadio (Tabla 3), el precursor de vanadio empleado ha sido el sulfato de vanadilo (VOSO₄), compuesto que sí es soluble en agua.

Tabla 3. Catalizadores sintetizados y sus diferentes cargas molares.

Catalizador	Metal incorporado	V (mmol/g cat.)	Mo (mmol/ g cat.)
0.3VT	V	0.3	-
0.5VT	V	0.5	-
1VT	V	1	-
2VT	V	2	-
0.3MT	Mo	-	0.3
0.5MT	Mo	-	0.5
1MT	Mo	-	1
2MT	Mo	-	2
0.5V0.5MT	V, Mo	0.5	0.5
1V1MT	V, Mo	1	1
0.6V1.4MT	V, Mo	0.6	1.4

Por último, los catalizadores han sido activados térmicamente. Para ello, se ha utilizado un reactor tubular de cuarzo con una placa porosa en su interior sobre el cual se deposita el catalizador. Este reactor es introducido en un horno cerámico longitudinal y se le hace pasar un flujo de aire mientras se calienta con una velocidad de 3 °C min⁻¹ hasta los 450 °C, temperatura a la que se mantendrá durante 2 horas. Una vez finalizado este tiempo, el catalizador se enfría empleando el mismo flujo de aire. Un esquema de lo expuesto puede verse en la Figura 6.

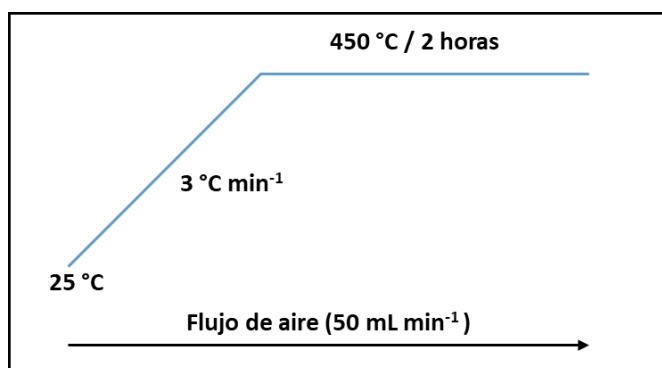


Figura 6. Rampa de temperatura programada para calcinar los catalizadores.

3.2. Técnicas de caracterización.

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX).

Para determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados se ha recurrido a la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica consiste en analizar los picos de difracción obtenido para conocer la estructura de un sólido cristalino.

La difracción (Figura 7) es un fenómeno de dispersión, los átomos dispersan la radiación incidente en todas las direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados están completamente en fase, por lo que se refuerzan, obteniéndose rayos difractados según la constitución de la red cristalina y la separación entre planos de átomos. Los rayos dispersados estarán completamente en fase cuando la diferencia de fase es igual a un número entero de n longitudes de onda. Esta relación se conoce como ley de Bragg (Ec. 3) [63].

Ec. 3
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta$$

Donde n es el índice de refracción del material, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar con índices de Miller ($h k l$) y θ el ángulo de incidencia de la radiación sobre la muestra.

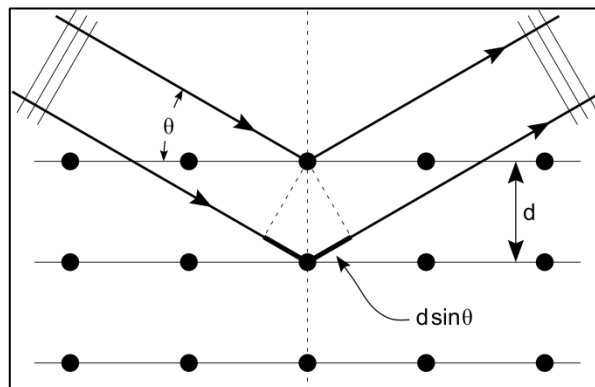


Figura 7. Difracción de Bragg.

En nuestro caso, las medidas se realizaron empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical (Figura 8), equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu Kalfa ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), además de un voltaje de 45 kV y una intensidad de tubo de 40 mA. La longitud del brazo goniométrico fue de 200 mm, y se usó una rendija variable con un área de muestra irradiada de 3 mm². El programa de medida empleado comprende: rango de medida de 2.0 a 90. 0° (2θ), con un paso de 0.020 (2θ) y un tiempo de medida de 17 segundos por paso. Las medidas se llevaron a cabo a 298 K, rotando la muestra a 0.5 rps.

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

A nivel práctico los difractogramas de rayos X obtenidos se compararán con la bibliografía para la comprobación de que los catalizadores tienen la estructura atómica adecuada y se han sintetizado correctamente. El programa empleado para el tratamiento de los datos fue el X'Pert HighScore Plus.



Figura 8. Difractómetro CUBIX [64].

3.2.2. Isotermas de adsorción de N_2

Se llevaron a cabo isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, con el objetivo de conocer el área superficial de los catalizadores.

El área superficial es un parámetro que permite conocer la superficie accesible de un material, esta superficie es la que tiene la capacidad de entrar en contacto con el reactivo y es donde se encontrarán los centros activos sobre los que ocurrirá la reacción. Por todo esto, es indispensable conocer la superficie disponible que tiene el catalizador a utilizar, ya que su actividad catalítica será directamente proporcional al valor de la superficie.

La técnica para determinar el valor de área superficial de un material se basa en fenómenos de adsorción de fluidos (gases y/o líquidos) en la interfase entre el material de estudio (adsorbente) y el fluido que se adsorbe sobre la superficie (adsorbato). El fluido se deposita sobre el sólido formando una monocapa cuyo grosor se va incrementando a medida que aumenta la presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido.

Para el tratamiento de los datos se emplea el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) [65], cuya ecuación linealizada es la siguiente (Ec. 4):

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

$$\text{Ec. 4} \quad \frac{p}{\eta \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{\eta_n \cdot c} + \frac{(c+1)}{\eta_n \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Dónde:

- η : número total de moles adsorbidos a la presión p ; o volumen de gas adsorbidos a la presión p por gramos de muestra (adsorbente).
- η_n : número de moles para formar la monocapa de moléculas de adsorbato; o volumen de gas adsorbido para ello por gramo de muestra.
- p : presión parcial de vapor del adsorbato gas en equilibrio con la superficie a 77 K.
- p_0 : presión de saturación del adsorbato gas.
- c : constante adimensional que relaciona de forma exponencial el calor de adsorción y condensación del adsorbato.

El modelo BET se basa en la adsorción física en multicapa del adsorbato sobre el adsorbente sólido, considerando nula la reacción entre ambos. En el modelo se asume que a bajas temperaturas un gas, como el nitrógeno, se adsorbe sobre la superficie sólida formando varias capas moleculares, siendo cada una de estas capas como una isoterma de Langmuir [66].

A partir de los datos de adsorción es posible determinar el parámetro η_n con el cual se puede calcular el área superficial del material mediante la [Ec. 5](#):

$$\text{Ec. 5} \quad S_{BET} = \eta_n \cdot a_m \cdot N_A$$

Siendo a_m el área de superficie que ocupa una molécula de nitrógeno y N_A la constante de Avogadro.

Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas, trituradas y tamizadas con el fin de obtener un tamaño de partícula de 0.2-0.4 mm para evitar problemas en la medida asociados al uso del equipo. Posteriormente, el sólido se desgasifica durante una noche a 350 °C para eliminar cualquier sustancia fisorbida en los poros del material. Finalmente, los análisis se realizaron empleando un equipo Micromeritics ASAP 2420.

3.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR).

La técnica de reducción a temperatura programada se suele utilizar habitualmente para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos puros o dispersados sobre un soporte.

Los experimentos de reducción a temperatura programada consisten en una reacción de reducción empleando un agente reductor, normalmente una mezcla gaseosa diluida de hidrógeno en helio. Durante la reacción de reducción se produce un consumo de H₂, que modifica la conductividad térmica del agente reductor y la temperatura de reacción. La variación de la

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

conductividad térmica durante el experimento se registra en un detector de conductividad térmica (TCD). La representación de la conductividad en función de tiempo y la temperatura da lugar a un perfil característico, que nos permite obtener información sobre el tipo y número de especies reducibles presentes en la muestra y la temperatura de reducción de dichas especies.

Las medidas de TPR se realizaron en un equipo Micromeritics Autochem 2910. La composición del gas reductor fue de 10 % de H₂ diluido en Ar, con un flujo total de gas de 50 mL min⁻¹. Las muestras fueron calentadas hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

3.2.4. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia de Raman nos da información sobre los niveles de energía vibracional y rotacional de una molécula. Se trata de una técnica de gran importancia para la caracterización de materiales debido a la información que nos da sobre la estructura de la molécula. Diferentes estructuras moleculares dan distintos espectros de Raman.

La espectroscopia de Raman es una técnica que estudia la energía dispersada por las moléculas cuando son irradiadas por un haz de radiación electromagnética de longitudes de ondas en el rango del infrarrojo (IR).

Como resultado de la colisión, la energía vibracional o rotacional de la molécula se modifica en una cantidad ΔE_m . La energía del fotón dispersado ($h\nu_s$) debe ser diferente de la energía del fotón incidente ($h\nu_i$), en una cantidad igual a ΔE_m .

Cuando el fotón incidente interacciona con una molécula en estado fundamental, la molécula absorbe energía y aumenta temporalmente a un nivel superior de energía, pero dicho nivel es inestable. La relajación de la molécula excitada puede darse de dos maneras, volviendo al estado energético en el que se encontraba inicialmente o acabando en un estado de energético diferente. Si la molécula cae hasta el estado fundamental, el fotón dispersado tendrá la misma energía que el fotón incidente (dispersión Rayleigh). Sin embargo, si la molécula acaba en un nivel energético más elevado que el inicial, 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 (dispersión Stokes). Si por el contrario la molécula acaba en un nivel energético inferior al inicial, se libera más energía de la que absorbe, se produce una disminución de la longitud de onda y un aumento de la frecuencia de radiación (dispersión anti-Stokes) [67].

Gracias a la espectroscopia Raman podemos obtener información de los enlaces metal-oxígeno del catalizador (Me-O, Me-O-Me, Me=O). Esta información nos ayuda a comprender las especies metálicas que se han formado y su interacción con el soporte.

Los estudios de Raman fueron realizados con un espectrómetro inVia Renishaw, con un microscopio Olympus acoplado. La longitud de onda de excitación fue 514.5 nm, generada con un láser HPNIR Renishaw, con una potencia aproximada de 15 mW.

3.2.5. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X es una técnica analítica usada para el análisis elemental o la caracterización química de una muestra. La capacidad de caracterización se debe

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

principalmente al principio fundamental de que cada elemento tiene una única estructura atómica permitiendo así un conjunto único de picos en su espectro de emisión electromagnético [68].

Para estimular la emisión de rayos X de una muestra se enfoca un haz de electrones hacia la muestra de estudio. En reposo, los átomos de la muestra se encuentran en estado fundamental, los electrones se sitúan en sus capas electrónicas correspondientes. Cuando el haz incide sobre la muestra puede excitar un electrón de las capas internas expulsándolo, de esta manera, un electrón de las capas superiores reemplaza al anterior haciendo que se libere la diferencia de energía en forma de rayos X (Figura 9). Estos rayos X emitidos pueden ser medidos con un espectrómetro de dispersión de energía. Como la energía de los rayos X es característica para las diferentes capas de la estructura atómica y es diferente para cada átomo la espectroscopía permite medir la composición elemental de la muestra [68].

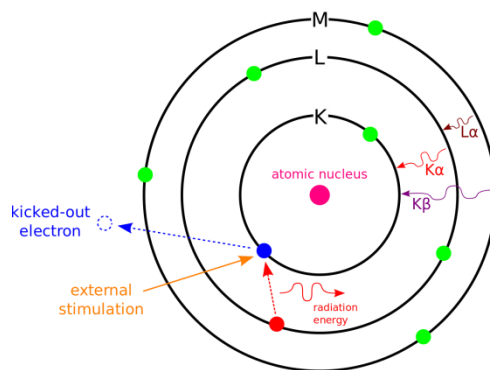


Figura 9. Principio de la EDX.

La caracterización estructural y composición química de los catalizadores sintetizados se obtuvo empleando la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) empleando un microscopio JEOL 6300 al que se le acopla un sistema Oxford LINK ISIS (Figura 10) que permite la realización de los análisis por EDX. Estos estudios se realizaron en el servicio de microscopía de la Universitat Politècnica de València (UPV).



Figura 10. Microscopio JEOL 6300 y detector de rayos X Oxford LINK ISIS de la UPV. [69]

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

3.3. Diseño de las reacciones.

Para la realización de los ensayos catalíticos se ha empleado un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo con una longitud de 300 mm y un diámetro de 12mm, equipado con un termopar coaxial para controlar en cada instante la temperatura en el interior del reactor. En el interior del reactor hay situada una placa porosa dónde se deposita el catalizador de modo que permite el paso de los gases de la alimentación, pero imposibilita el paso del catalizador. Para evitar problemas de transferencia de calor, el catalizador se diluye con una cantidad apropiada de carburo de silicio (SiC). El reactor está recubierto por un horno encargado de suministrar calor al reactor para llevar a cabo la reacción a diferentes temperaturas. Los ensayos se llevan a cabo a presión atmosférica y en un rango de temperaturas de entre 150 y 300 °C.

Asimismo, el esquema del reactor empleado en los experimentos es el siguiente:

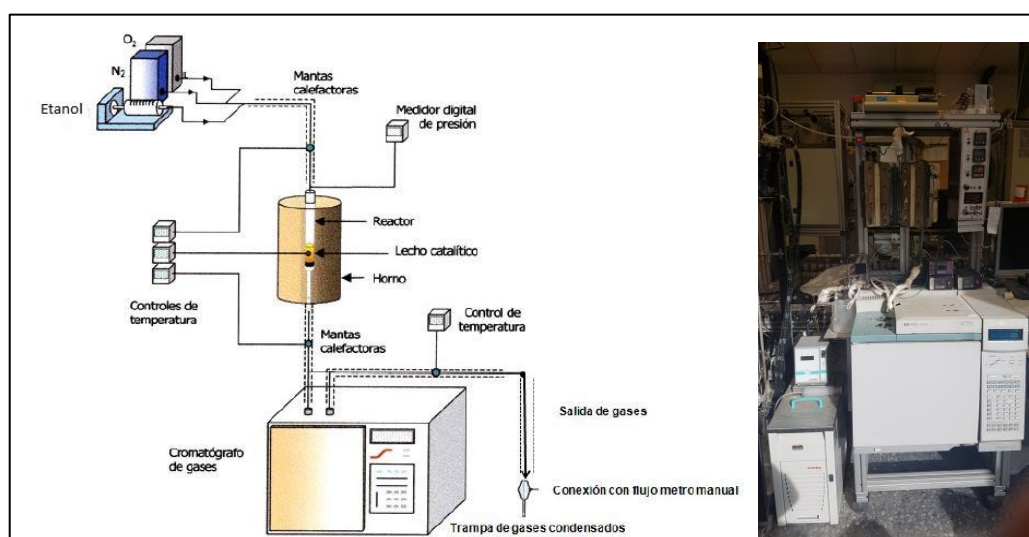


Figura 11. Esquema (izquierda) y fotografía (derecha) del reactor con el cromatógrafo de gases acoplado empleado en la oxidación parcial de etanol.

El etanol gas proviene de etanol en fase líquida que se alimenta mediante una jeringa, la cual dosifica una cantidad fija (caudal/tiempo) que pasará a fase gas en el precalentador antes de llegar al reactor, mientras que el oxígeno y el nitrógeno se suministran a través de la línea general. Los precalentadores se sitúan a la entrada y a la salida del reactor a 150 °C para evitar la condensación de los reactivos y los productos.

El caudal del oxígeno y del nitrógeno se fija mediante unos controladores de caudal de forma gruesa, mientras que para ajustar con mayor precisión se regula analógicamente con mediciones de tiempo y caudal volumétrico. En nuestro caso, el caudal de nitrógeno se fijará en 81 mL min^{-1} y posteriormente se añadirá el caudal de oxígeno hasta alcanzar un valor total de 94 mL min^{-1} . El valor de consigna de la jeringa de etanol es de 0.859 mL h^{-1} (líquido) el cual, con un factor de corrección y considerando que el etanol pasa a fase gas, se traducirá en un caudal de 6 mL min^{-1} de etanol gaseoso, lo que hace que el caudal volumétrico total alimentado de gases sea de 100

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

mL min⁻¹. La conversión de los reactivos y la formación de productos se han seguido mediante cromatografía de gases.

Para el análisis de los reactivos y los productos de reacción se ha empleado un cromatógrafo de gases modelo Agilent 7800A, equipado con dos columnas cromatográficas y dos detectores: un detector de conductividad de térmica (TCD), y un detector de ionización de llama (FID). Las dos columnas utilizadas son las siguientes:

- **Tamiz molecular 5Å** (3.0 m de largo y 1/8" de diámetro externo): para la separación de los gases permanentes (CO, CO₂, O₂, N₂).
- **Porapak QS** (30 m de largo y 1/8" de diámetro externo): para la separación de los compuestos orgánicos (etileno, dietiléter, acetaldehído, acetona, acetato de etilo, etanol y ácido acético y H₂O).

El fundamento de la separación por cromatografía se basa en la diferente velocidad de difusión de los diferentes compuestos gaseosos de una mezcla a través de una columna cromatográfica. Con una separación adecuada se consigue que cada compuesto salga de la columna a un tiempo determinado, denominado tiempo de retención. Este tiempo de retención es diferente para cada compuesto químico, de esta manera, mediante el uso de diferentes patrones se puede identificar cada uno de los componentes de una mezcla que se desee analizar en función de los diferentes tiempos de retención. Además de detectar qué compuestos hay en una mezcla, también se puede analizar cuánta cantidad de esa sustancia hay. Una vez el compuesto ha salido de las columnas entra en el detector de conductividad térmica (TCD), aquí es detectado por diferencia de conductividad térmica para a continuación emitir una señal directamente proporcional a la cantidad de dicho componente en la mezcla; y al detector de ionización de llama (FID), en el que los analitos y el gas portador (He) son mezclados con hidrógeno y pirolizados, resultando en iones y electrones que producen una señal proporcional a la diferencia de potencial generada.

Para el presente trabajo, los compuestos orgánicos han sido cuantificados en el detector FID, debido a la mejor resolución de los picos que presentaban, mientras que los óxidos de carbono, el oxígeno, el nitrógeno y el agua fueron cuantificados con el detector TCD.

Mediante la calibración y con los factores de respuesta adecuados se obtiene la cantidad de un componente concreto en la mezcla.

A la hora de la calibración se obtendrá una constante que correlacione el área del pico obtenido con la concentración llamado factor de respuesta (Ec. 6), que será constante para el equipo y la sustancia concreta.

Ec. 6

$$F_i = A_i / C_i$$

Sin embargo, los factores de respuesta no son siempre los mismos, son diferentes para cada sustancia. Por este motivo, se define el factor de respuesta absoluto de i respecto del componente j como el cociente entre el factor de respuesta absoluto de i y el factor de respuesta absoluto de j (Ec. 7).

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

Ec. 7
$$F_{ij} = F_i / F_j$$

Los factores de respuestas son diferentes para cada especie o sustancia, y dependen del detector utilizado, sin embargo, son prácticamente independientes del tipo y caudal del gas portador, de la presión, de la temperatura y de la concentración del producto.

La concentración de etanol se ha calculado como la diferencia respecto a 1 del cociente entre el flujo molar de etanol a la salida y el flujo molar de etanol a la entrada (Ec. 8).

Ec. 8
$$X_{EtOH} = 1 - \left(\frac{n_{EtOH,s}}{n_{EtOH,e}} \right)$$

El flujo molar de etanol a la entrada es constante y conocido, mientras que el flujo de etanol a la salida se calcula a partir de la concentración molar de etanol a la salida multiplicado por el flujo total de gases (Ec. 9).

Ec. 9
$$n_{EtOH,s} \left(\frac{mol}{min} \right) = C_{EtOH,s} \cdot n_{total} \left(\frac{mol}{min} \right)$$

A su vez, cada uno de estos valores se ha calculado a partir de sus ecuaciones correspondientes. Por un lado, la concentración molar de etanol se calcula a partir de las áreas obtenidas del cromatógrafo y con los factores de corrección correspondientes (Ec. 10).

Ec. 10
$$C_{EtOH,s} = \frac{\frac{A_{EtOH}/A_{N_2}}{F_{EtOH}}}{\sum_i \frac{A_i/A_{N_2}}{F_i}}$$

Mediante la fórmula anterior se puede calcular la concentración molar a la salida del reactor para cada sustancia, de igual manera la concentración de nitrógeno en la corriente de salida. Conociendo esta concentración y el flujo molar de nitrógeno a la entrada se obtiene el flujo total de gases (Ec. 11).

Ec. 11
$$n_{total} = \frac{n_{N_2,e}}{C_{N_2}}$$

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

Por otro lado, para la representación de los resultados también se ha calculado el rendimiento de los diferentes productos. Estos se calculan en función de la concentración en la corriente de salida y en función del número de carbonos de la sustancia concreta (ω) (Ec. 12).

Ec. 12

$$R_i = \frac{n_i}{n_{EtOH,e}} \cdot \frac{\omega_{EtOH}}{\omega_i}$$

A modo de resumen, en la [Tabla 4](#) aparecen las condiciones generales empleadas en cada experimento.

Tabla 4. Condiciones de la reacción.

Caudal O ₂ (mL min ⁻¹)	13
Caudal N ₂ (mL min ⁻¹)	81
Caudal Etanol _{líquido} (mL h ⁻¹)	0.859
Carga catalizador (g)	0.1
Tamaño partícula catalizador (mm)	0.2-0.4
Carga relleno CSi (g)	0.1
Tamaño partícula relleno (mm)	0.6
Presión (atm)	1-1.2
Temperatura (°C)	150-300

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Caracterización de los catalizadores.

Los catalizadores sintetizados y activados térmicamente fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. Con esta técnica podemos comprobar la mejor o peor dispersión de los metales en la superficie del catalizador, ya que altas concentraciones metálicas o una mala dispersión de los metales favorece la aparición de picos de difracción correspondientes a los óxidos simples, ya sea de vanadio (V₂O₅) o molibdeno (MoO₃).

En un primer lugar, en la [Figura 12](#) se muestran los difractogramas de rayos X de dos tipos diferentes de TiO₂ empleados como soportes en este trabajo. En el difractograma B solo se observan picos de difracción correspondientes al TiO₂ ($2\theta = 25.3, 36.9, 37.8, 55.1, 70.3^\circ$ [70]), con estructura cristalina tipo anatasa (estructura tetragonal, JCPDS: 21-1272). En el caso del soporte A aparecen además picos correspondientes a la fase cristalina tipo rutilo ($2\theta = 27.4, 36.1, 39.2, 41.2, 44.0, 54.3, 56.6, 62.7, 64.0, 69.0, 69.8^\circ$ [70]), estructura tetragonal distorsionada, JCPDS: 21-1276. Por cuestiones de disponibilidad en el laboratorio, la mayoría de los catalizadores sintetizados en este trabajo han sido soportados sobre el óxido de titanio, comercializado como TiO₂ P-25, que presenta las fases anatasa (mayoritaria) y rutilo (minoritaria).

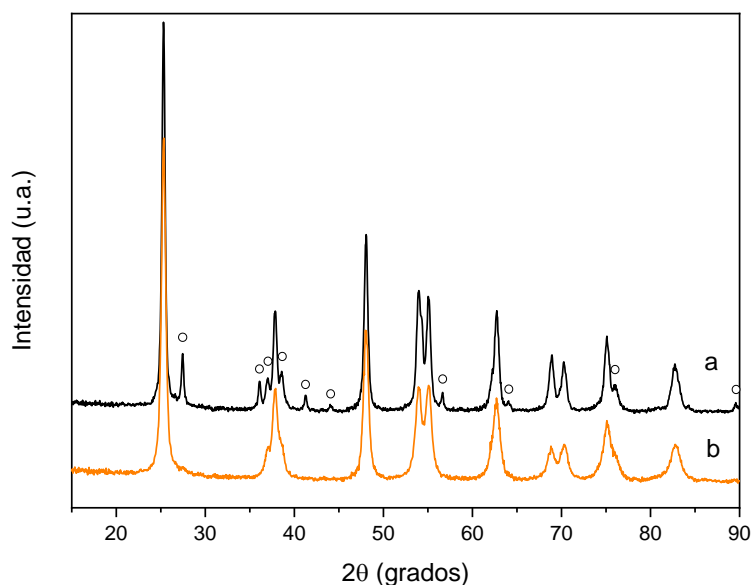


Figura 12. Difractogramas de rayos X de los dos soportes utilizados. a) **Soporte de TiO₂ con fases de anatasa P-25** (negro), b) **Soporte de TiO₂ anatasa** (naranja). ○ **Rutilo**.

En las [Figura 13](#) y [Figura 14](#), se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre TiO₂ ([Figura 13A](#)), de óxido de molibdeno soportado sobre TiO₂ ([Figura 13B](#)) y de óxidos mixtos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ ([Figura 14](#)).

En el caso de los difractogramas de rayos X de los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre TiO₂ con distintas concentraciones de metal ([Figura 13A](#)), se debe tener en cuenta que en dos de ellos el soporte utilizado fue óxido de titanio anatasa (**1VT** y **0.3VT**), mientras que para los

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

otros dos catalizadores (**2VT** y **0.5VT**) se utilizó el soporte de óxido de titanio P-25 (mayoritariamente anatasa, con trazas de rutilo).

Aparte de la diferencia del soporte utilizado, se puede ver que no hay grandes diferencias en los catalizadores con menor carga metálica, mientras que en el catalizador con mayor concentración de vanadio (**2VT**) comienzan a aparecer picos de difracción que se corresponden con los cristales de pentóxido de vanadio (V_2O_5) que se han formado sobre la superficie del soporte: picos de difracción a $2\theta = 15.3, 20.3, 26.2, 31.2, 34.3$ y 47.3° , sugiriendo la presencia de V_2O_5 ortorrómbico [JCPDS: 41–1426] [71]. Este se caracteriza por ser un sistema laminar compuesto por unidades VO_5 , pirámide de base cuadrada, unidas por los vértices (Figura 15A).

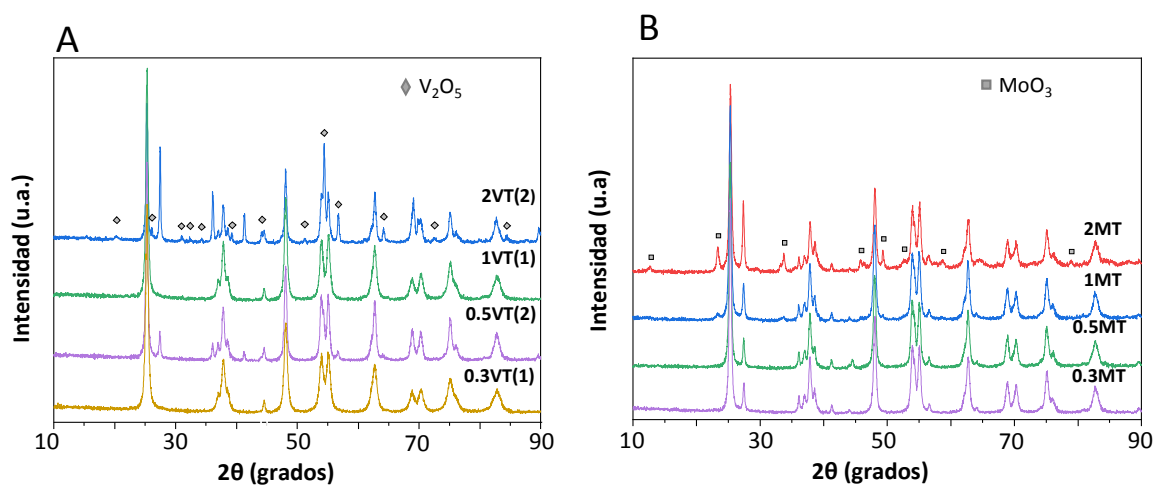


Figura 13. Difractogramas de rayos X de los catalizadores de vanadio (A) o molibdeno (B) soportados sobre TiO_2 con distintas concentraciones de metal. A) **0.3VT** (ocre), **0.5VT** (violeta), **1VT** (verde) y **2VT** (azul). B) **0.3MT** (violeta), **0.5MT** (verde), **1MT** (azul) y **2MT** (rojo).

Estos resultados sugieren que, salvo en el catalizador con mayor concentración de vanadio (**2VT**), existe una gran dispersión de los átomos de vanadio sobre la superficie del soporte, TiO_2 , favoreciendo la aparición de especies VO_x tetraédricas aisladas [72], las cuales no pueden ser detectadas por DRX.

Por otro lado, en la Figura 13B se pueden observar los difractogramas de rayos X de los catalizadores de molibdeno soportados. En este caso, al contrario de lo que sucedía con los catalizadores de vanadio, todos los catalizadores se han sintetizado utilizando el mismo soporte, TiO_2 P-25.

De forma similar a lo que ocurría en los catalizadores de vanadio, con los catalizadores de molibdeno también aparecen picos de difracción correspondientes al óxido de molibdeno, MoO_3 , a mayores concentraciones metálicas. Sin embargo, en el caso de los catalizadores de molibdeno soportado, a diferencia de los catalizadores de vanadio soportado sobre TiO_2 , los picos de difracción correspondientes al MoO_3 ($2\theta = 13, 34, 39$ y 58° [JCPDS: 05–0508] [71]) comienzan a ser visibles en el catalizador **1MT**, siendo aún más intensos en el catalizador con mayor concentración de molibdeno, **2MT**. Este hecho, sin embargo, puede estar propiciado por el distinto soporte

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

empleado en el catalizador de vanadio **1VT**, en el que diferencias en el área superficial entre los soportes puede enmascarar o desfavorecer la aparición de especies de pentóxido de vanadio (V_2O_5), a diferencia de lo que ocurre con el catalizador **1MT**.

Estos estudios de nuevo confirman que bajas concentraciones metálicas son adecuadamente dispersadas en el soporte, no obstante, concentraciones superiores a la correspondiente a una monocapa de llenado sobre el soporte llevan a la formación de los óxidos V_2O_5 y MoO_3 , respectivamente.

Por último, en la **Figura 14** se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados con mezclas de vanadio y molibdeno en diferente concentración y proporción. En este caso también se ha utilizado el mismo soporte de óxido de titanio P-25 para todos los catalizadores. Al igual que ocurre con los catalizadores anteriores, cuando la concentración metálica es baja la dispersión metálica sobre el soporte es mayor de manera que los metales al depositarse sobre el soporte no cristalizan. En cambio, en los catalizadores con mayor contenido metálico (**0.6V1.4MT** y **1V1MT**) se pueden apreciar ligeramente ciertos picos de difracción asociados a los cristales de MoO_3 ($2\theta = 13, 34, 39$ y 58° [JCPDS: 05-0508] [73]).

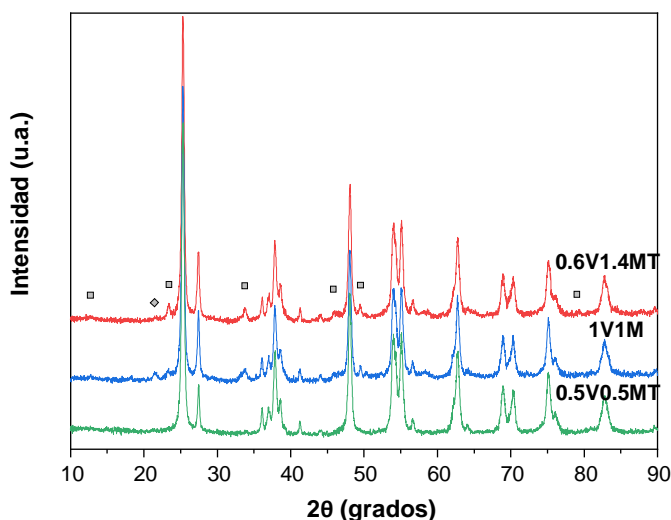


Figura 14. Difractogramas de rayos X de los catalizadores de vanadio y molibdeno soportados: **0.5V0.5MT** (verde), **1V1MT** (azul) y **0.6V1.4MT** (rojo).

Por lo tanto, de los resultados de DRX de esta última serie de catalizadores se puede concluir que la inclusión simultánea de molibdeno y vanadio, en pequeñas concentraciones (**0.5V0.5MT**), lleva a una buena dispersión de los dos metales sobre la superficie del catalizador. Por el contrario, una mayor carga metálica (**1V1MT**) lleva a la formación de ambos óxidos metálicos simples, V_2O_5 y MoO_3 . De manera interesante, la formación del óxido metálico correspondiente parece estar ligada al contenido de dicho óxido, no a la concentración total, al menos a bajas concentraciones metálicas, ya que en el caso del catalizador **0.6V1.4MT**, solo los picos correspondientes al MoO_3 pueden observarse. En cualquier caso, para confirmar estos resultados se deben de llevar a cabo estudios adicionales con diferentes técnicas de caracterización.

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

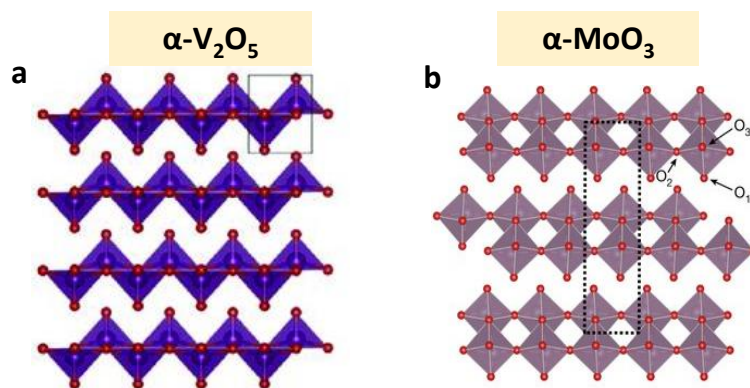


Figura 15. Estructura de la $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ortorrómbica (a), y de $\alpha\text{-MoO}_3$ ortorrómbica (b).

Con el objetivo de estudiar la naturaleza de las especies de vanadio y/o de molibdeno presentes en los catalizadores sintetizados, se ha llevado a cabo un estudio por espectroscopia Raman de las muestras calcinadas.

En la Figura 16 se muestran los espectros Raman, en el rango entre 200 y 1200 cm^{-1} (Figura 16A) y entre 650 y 1200 cm^{-1} (Figura 16B), de los catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre TiO_2 . Se debe señalar que, en ambos casos, se ha incluido el espectro del soporte puro, TiO_2 , a modo de referencia. En la Figura 16A, se pueden observar tres grandes bandas a 400 , 515 y 640 cm^{-1} las cuales son características del óxido de titanio utilizado como soporte.

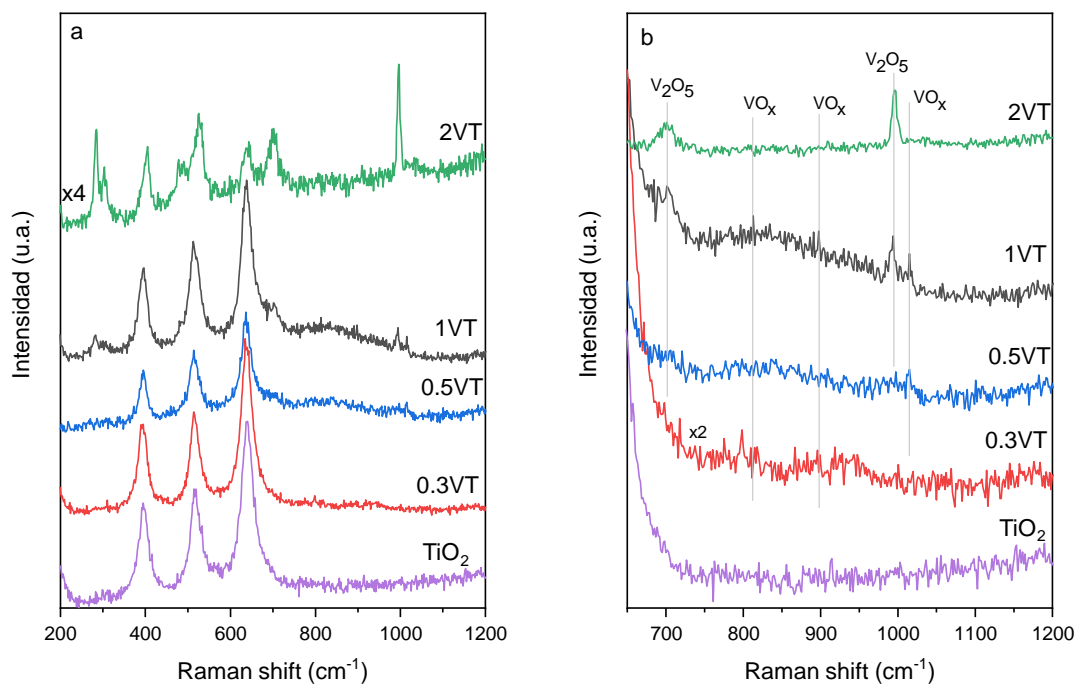


Figura 16. Espectros Raman en el rango $200\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (A) y $650\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (B) de los catalizadores: TiO_2 (violeta), 0.3VT (rojo), 0.5VT (azul), 1VT (negro) y 2VT (verde).

Es por esto que, debido a la alta intensidad de las bandas relacionadas con TiO_2 , en la [Figura 16B](#) se muestran los mismos espectros ampliados en la zona de $650\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. En este caso, se pueden distinguir claramente dos bandas en torno a 700 y 995 cm^{-1} , características de los cristales de V_2O_5 [73], formados sobre la superficie del soporte en los catalizadores **1VT** y **2VT**, lo que está de acuerdo con lo observado por difracción de rayos X. Sin embargo, en los catalizadores con menor carga metálica (**0.3VT** y **0.5VT**), se observan pequeñas bandas entre 750 y 950 cm^{-1} , las cuales se relacionan con la presencia de especies monoméricas (VO_x) y poliméricas de $(-\text{VO}_x)_n$ [74].

Estas especies de vanadio dispersas sobre la superficie del soporte también pueden observarse en el catalizador **1VT**, sugiriendo la presencia simultánea de especies VO_x , junto con cristales de V_2O_5 .

En la [Figura 17](#) se muestran los espectros Raman de los catalizadores de óxido de molibdeno soportados sobre TiO_2 , en el rango entre 200 y 1200 cm^{-1} ([Figura 17A](#)) y entre 650 y 1200 cm^{-1} ([Figura 17B](#)). Los resultados para este grupo de catalizadores siguen un patrón similar que en el caso de los catalizadores de vanadio. Así, para los catalizadores con menor concentración de molibdeno (catalizadores **0.3MT** y **0.5MT**) sólo se puede apreciar una banda a, aproximadamente, 958 cm^{-1} que corresponde con la presencia de especies MoO_x dispersas sobre el soporte de TiO_2 [75]. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de molibdeno, aparecen nuevas bandas a 664 , 816 y 993 cm^{-1} (relacionadas con la presencia de cristales de MoO_3) junto a la banda a 958 cm^{-1} (asociada a especies MoO_x), esta última siendo mayor en el caso del catalizador **1MT** que en el catalizador **2MT** [75]. Estos resultados confirman los obtenidos por difracción de rayos X.

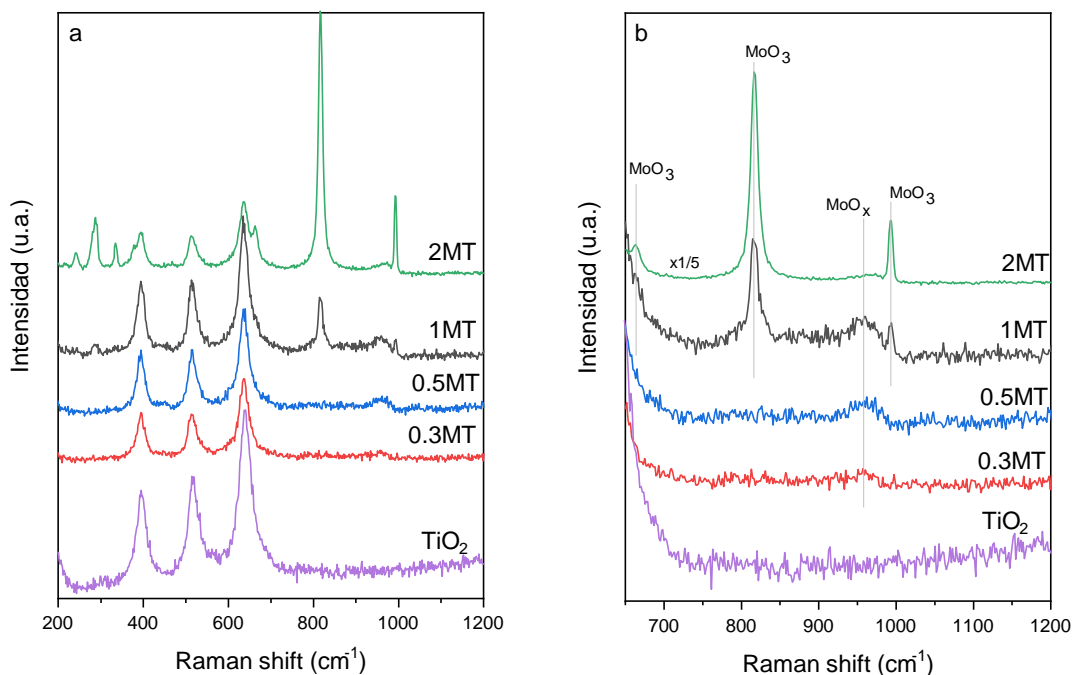


Figura 17. Espectros Raman en el rango $200\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (A) y $650\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (B) de los catalizadores: TiO_2 (violeta), **0.3MT** (rojo), **0.5MT** (azul), **1MT** (negro) y **2MT** (verde).

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

Por último, en la [Figura 18](#) se presentan los espectros Raman de los catalizadores en los que se ha soportado simultáneamente molibdeno y vanadio sobre TiO_2 , catalizadores **0.5V0.5MT**, **1V1MT** y **0.6V1.4MT**: en el rango $200\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ([Figura 18A](#)) y en el rango $650\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ([Figura 18B](#)).

En la [Figura 18B](#) se observa que, en todos los casos, aparecen bandas a 816 y 993 cm^{-1} (características de cristales de MoO_3), pero no aparecen las bandas características asociadas a la presencia de cristales de V_2O_5 (700 y 995 cm^{-1}). Estos resultados sugieren que, en estos casos, los átomos de vanadio se encuentran dispersos sobre la superficie del catalizador. Asimismo, al no observarse ninguna banda a 958 cm^{-1} , se asume que los átomos de molibdeno se encuentran presentes, mayoritariamente, como MoO_3 sobre la superficie del TiO_2 .

Adicionalmente, para comprobar la dispersión, así como el correcto soporte de los metales sobre el óxido de titanio, se han llevado a cabo análisis tanto de área superficial, mediante la obtención de isothermas de adsorción de N_2 , como de análisis por dispersión de energías de rayos X.

Los resultados más representativos de estos catalizadores son los que aparecen en la [Tabla 5](#), en la que se puede ver, a modo de tendencia general y como era de esperar, que un aumento en la concentración metálica sobre la superficie de los catalizadores conlleva una disminución en el área superficial de los mismos. Es importante notar que, las aparentes discrepancias obtenidas entre los catalizadores **0.5VT** y **1VT**, en la que el catalizador con menor contenido metálico presenta menor área superficial, se debe principalmente a que el catalizador **1VT** se realizó empleando anatasa pura como soporte, la cual posee un área superficial notablemente mayor que el TiO_2 P-25 (101.9 vs $54.4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$).

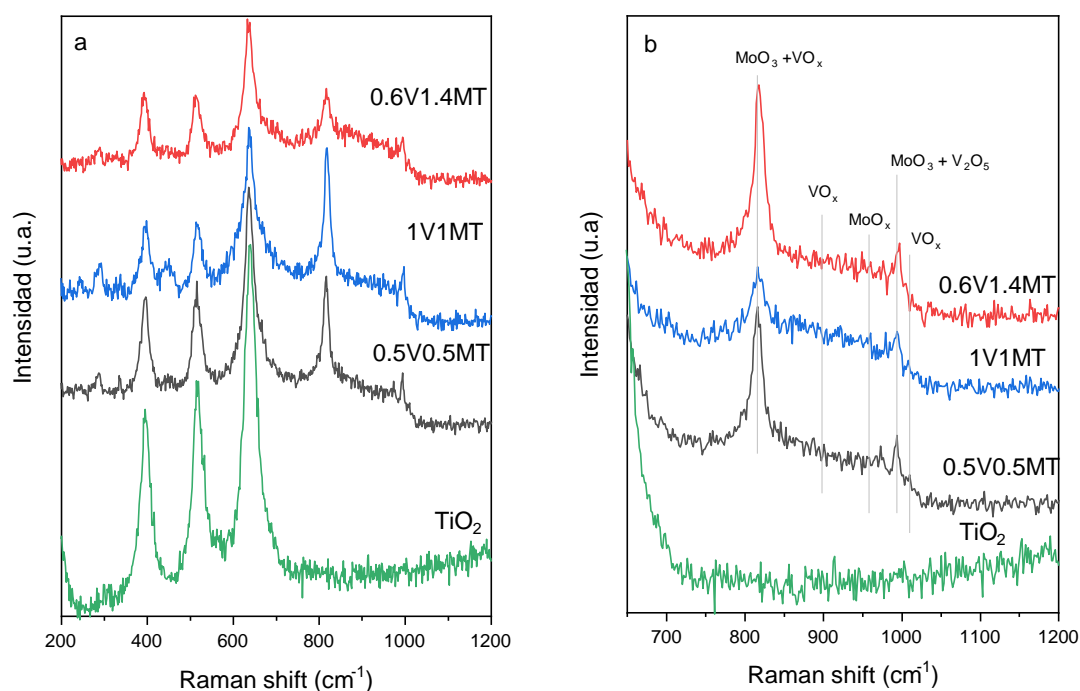


Figura 18. Espectros Raman en el rango $200\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (A) y $650\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (B) de los catalizadores: TiO_2 (verde), **0.5V0.5MT** (negro), **1V1MT** (azul) y **0.6V1.4MT** (rojo).

Otra diferencia notable se encuentra en los catalizadores **1VT**, **1MT** y **0.5V0.5MT**, en los que el área superficial disminuye de acuerdo con la siguiente tendencia: **1VT** > **1MT** > **0.5V0.5MT**, a pesar de que los tres poseen la misma concentración de metal, difiriendo en este caso en la distribución metálica de los mismos. El mismo resultado se puede observar en este caso con los catalizadores **2VT**, **2MT**, **1V1MT** y **0.6V1.4MT**. Estos efectos se pueden explicar en términos de tamaño molecular de las especies presentes en la superficie del catalizador.

Sin embargo, para minimizar las diferencias obtenidas del empleo de dos tipos de soporte de misma composición química, y tras analizar las isothermas de adsorción de N_2 , en la [Tabla 5](#) se presentan también los datos de contenido metálico normalizado por área superficial de catalizador. En este caso, los resultados sí muestran una tendencia clara de aumento con la incorporación creciente de metales sobre el soporte.

A modo de ejemplo, en la [Figura 19](#) se muestran las isothermas de adsorción de N_2 de algunos catalizadores sintetizados. Este análisis demuestra que, el soporte de vanadio y/o molibdeno sobre TiO_2 no modifica el tipo de isoterma, siendo en todos los casos isothermas tipo II [66], las cuales indican una adsorción física en multicapa, en la que la primera subida fuerte a bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0.05$) corresponde al llenado de la primera capa, mientras que al aumentar la presión se sigue con el llenado de las siguientes capas.

En cualquier caso, en la [Figura 19](#) se observan claras diferencias entre la isoterma de adsorción de N_2 del soporte y de los distintos catalizadores sintetizados. En este sentido, el perfil de la isoterma de adsorción del catalizador con menor contenido de vanadio (**0.3VT**) es muy similar al del TiO_2 (anatasa), consecuencia del bajo contenido metálico. Sin embargo, a medida que aumenta la carga metálica en la superficie del catalizador, se produce una menor adsorción de N_2 propiciada por el bloqueo de los poros del TiO_2 por las distintas especies de molibdeno y vanadio presentes en la superficie del óxido de titanio, ya sea en la anatasa pura (soporte 1) o mezcla de anatasa y rutilo (P-25, soporte 2).

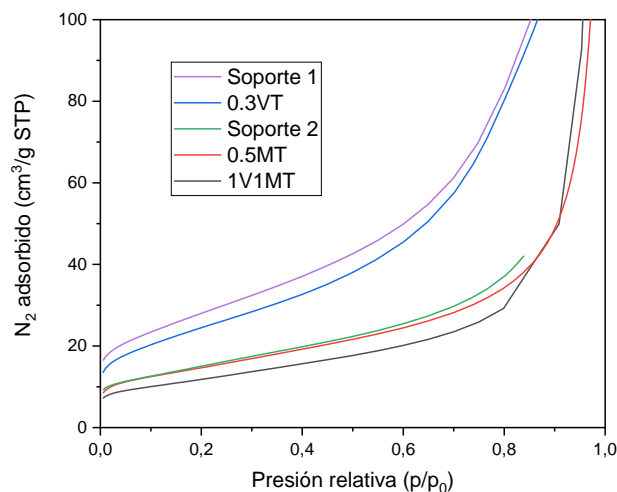


Figura 19. Isothermas de adsorción de N_2 de los catalizadores: **Soporte TiO_2 anatasa** (morado), **0.3VT** (azul), **Soporte TiO_2 P-25** (verde), **0.5MT** (rojo), **1V1MT** (negro).

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

A continuación, para estudiar la reducibilidad de algunas de las muestras más representativas de los catalizadores sintetizados, se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada. Los resultados experimentales de estos análisis, así como el análisis de estos se muestran en la [Figura 20](#), y los valores de consumo de hidrógeno y temperatura del máximo de reducción en la [Tabla 5](#), respectivamente.

Tabla 5. Resumen de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	T máx. red. (°C)	H ₂ consumido (mL·g ⁻¹)	Área BET (m ² ·g ⁻¹)	[Me]/A BET (mmol·m ⁻²) x10 ³	Soporte utilizado
TiO ₂ anatasa (1)	-	-	101.96	-	-
TiO ₂ P-25 (2)	-	-	54.74	-	-
0.3VT	377.6	16.56	89.69	3.3	1
0.5VT	428.4	13.97	53.24	9.4	2
1VT	393.4	26.34	56.45	17.7	1
2VT	497.9	34.74	34.02	58.8	2
0.3MT	-	-	55.49	5.4	2
0.5MT	-	-	52.72	9.5	2
1MT	-	-	53.62	18.7	2
2MT	486.9	35.62	40.31	49.6	2
0.5V0.5MT	-	-	49.13	20.4	2
1V1MT	478.9	32.03	42.46	47.1	2
0.6V1.4MT	-	-	44.09	45.4	2

En la [Figura 20](#) se muestran las curvas de reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR). En general, se observa que el pico asociado a la reducción del óxido metálico del catalizador se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que aumenta la carga metálica. Es decir, un aumento del contenido de metal favorece una disminución de la reducibilidad del óxido metálico. Además, los picos de reducción más pronunciados corresponden con los catalizadores de óxido de vanadio con una carga metálica mayor (**0.3VT(1)**), mientras que los picos de reducción menos pronunciados (con bandas más anchas se obtienen con los catalizadores de óxido de molibdeno de mayor carga (**2MT**). La mayor anchura del pico de reducción puede estar relacionada con la presencia de diferentes especies en la superficie del catalizador, pero también con cristales de óxido metálico grandes.

Además, se puede ver que como el tipo de óxido metálico depositado influye sobre el perfil de la curva. Así, la reducibilidad de los catalizadores de óxido de vanadio es mayor que la de los catalizadores de óxido de molibdeno.

Por último, se puede también concluir que el soporte utilizado también influye sobre las propiedades redox y ácidas de los catalizadores. Esto se puede ver deducir tras observar que el pico de reducción para el catalizador **1VT** aparece a menor temperatura que catalizadores similares sobre soportes tales como alúmina [76] o sílice [77] o materiales mesoporos silícicos [78].

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

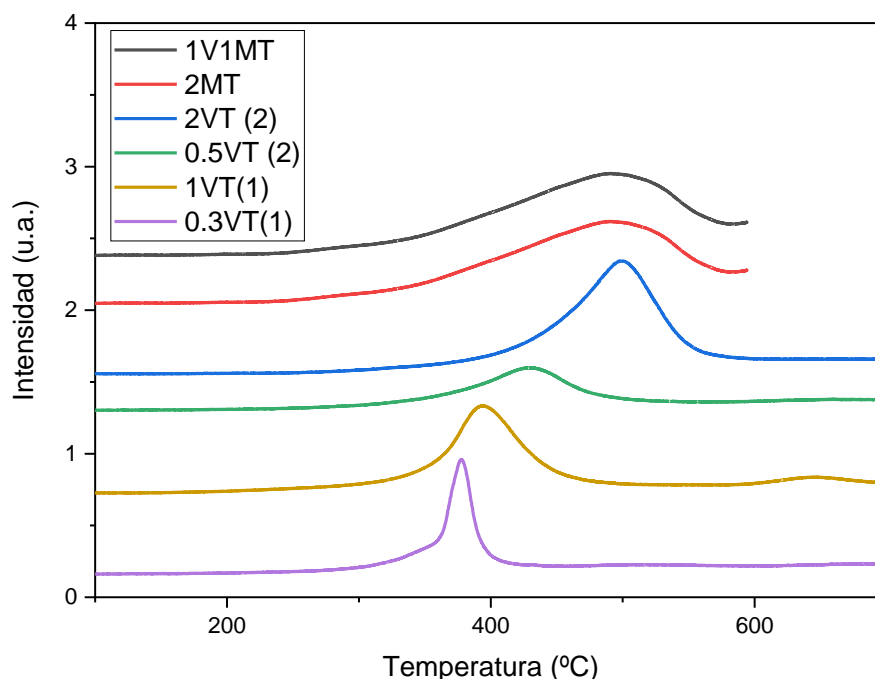


Figura 20. Resultados de TPR-H₂ de los catalizadores seleccionados.

Por último, se realizaron también estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de EDX de algunos de los catalizadores calcinados para comprobar la homogeneidad y la distribución de los metales soportados sobre la superficie del óxido de titanio.

En la [Tabla 6](#) se resumen los resultados de composición química para algunos de los catalizadores a los que se le ha realizado análisis EDX. Además, a modo de ejemplo, en la [Figura 21](#) se muestran espectros de EDX obtenidos para catalizadores de vanadio (poner uno), molibdeno (**0.5MT**) y molibdeno-vanadio (poner uno), seguidos de micrografías de SEM de dichos catalizadores, que se pueden ver en la [Figura 22](#).

A la hora de realizar el análisis EDX, para catalizador se realizaron dos análisis puntuales y uno de área para cada aumento, de esta forma es posible conocer la homogeneidad de la muestra, en el caso de que existan zonas con grandes concentraciones nos informa de que es más probable que se estén formando aglomerados.

De los resultados obtenidos de EDX, mostrados en la [Tabla 6](#), se puede deducir que la dispersión de las especies de vanadio sobre la superficie del soporte de TiO_2 es muy buena, obteniendo valores prácticamente exactos a los teóricos. Sin embargo, los análisis realizados para las muestras con molibdeno (**0.5MT**, **2MT**, **1V1MT** y **0.6V1.4MT**) arroja valores muy dispares con valores cercanos a la mitad de la concentración teórica, si bien es cierto que los análisis puntuales se realizan sobre una pequeña proporción del catalizador lo cual no indica que no posea dicha concentración metálica. Las diferencias en los valores experimentales de estos catalizadores con respecto a los teóricos sí que demuestran que la dispersión de molibdeno no es buena, con tendencia a formar aglomerados en cualquier tipo de concentración.

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

Tabla 6. Comparación de los valores de V/Mo sobre el catalizador con los obtenidos en EDX.

Catalizador	Composición teórica				Composición real (EDX)			
	% masa		mmol _{Me} ·g ⁻¹		% masa		mmol _{Me} ·g ⁻¹	
	V	Mo	V	Mo	V	Mo	V	Mo
0.3VT	1.5	-	0.29	-	1.54	-	0.30	-
0.5VT	2.5	-	0.49	-	-	-	-	-
1VT	5	-	0.98	-	5.29	-	1.04	-
2VT	10	-	1.96	-	-	-	-	-
0.3MT	-	2.82	-	0.29	-	-	-	-
0.5MT	-	4.7	-	0.49	-	3.54	-	0.37
1MT	-	9.41	-	0.98	-	-	-	-
2MT	-	18.84	-	1.96	-	11.43	-	1.19
0.5V0.5MT	2.5	4.7	0.49	0.49	-	-	-	-
1V1MT	5	9.41	0.98	0.98	1.98	4.76	0.39	0.45
0.6V1.4MT	3	13.18	0.59	1.37	1.42	7.15	0.28	0.75

A continuación, además se muestran varias figuras seguidas, la primera, la [Figura 21](#), con tres espectrogramas, uno de cada grupo de catalizadores que se han analizado con EDX y la segunda contiene las tres imágenes SEM correspondientes a dichos espectrogramas [Figura 22](#)).

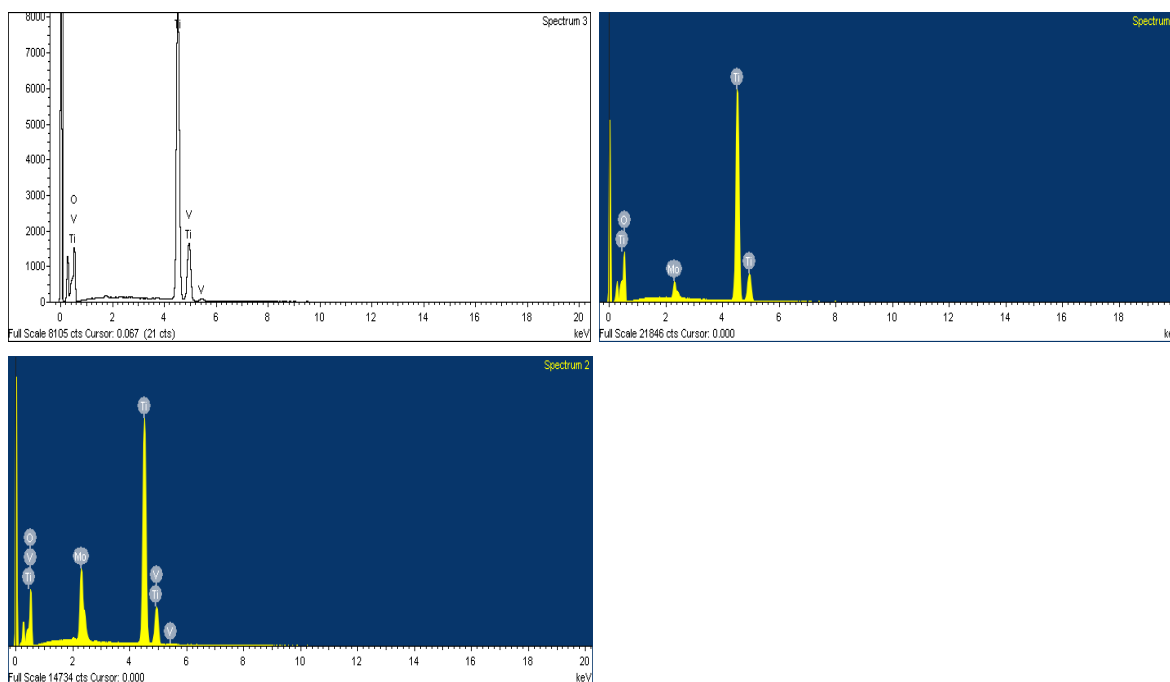


Figura 21. Espectros del microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) de varios catalizadores de ejemplo: **1VT** (arriba izquierda), **0.5MT** (arriba derecha) y **1V1MT** (abajo izquierda).

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

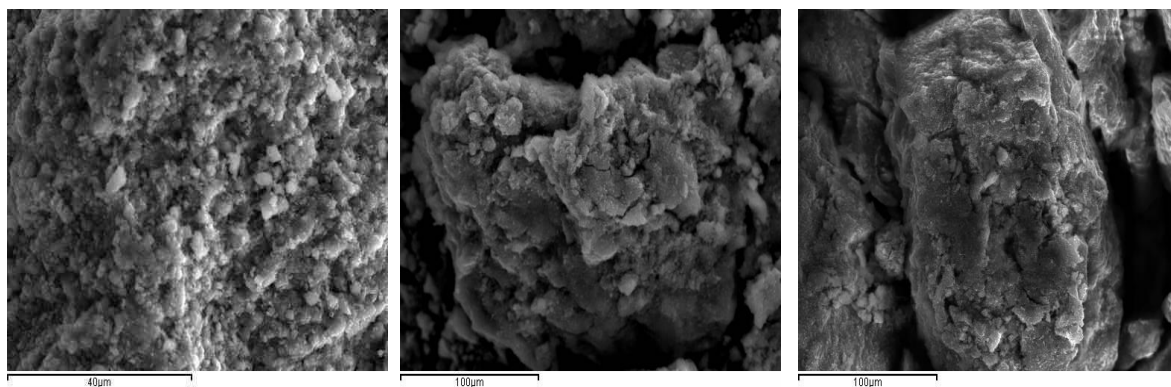


Figura 22. Micrográficas de los catalizadores: **1VT** (3000 aumentos), **0.5MT** y **1V1MT** (1500 aumentos), ordenadas de izquierda a derecha.

4.2. Eficiencia de los catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etanol a obtener acetaldehído.

Para analizar la eficiencia de los catalizadores en la deshidrogenación oxidativa de etanol a acetaldehído, se han realizado experimentos con las muestras más representativas de cada grupo de catalizadores. Las reacciones se llevaron a cabo entre 140 y 300 °C, en un reactor tubular de lecho fijo con las condiciones que se han descrito en el apartado 3.3 de la Metodología Experimental, y que se resumen en la **Tabla 4** (página 36). Los resultados de este apartado se discutirán en términos de conversión de etanol en función de la temperatura y el rendimiento al producto deseado (en este caso, acetaldehído) en función de la conversión. Por último, en este apartado se discuten también la formación de óxidos de carbono (CO_x) en función de la conversión de etanol.

En la **Figura 23** se muestra la variación de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los diferentes catalizadores estudiados. En este sentido, en la **Figura 23A** aparecen los resultados de conversión de etanol para los catalizadores de óxido de vanadio soportado (**0.5VT** y **2VT**), mientras que, en la **Figura 23B**, se muestran los resultados de conversión de etanol para los catalizadores de óxido de molibdeno soportado (**0.5MT** y **1MT**). Por otra parte, en la **Figura 23C**, se muestran los resultados catalíticos para los catalizadores de óxidos mixtos (de molibdeno y vanadio) soportados, con distintas concentraciones y/o composiciones metálicas (**0.5V0.5MT**, **1V1MT** y **0.6V1.4MT**).

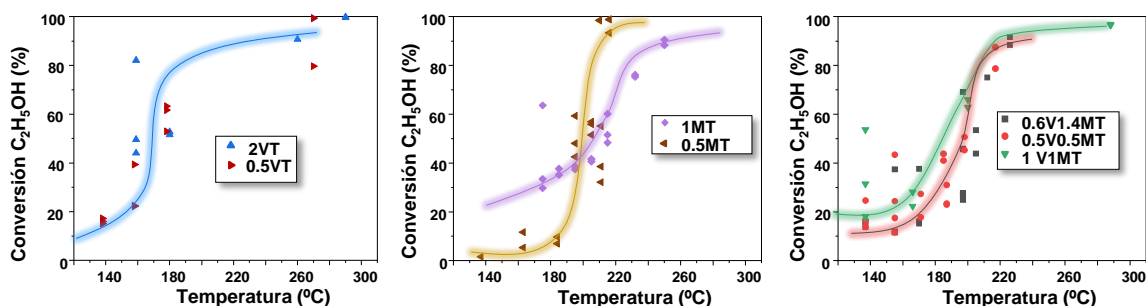


Figura 23. Variación de la conversión de etanol con la temperatura de reacción para los catalizadores: A) **0.5VT** y **2VT**; B) **0.5MT** y **1MT**; y C) **0.5V0.5MT**, **1V1MT** y **0.6V1.4MT**.

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

De los resultados observados en la [Figura 23](#) se puede deducir que, en primer lugar, los catalizadores de vanadio soportado son más activos que los catalizadores de molibdeno (mostrando cerca del doble de actividad catalítica). Así, a una temperatura de reacción de 200 °C, la conversión de etanol para los catalizadores de vanadio soportado es del 80 % ([Figura 23A](#)), mientras que para los catalizadores de molibdeno se observan conversiones de etanol cercanas al 40 % ([Figura 23B](#)).

Por otro lado, la composición superficial de los catalizadores de vanadio soportado no parece influir en los valores de conversión de etanol, obteniéndose valores muy similares en los catalizadores **0.5VT**, en los que solo se observan especies VO_x poliméricas, y el catalizador **2VT**, en los que el vanadio está presente, mayoritariamente, en forma de cristales de V₂O₅.

Al contrario de lo que ocurre con los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre óxido de titanio (VO_x/TiO₂), se observa un comportamiento diferente en los catalizadores de óxido de molibdeno soportado sobre óxido de titanio (MoO_x/TiO₂). Como puede observarse en la [Figura 23B](#), el catalizador con menor contenido en molibdeno (**0.5MT**) presenta una actividad catalítica a bajas temperatura menor que la observa para el catalizador con mayor contenido de molibdeno (**1MT**). Sin embargo, a mayores temperaturas de reacción, la conversión de etanol aumenta de manera exponencial, llegándose a alcanzar a 210 °C conversiones de etanol del 95 % (catalizador **0.5MT**), o entorno al 80 % (catalizador **1MT**). Como se discutirá posteriormente, estos resultados sugieren que la presencia de especies MoO_x favorece una mayor formación de productos de oxidación parcial (y un menor consumo de oxígeno), lo que permite alcanzar conversiones de etanol más altas a altas temperaturas de reacción. Sin embargo, el catalizador con cristales de MoO₃ favorece un aumento de la combustión a altas temperaturas (y un mayor consumo de oxígeno), lo que hace que el máximo de conversión de etanol sea menor.

Por último, analizando los resultados de conversión en función de la temperatura para los catalizadores en los que son soportados simultáneamente molibdeno y vanadio ([Figura 23C](#)), se puede concluir que todos ellos presentan perfiles muy similares independientemente de la carga o la proporción de los metales soportados. Cabe destacar que los valores de conversión obtenidos se encuentran en el mismo rango que los obtenidos para los catalizadores en los que únicamente se soportaba molibdeno.

A continuación, en la [Figura 24](#), se muestran los datos de rendimiento a acetaldehído para los distintos catalizadores testados.

Como puede observarse, los resultados obtenidos tanto para los catalizadores de vanadio soportado (**0.5VT** y **2VT**, [Figura 24A](#)) como para los resultados de molibdeno soportado (**0.5MT** y **1MT**, [Figura 24B](#)) muestran tendencias idénticas independientemente de la carga metálica del catalizador, obteniéndose un máximo de rendimiento (cerca de un 80 %) a unas conversiones de 60-70 % para los catalizadores de vanadio. Sin embargo, el rendimiento a acetaldehído sufre un severo descenso a partir de dichas conversiones, llegando a ser de un 20 % para conversiones completas de etanol. Por otro lado, en el caso de los catalizadores de molibdeno, la selectividad a acetaldehído aumenta con la conversión de etanol siguiendo una tendencia exponencial, presentando los mejores valores de rendimiento para conversiones mayores al 90 %. Este hecho sugiere que la temperatura posee un efecto claramente positivo tanto en la conversión como en

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

la selectividad para los catalizadores de molibdeno soportado sobre TiO_2 , siendo contraproducente para los catalizadores de vanadio.

Tendencias diferentes son las encontradas en los catalizadores en los que se soporta de manera simultánea molibdeno y vanadio sobre TiO_2 (Figura 24C), viendo cómo, mientras que los catalizadores con contenidos moderados de vanadio (**0.5V0.5MT** y **0.6V1.4MT**) presentan comportamientos similares entre ellos mismos y con los catalizadores de molibdeno soportado, el catalizador con mayor contenido de vanadio, **1V1MT**, sigue un patrón idéntico al de los catalizadores de vanadio soportado.

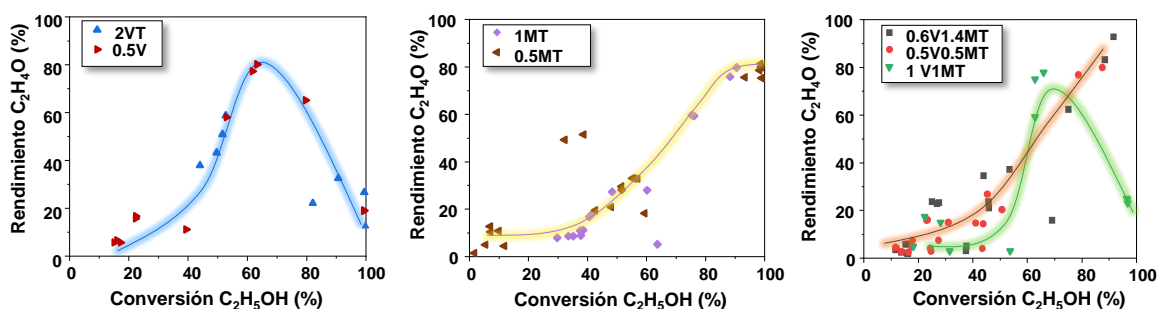


Figura 24. Variación del rendimiento a acetaldehído con la conversión de etanol para los catalizadores: a) **0.5VT** y **2VT**; b) **0.5MT** y **1MT**; y c) **0.5V0.5MT**, **1V1MT** y **0.6V1.4MT**.

De estos resultados vistos en la Figura 24 se puede concluir que los mejores rendimientos se obtienen para los catalizadores que contienen molibdeno en su superficie, en mayor o menor concentración. Adicionalmente, también se ha comprobado de la inclusión simultánea de molibdeno y vanadio da lugar a catalizadores que presentan buenas propiedades en la deshidrogenación oxidativa de etanol, siempre y cuando la concentración de vanadio se mantenga en valores bajos. De manera interesante, se puede observar que al incorporar molibdeno junto al vanadio en el catalizador se limita el efecto contraproducente de la temperatura en los catalizadores que solo presentan vanadio en la superficie (**0.5VT** vs **0.5V0.5MT**).

Por último, para comprobar la capacidad oxidativa de los catalizadores estudiados, en la Figura 25 se presentan los resultados de rendimiento a óxidos de carbono para todos los catalizadores probados en la deshidrogenación oxidativa de etanol. De esta forma, una mayor capacidad oxidativa de los catalizadores llevaría a reacciones de combustión completa y, consecuentemente, a la formación indeseada de CO_x .

En la Figura 25A se pueden ver los resultados para los catalizadores de vanadio soportado y, como era de esperar, la formación de CO y CO_2 en estos catalizadores en conversiones superiores al 80 %, conversión a partir de la cual la selectividad a acetaldehído sufre una fuerte caída, está altamente favorecida, provocado también en consecuencia al aumento de la temperatura de reacción.

Sin embargo, los valores obtenidos para los catalizadores de molibdeno soportado (Figura 25B) presentan una tendencia completamente opuesta, la formación de óxidos de carbono muestra una línea sin pendiente a lo largo del eje x, arrojando valores menores al 5 %. Estos números

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

están en consonancia con los altos valores de selectividad obtenidos con estos catalizadores, en especial a altos porcentajes de conversión de etanol.

Resultados mixtos se pueden ver en el caso de los catalizadores con molibdeno y vanadio sobre la superficie del TiO_2 . En la [Figura 25C](#) se muestra que, mientras que en el caso del catalizador con menor contenido de vanadio (**0.5V0.5MT**) la formación de óxidos de carbono se puede considerar mínima (< 5 % en todo el rango de conversión), tanto el catalizador **0.6V1.4MT**, en menor medida, como el **1V1MT**, en mayor medida, presentan un aumento considerable en la formación de óxidos de carbono a conversiones mayores al 80 %. Los máximos valores de formación de CO_x registrados para estos dos últimos catalizadores son: 20 % para **0.6V1.4MT** a 90 % de conversión, y hasta un 60 % a 95 % de conversión para **1V1MT**.

De este modo, se podría decir de en el caso de la incorporación simultánea de molibdeno y vanadio sobre TiO_2 existe un máximo de concentración de vanadio sobre la superficie del catalizador que minimiza la formación descontrolada de óxidos de carbono, y este máximo es el de 0.5mmol de V por gramo de catalizador.

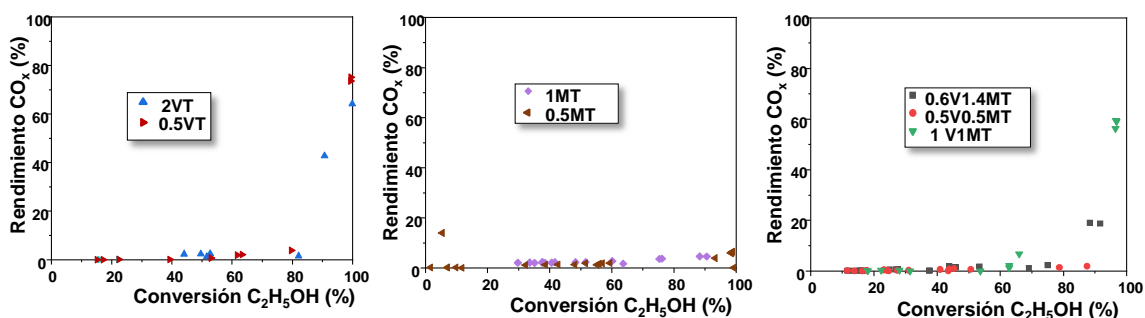


Figura 25. Variación del rendimiento a óxidos de carbono (CO_x) frente a la conversión de etanol para los catalizadores: a) 0.5VT y 2VT; b) 0.5MT y 1MT; y c) 0.5V0.5MT, 1V1MT y 0.6V1.4MT.

Para concluir, es importante mencionar que también se aprecian diferencias respecto a la formación selectiva de CO y CO_2 con los distintos catalizadores sintetizados. De esta manera, y aunque no se muestra en el manuscrito, los catalizadores de molibdeno soportado sobre TiO_2 (**0.5MT** y **1MT**) producen de manera similar CO y CO_2 , siendo ligeramente favorecida la formación de este último. Sin embargo, los catalizadores de Mo-V (**0.5V0.5MT**, **0.6V1.4MT** y **1V1MT**) y, de manera aún más clara, los catalizadores de vanadio (**0.5VT** y **2VT**) son significativamente más selectivos a la formación de CO , lo que indica que estos catalizadores producen la combustión directa del reactivo frente a la de los productos.

5. CONCLUSIONES.

Teniendo en cuenta los objetivos propuestos en esta memoria se puede concluir que se han cumplido los siguientes objetivos:

- Se han sintetizado y caracterizado correctamente los catalizadores de vanadio y/o molibdeno soportado sobre TiO₂, necesarios para llevar a cabo el estudio de reactividad para la valorización de etanol.
- De acuerdo con los resultados de caracterización, se han obtenido catalizadores en donde el molibdeno y/o vanadio se ha dispersado sobre la superficie del soporte, evitándose la formación de cristales de V₂O₅ y/o MoO₃. En esos casos, tanto el molibdeno como el vanadio se encuentran formando especies poliméricas en íntimo contacto con el soporte.

Respecto al estudio de la actividad de dichos catalizadores para un proceso de valorización de etanol (la oxidación parcial de etanol en fase heterogénea), se concluye lo siguiente:

- Los catalizadores de óxidos de V y Mo son activos para la oxidación parcial de etanol, lo que favorece su valorización.
- Aquellos catalizadores con vanadio alcanzan altos valores de rendimiento a acetaldehído a 180 °C. Sin embargo, a conversiones de etanol superiores al 70% se hace difícil el control de temperatura (por la aparición del proceso de combustión), lo que se traduce en una caída brusca del rendimiento de acetaldehído acompañado de un aumento de la formación de óxidos de carbono (CO_x).
- No se aprecian diferencias significativas de actividad entre catalizadores que solo muestran la presencia de especies VO_x poliméricas con aquellos en los que el vanadio está presente en forma de V₂O₅. Esto sugiere que la presencia de pares V-O-Ti en las especies poliméricas son también muy activos.
- Los catalizadores con molibdeno presentan resultados catalíticos más interesantes que los observados en los catalizadores con vanadio, alcanzándose rendimientos a acetaldehído altos a 220 °C. Sin embargo, en estos casos, el rendimiento a acetaldehído se mantiene a valores de conversión de etanol de 80% sin un aumento importante de la formación de CO_x.
- Al contrario que con los catalizadores de V, la presencia de especies poliméricas MoO_x favorece la obtención de catalizadores más activos y selectivos que aquellos en los que se observa la presencia de cristales de MoO₃.
- La incorporación de molibdeno sobre catalizadores de vanadio limita la formación de descontrolada de CO_x, siempre que la concentración de vanadio en el catalizador sea inferior a 0.5 mmol_V·g_{cat}⁻¹.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Ghosh and M. Prelas, *Energy Resources and Systems*, vol. I, Springer, 2009.
- [2] G. Hubert, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Rev.*, no. 106, pp. 4044-4098, 2006.
- [3] BP, "Energy Outlook," 2001.
- [4] T. Derry and T. Williams, *A Short History of Technology: From the Earliest Times to A.D. 1900*, Dover Publications, 1993.
- [5] B. Ronalds, *Int. J. Eng. Technol.*, no. 89(1-2), pp. 73-91, 2019.
- [6] M. Mifsud Grau, M. J. Climent Olmedo and S. Iborra Chornet, *Química sostenible. Empleo de catalizadores heterogéneos para la obtención de productos de alto valor añadido : fármacos, aromas y surfactantes*, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [7] [Online]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Refiner%C3%ADa_de_petr%C3%B3leo#/media/Archivo:Crude_Oil_Distillation-es.svg.
- [8] A. Corma, E. Corresa, Y. Mathieu, L. Savanaud, S. Al-Bogami, M. Al-Ghrami and A. Bourane, *Catal. Sci. Technol.*, no. 7, pp. 12-46, 2017.
- [9] J. Beltramini and D. Trimm, *Appl. Catal.*, no. 31(1), pp. 113-118, 1987.
- [10] H. Blaser, *Catal. Today*, no. 60, pp. 161-165, 2000.
- [11] A. Martínez, C. López, F. Márquez and I. Díaz, *J. Catal.*, no. 220(2), pp. 486-499, 2003.
- [12] R. Sheldon and J. Dakka, *Catal. Today*, no. 19, pp. 215-245, 1994.
- [13] W. Holderich, *Catal. Today*, no. 62, pp. 115-130, 2000.
- [14] J. Clark, *Acc. Chem. Re.*, Vols. 791-797, no. 35, 2002.
- [15] C. Lucarelli and A. Vaccari, no. 13, p. 1941, 2011.
- [16] M. Riba, *Demà: guía de desenvolupament sostenible*, Intermón Oxfam Editorial, 2003.
- [17] S. Solomon, D. Qin, M. Mann Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller, "Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*," Cambridge University Press, Cambridge y New York, 2007.
- [18] J. Blue, "What is the Natural Greenhouse Effect," *National Geographic*.
- [19] R. A. Rohde. [Online]. Available: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7892821>.
- [20] B. d. Marco, *Saudi Pharm. J.*, no. 27, pp. 1-8, 2019.
- [21] P. Anastas and J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, New York: Oxford University Press, 1998.
- [22] J. Védrine, "Fundamentals of heterogeneous Catalysis," in *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Amsterdam, Elsevier, 2018.
- [23] B. Török and T. Dransfield, "Green Chemistry: Historical Perspectives and Basic Concepts," in *Green Chemistry*, Elsevier, 2018, p. 3.
- [24] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl and T. Turek, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysis," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [25] F. Cavani and F. Trifirò, *Catal. Today*, no. 34, p. 269, 1997.

- [26] [Online]. Available: <https://www.freedoniagroup.com/industry-study/world-catalysts-3217.htm>.
- [27] A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. rev.*, no. 107, pp. 2411-2502, 2007.
- [28] P. Gallezot, *ChameSusChem*, no. 1, pp. 734-737, 2008.
- [29] J. Zakzeski, P. Bruijninx, A. Jongerius and B. Weckhuysen, *Chem. Rev.*, no. 110, pp. 3553-3599, 2010.
- [30] J. Bozell and G. Petersen, *Green Chem.*, no. 12, pp. 539-554, 2010.
- [31] C. Angelici, B. Weckhuysen and P. Bruijninx, *ChemSusChem*, no. 6, pp. 1595-1614, 2013.
- [32] T. Ghosh and M. Prelas, *Energy Resources and Systems*, vol. II, Springer, 2011.
- [33] T. Takei, N. Iguchi and M. Haruta, *Catal. Surv. Asia.*, no. 15, pp. 80-88, 2011.
- [34] L. Nadjji, A. Masso, D. Delgado, R. Issadi, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellon and J. Nieto, *RSC Adv.*, no. 8, p. 13344, 2018.
- [35] P. Cicmanec, Y. Ganjkanlou, J. Kotera, J. M. Hidalgo, Z. Tisler and R. Bulánek, *Appl. Catal. A*, no. 564, pp. 208-217, 2018.
- [36] J. Gallo, J. Bueno and U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.*, no. 25, p. 2229, 2014.
- [37] D. Yun, Y. Wang and J. E. Herrera, *ACS Catal.*, no. 8, pp. 4681-4693, 2018.
- [38] J. Ob-eye, P. Praserttham and B. Jongsomjit, *Catalysts*, no. 9, p. 66, 2019.
- [39] C. Autthanit, P. Praserttham and B. Jongsomjit, *J. Environm. Chem. Eng.*, no. 6, pp. 6516-6529, 2018.
- [40] [Online]. Available: <https://www.lookchem.com/Chempedia/Chemical-Technology/Organic-Chemical-Technology/7521.html>.
- [41] V. V. Dutova, G. V. Mamontova, V. I. Soboleva and O. V. Vodyankina, *Catal. Today*, no. 278, pp. 164-173, 2016.
- [42] Y. Gucbilmez, T. Dogu and S. Balci, *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 45, pp. 3496-3502, 2006.
- [43] R. Jira, *Angew. Chem. Int. Ed.*, no. 48, p. 9034, 2009.
- [44] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt and K. Golka, "Acetaldehyde," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. I, Weinheim, WILEY-VCH Publishers, 2012.
- [45] C. Elschenbroich, *Organometallics*, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [46] K. A. Savin, *Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry*, Academic Press, 2015.
- [47] J. Keith, R. J. Nielsen, J. Oxgaard and W. A. Goddard, *J. A. Chem. Soc.*, no. 129, pp. 12342-12343, 2007.
- [48] I. Boldog, P. Cicmanec, Y. Ganjkanlou and R. Bulánek, *Catal. Today*, no. 304, pp. 64-71, 2018.
- [49] T. V. Andrushkevich, V. V. Kaichev, Y. A. Chesalov, A. A. Saraev and V. I. Buktiyarov, *Catal. Today*, no. 279, pp. 95-106, 2017.
- [50] B. Kilos, A. T. Bell and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. C*, no. 113, p. 2830, 2009.
- [51] J. Nieto, P. Botella, M. I. Vázquez and A. Dejoz, *Chem. Commun.*, no. 17, p. 1906, 2002.
- [52] D. Melzer, G. Mestl, K. Wanninger, Y. Zhu, N. D. Browning, M. Sánchez-Sánchez and J. A. Lercher, *Nat. Commun.*, no. 10, p. 4012, 2019.
- [53] A. A. Ayandiran, I. A. Bakare, H. Binous, S. Al-Ghamdi, S. A. Razzak and M. M. Hossain, *Catal. Sci. Technol.*, no. 6, pp. 5154-5167, 2016.
- [54] M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, *Chem. Commun*, pp. 1292-1293, 2002.
- [55] N. T. H. Thuy, Y. Kikuchi, H. Sugiyama, M. Noda and M. Hirao, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, no. 30, p. 675, 2011.
- [56] P. Cicmanec, K. Raabová, J. M. Hidalgo, D. Kubicka and B. Bulánek, *Reac. Kinet. Mech. cat*, no. 121, pp. 353-369,

2017.

- [57] B.M.Weckhuysen and D.E.Keller, *Catal.Today*, no. 78, pp. 25-46, 2003.
- [58] Y.Xu, J.Lu, M.Zhong and J.Wang, *J.Nat.Gas Chem*, no. 18, pp. 88-93, 2016.
- [59] E.T.C.Vogt, A. Dillen, J.W.Geus and F.J.J.G.Janssen, *Catal. Today*, no. 2, pp. 569-579, 1988.
- [60] D.Yun, *Mechanism of ethanol partial oxidation over titania supported vanadia catalysts: geometric and electronic structure consequences on reaction kinetics*, Electronic Thesis and Dissertation Repository, 2016.
- [61] J. Nieto, G.Kremenec and J. Fierro, *Appl. Catal.*, no. 61, pp. 235-251, 1990.
- [62] J. Nieto and B.Solsona, "Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions," in *Metal Oxides in heterogeneous Catalysis*, J. Viedrine, Ed., Elsevier, pp. 211-286.
- [63] D.A.Skoog, F.J.N.Holler and A.D.A.Tomothy, *Principios de análisis instrumental*, McGraw-Hill Interamericana de España, 2001.
- [64] [Online]. Available: <https://www.directindustry.es/prod/malvern-panalytical/product-14669-1949522.html>.
- [65] S.Brunauer, P.H.Emmett and E.teller, *J.Am.Chem.Soc*, no. 60(2), pp. 309-319, 1938.
- [66] M.Thomes, K.Kaneko, A.V.Neimark, J.P.Olivier, .Rodríguez-Reinoso, J.Rouquerol and K.S.W.Sing, *Pure Appl. Chem*, no. 87(9-10), pp. 1051-1069, 2015.
- [67] [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/Stokes-lines>.
- [68] G.H.Du, Q.Chen.R.C.Che, Z.Y.Yuan and L.M.Peng, *Appl.Phys.Lett*, no. 79, p. 3702, 2001.
- [69] [Online]. Available: <https://irp.webs.upv.es/es/microscopio-electronico-de-barrido/>.
- [70] S.Phromma, T.Wutikhun, P.Kasamechounchong, T.Eksangsri and C.Sapcharoenkun, *Appl.Sci*, no. 10(3), p. 993, 2020.
- [71] J.P.Jegal, H.K.Kim, j.S.Kim and K.B.Kim, *J. Electroceramics*, no. 31, pp. 218-223, 2013.
- [72] S. Chakraborty, S.C.Nayak and G.Deo, *Catal. Today*, no. 254, pp. 62-71, 2015.
- [73] M.D.Soriano, J. Nieto, F.Ivars, P.Concepción and E.Rodríguez-Castellón, *Catal. Today*, no. 192, pp. 28-35, 2012.
- [74] C.Zhang, Q.Yang, C.Kounghia, F.Ye, S.Wen and S.Kasap, *Thin Solid Films*, no. 620, pp. 64-69, 2016.
- [75] D.Dieterle, G.Weinberg and G.Mestl, *Phys.Chem Chem.Phys.*, no. 4, pp. 812-821, 2002.
- [76] T.Blasco, A.Galli, J. Nieto and F.Trifiro, *J. Catal*, no. 169, pp. 203-211, 1997.
- [77] B.Bolsona, A.Dejoz, M.I.Vázquez, F.Márquez and J. Nieto, *Appl. Catal. A*, no. 208, pp. 99-110, 2001.
- [78] M.L.Peña, A.Dejoz, V.Fornés, F.Rey, M.I.Vázquez and J. Nieto, *Appl. Catal. A*, no. 209, pp. 155-164, 2001.

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.



PRESUPUESTO

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO_2 para la valorización de etanol.

1. Introducción.

En este apartado se va a tratar de hacer un análisis técnico-económico para estimar el coste de los diferentes materiales e instrumentación empleados en el TFM.

El presupuesto se ha dividido en tres partes, la primera parte contiene el coste que supone la síntesis de los diferentes catalizadores preparados, la segunda parte contiene el propio estudio de la actividad catalítica de los catalizadores para la valoración de etanol. En estos apartados se considerará el coste de los materiales, reactivos utilizados e instrumentación. En la tercera parte se incluirá el coste de los análisis realizados para la caracterización de los catalizadores.

Es importante mencionar que a la hora de estimar el importe del uso de los equipos se ha introducido el concepto de amortización, es decir, no se ha consumido agotado el equipo, sino que se ha consumido ciertas horas y según su uso se calcula el coste económico de usarlo ciertas horas. Para ello se hace uso de la siguiente ecuación:

$$\text{Amortización} = \frac{1.5 \cdot \text{Coste equipo}}{\text{Vida útil equipo}} \cdot \text{Periodo trabajo} \cdot \text{Porcentaje utilización}$$

Considerando que el porcentaje de utilización es del 100% en la mayoría de casos cuando se está usando y renombrando los términos, obtenemos los precios por unidad de tiempo y rendimientos de los diferentes equipos.

$$\text{Importe (€)} = \text{Precio} \left(\frac{\text{€}}{\text{h}} \right) \cdot \text{Periodo trabajo (h)}$$

De esta manera, conociendo aproximadamente el coste del equipo se puede hacer una estimación del coste por hora (o día) que supone usarlo. Es importante mencionar que se ha considerado una vida útil de 10 años para la mayoría de los equipos.

2. Cuadro de costes descompuestos

Tabla 1. Costes descompuestos de la Síntesis de catalizadores de óxidos de Mo y V sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

Unidad	Descripción	Precio (€/ud.)	Rendimiento (ud.)	Importe (€)
01	Síntesis de catalizadores de óxidos de Mo y V sobre TiO ₂ para la valorización de etanol.			
Materiales				
ud	Imán agitador	3.64	1	3.64
ud	Espátula cuchara plana	5.36	1	5.36
ud	Varilla recoge imanes	7.44	1	7.44
ud	Contenedor muestra	0.10	22	2.20
ud	Matraz esférico 250mL	9.80	2	19.60
ud	Clip POM junta cónica	0.56	1	0.56
Instrumentación y equipos				
h	Balanza analítica	0.04	5.5	0.22
día	Estufa desecación	0.01	11	1.10
día	Horno de calcinación	0.68	11	7.48
h	Rotavapor	0.09	11	0.99
h	Circulador F250	0.05	11	0.55
h	Agitador con calefactor	0.02	16.5	0.33
h	Vitrina extracción	0.04	16.5	0.66
h	Mortero ágata	0.04	20	0.80
h	Tamices	0.01	20	0.20
h	Tróquel	0.02	20	0.40
Reactivos				
g	VO(acac) ₂ (250g)	1.72	3	5.16
g	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (250g)	3.23	5	16.15
g	TiO ₂ P-25 (500g)	0.46	35	16.10
g	VOSO ₄ (500g)	1.34	2	2.68
Coste				91.62

Como se puede ver en la [Tabla 1](#), la mayor parte del coste de la síntesis se debe a los reactivos utilizados, estos son realmente los únicos que se agotan. A pesar de que el coste de todos los equipos e instrumentos, al ser de uso común y con una vida útil larga la amortización se reparte durante mucho tiempo y personas, lo que resulta en un importe bajo relacionado con el uso que se le ha dado. De igual manera sucede en realidad con el coste del estudio de la actividad catalítica mostrado en la [Tabla 2](#).

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

Tabla 2. Costes descompuestos del *Estudio de la actividad catalítica de óxidos de Mo y V soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.*

Unidad	Descripción	Precio (€/ud.)	Cantidad (ud.)	Importe (€)
02	Estudio de la actividad catalítica de óxidos de Mo y V soportados sobre TiO ₂ para la valorización de etanol.			
Materiales				
ud	Probeta 10mL	7.00	1	7.00
g	SiC (1kg)	0.17	2	0.35
ud	Cinta PTFE	1.79	1	1.79
ud	Cronómetro digital	7.96	1	7.96
Instrumentación y equipos				
h	Balanza analítica	0.04	2	0.08
día	Cromatógrafo de gases	1.14	8	9.12
día	Equipo de reacción	0.51	8	4.08
Reactivos				
L	C ₂ H ₅ OH	88.28	0.2	17.66
			Coste	48.04

Por último, en la [Tabla 3](#), se muestra el coste de la caracterización de los catalizadores sintetizados. Este bloque es sin duda el de mayor peso en el coste del proyecto. Se entiende que este precio es tan elevado porque incluye, a parte del uso y el desgaste de los equipos utilizados, la mano obra del personal cualificado para la realización del ensayo.

Tabla 3. Costes descompuestos de la *Caracterización físico-química de catalizadores de óxidos de Mo y V sobre TiO₂.*

Unidad	Descripción	Precio (€/ud.)	Rendimiento (ud.)	Importe (€)
03	Caracterización físico-química de catalizadores de óxidos de Mo y V sobre TiO ₂ .			
Análisis				
ud	Difractometría de rayos X	43.91	13	570.83
ud	Espectroscopía de Raman	70.18	11	771.98
ud	Espectroscopía de dispersión de rayos X - SEM	73.18	2	146.36
ud	Área superficial (ABET)	23.07	13	299.91
ud	Reducción a temperatura programada	40	5	200.00
			Coste	1989.08

Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO₂ para la valorización de etanol.

3. Coste final del proyecto.

Referencia	Descripción	Total (€)
01	Síntesis de catalizadores de óxidos de Mo y V sobre TiO ₂ para la valorización de etanol.	91.62
02	Estudio de la actividad catalítica de óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre TiO ₂ para la valorización de etanol.	48.08
03	Caracterización físico-química de catalizadores de óxidos de Mo y V sobre TiO ₂ .	1989.08
	PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN DEL PROYECTO	2128.78

Presupuesto de ejecución del proyecto: 2128.78€

IVA: 447.04€

Presupuesto total: 2575.82€

4. Fuentes consultadas.

A la hora de estimar los costes de los materiales y reactivos se han consultado proveedores de productos químicos como [Sigma-Aldrich](#) o [PanReac](#).

Para los materiales y equipos se han consultado tiendas de material de laboratorio como [LABOLAN](#) y [Labotienda](#).

Por último, los precios de los análisis realizados se han extraído de las tarifas de análisis que oferta el CSIC.