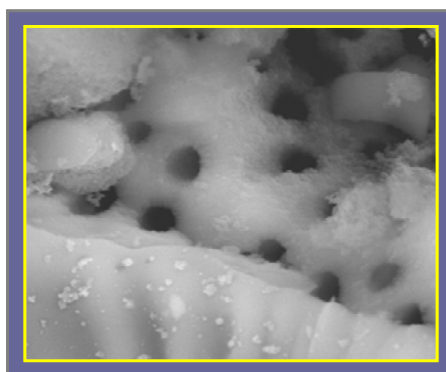




UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
Y LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE SÓLIDOS CON Mo, Bi-Mo o Pd,
EN DISTINTAS REACCIONES DE OXIDACIÓN (DO, OS y CCM)



Raquel Mateos Blanco

Salamanca, 2008



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
Y LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE SÓLIDOS CON Mo, Bi-Mo o Pd,
EN DISTINTAS REACCIONES DE OXIDACIÓN (DO, OS y CCM)

Memoria presentada por la
Licenciada en Ciencias Químicas
Raquel Mateos Blanco para optar al
Grado de Doctora en Ciencias
Químicas.

Salamanca, 14 de Mayo de 2008

Raquel Mateos Blanco



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

SILVIA GONZÁLEZ CARRAZÁN Y CRISTINA MARTÍN RODRÍGUEZ,
profesoras Titulares del Departamento de Química Inorgánica de la
Universidad de Salamanca, autorizan la presentación de la Memoria Titulada
"RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y LA
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE SÓLIDOS CON Mo, Bi-Mo o Pd, EN
DISTINTAS REACCIONES DE OXIDACIÓN (DO, OS y CCM)", realizada bajo
su dirección por la Licenciada en Ciencias Químicas D^o RAQUEL MATEOS
BLANCO.

En Salamanca, a 14 de mayo de 2008

Silvia R. González Carrazán

Cristina Martín Rodríguez

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las directoras de este trabajo, Dras. Silvia González Carrazán y Cristina Martín Rodríguez, por haberme ofrecido la posibilidad de iniciarme en la investigación científica, por poner a mi disposición toda su experiencia y por su constante apoyo en este camino. Gracias profesional y personalmente.

Agradecer especialmente al Prof. Dr. Vicente Rives Arnau por brindarme la posibilidad de prolongar mi estancia en el Departamento, a través de un contrato que posibilitó en gran medida que pudiera realizar este trabajo, y por estar siempre disponible para ayudarme a resolver todas mis dudas.

Al Prof. Patricio Ruíz Barrientos por la gran ayuda prestada y por su buen criterio en todas sus observaciones.

A la Prof^a. Margarita Del Arco, por sus consejos y porque ella es el ejemplo de que invertir tan sólo unos minutos de tiempo en enseñar a otra persona puede dar buenos frutos, gracias por enseñarme a manejar el Origin.

A D. Agustín Montero, por su ayuda en la obtención de los resultados de TPR, y porque siempre tiene una palabra adecuada para cada momento.

A Michel Genet y Pierre Eloy de la Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés, Universidad Católica de Louvain-la-Neuve, Bélgica, por la obtención de los datos XPS.

Al Director del Departamento de Espectroscopía Vibracional y Procesos Multifotónicos, CSIC, Dr. José García Ramos por el registro de algunos de los espectros Raman.

A "los Santis", Santi De-Bernardi y Santi Blanco, por su apoyo, amistad, y la ayuda en la relación del trabajo.

A todos los compañeros del Departamento, "la familia de inorgánicos", que han contribuido de alguna forma a hacer tan agradable mi estancia en el mismo, así como a todos aquellos que me dispensaron tan grata acogida en la Unité de

Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés, en especial a Cecilia Mateos y Miguel Soria, por su amistad y, por la ayuda prestada.

A mis amigos, que siempre han estado a mi lado prestándome su apoyo.

A mi familia y a Jalil por ser los pilares en los que se apoya mi vida.

A la ayuda financiera obtenida por el programa CONCORDE de la Unión Europea.



A mi familia, a todos y cada uno de ellos, por las grandes y pequeñas cosas que siempre han estado dispuestos a ofrecerme, sin ellos no hubiese sido posible llegar hasta aquí y a **Jalil** por haber querido formar parte de ella, por ser como es y porque el estar a su lado me invita a querer superarme cada día.

ÍNDICE

I. Introducción General y Objetivos	1
OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO	16
II. Materiales y Métodos Experimentales	19
II.1. MATERIALES	19
II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES	21
II.2.1. Análisis químico elemental	21
II.2.2. Análisis. Térmicos: TG y DTA	21
II.2.3. Difracción de rayos-X	22
II.2.4. Espectroscopia Láser Raman (LR)	23
II.2.5. Estudio textural	24
II.2.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	26
II.2.7. Reducción a temperatura programada (TPR)	27
II.2.8. Espectroscopia infrarroja (FTIR)	27
II.2.9. Espectroscopia de electrones de rayos X (XPS)	29
II.2.10. Quimisorción de monóxido de carbono	30
II.2.11. Tratamiento datos DOP y OS de Propeno	31
III. Influencia de las propiedades físico-químicas de los Cat. MoO_x/γ-Al₂O₃ y MoO_x/TiO₂, obtenidos mediante sol-gel e impregnación, en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano.	
III.1. INTRODUCCIÓN	35

III.2. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS CAT. $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ EN LA DOP	43
III.2.1. Preparación de los catalizadores	43
III.2.2. Procedimiento experimental de la catálisis	46
III.2.3. Resultados	47
<i>III.2.3.1. Caracterización físico-química</i>	<i>47</i>
<i>III.2.3.1.1. Composición másica de los catalizadores</i>	<i>47</i>
<i>III.2.3.1.2. Análisis térmicos</i>	<i>48</i>
<i>III.2.3.1.3. Propiedades estructurales y texturales</i>	<i>53</i>
<i>III.2.3.1.4. Reducibilidad de los sólidos</i>	<i>62</i>
<i>III.2.3.1.5. Propiedades superficiales ácido-base y red-ox</i>	<i>65</i>
<i>III.2.3.1.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X</i>	<i>70</i>
<i>III.2.3.2. Actividad catalítica en la reacción DOP</i>	<i>71</i>
III.2.4. Discusión	72
III.2.5. Conclusiones	74
III.3. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS CAT. $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ EN LA DOP	75
III.3.1. Preparación de los catalizadores	75
III.3.2. Procedimiento experimental de la catálisis	77
III.3.3. Resultados	77

<i>III.3.3.1. Caracterización físico-química</i>	77
<i>III.3.3.1.1. Composición másica de los catalizadores</i>	77
<i>III.3.3.1.2. Análisis térmicos</i>	77
<i>III.3.3.1.3. Propiedades estructurales y texturales</i>	81
<i>III.3.3.1.4. Reducibilidad de los sólidos</i>	95
<i>III.3.3.1.5. Propiedades superficiales ácido-base y red-ox</i>	98
<i>III.2.3.1.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X</i>	101
<i>III.3.3.2. Actividad catalítica en la reacción DOP</i>	102
III.3.4. Discusión	109
III.3.5. Conclusiones	111
IV. Influencia de la Estructura de la Fase Activa Bi-Mo-O en la Oxidación Selectiva de Propeno a Acroleína.	
IV.1. INTRODUCCIÓN	113
IV.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	120
IV.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA CATÁLISIS	122
IV.4. RESULTADOS	123
IV.4.1. Caracterización físico-química	123
<i>IV.4.1.1. Composición másica de los sólidos</i>	123
<i>IV.4.1.2. Propiedades estructurales y texturales</i>	124
<i>IV.4.1.3. Reducibilidad de los sólidos</i>	131

<i>IV.4.1.4. Propiedades superficiales ácido-base y red-ox</i>	134
IV.4.2. Actividad Cat. en la OS de propeno a acroleína	140
IV.5. DISCUSIÓN	145
IV.6. CONCLUSIONES	147
V. Actividad de los Catalizadores Pd/MO_x y Pd/ZrO_x-MO_x (M= Al, Ti) en la Combustión Catalítica de Metano.	
V.1. INTRODUCCIÓN	149
V.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	156
V.2.1. Catalizadores Pd/MO_x (M= Al, Ti)	156
V.2.2. Catalizadores Pd/ZrO_x-MO_x (M= Al, Ti)	159
V.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA CATÁLISIS	160
V.4. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO DE REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/MO_x (M= Al, Ti) EN LA CCM	161
V.4.1. Resultados	162
<i>V.4.1.1. Caracterización físico-química</i>	162
<i>V.4.1.1.1. Sólidos PdAl-I_s.p. y PdAl-I</i>	162
<i>V.4.1.1.2. Sólidos PdTi-I_s.p. y PdTi-I</i>	163
<i>V.4.1.2. Actividad catalítica en la CCM</i>	165
V.4.2. Discusión	167
V.4.3. Conclusiones	169

V.5. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/MO_x (M= Al, Ti) EN LA CCM	169
V.5.1. Resultados	170
<i>V.5.1.1. Caracterización físico-química</i>	<i>170</i>
<i>V.5.1.1.1. Sólidos Pd/γ-Al₂O₃</i>	<i>170</i>
<i>V.5.1.1.2. Sólidos Pd/TiO₂</i>	<i>173</i>
<i>V.5.1.2. Actividad catalítica en la CCM</i>	<i>177</i>
V.5.2. Discusión: influencia del método de preparación en la actividad catalítica en la CCM	179
V.5.3. Conclusiones	180
V.6. INFLUENCIA QUE EJERCE EL INJERTO DE Zr A LOS SOPORTES γ-Al₂O₃ y TiO₂, CAT. Pd/ZrO_x-MO_x (M=Ti, Al) EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA CCM, E INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE CO₂ EN LA ALIMENTACIÓN	181
V.6.1. Resultados	181
<i>V.6.1.1. Caracterización físico-química</i>	<i>181</i>
<i>V.6.1.1.1. Sólidos PdAl-I y PdZrAl-I</i>	<i>181</i>
<i>V.6.1.1.2. Sólidos PdTi-I y PdZrTi-I</i>	<i>184</i>
<i>V.6.1.2. Actividad catalítica en la CCM</i>	<i>187</i>
<i>V.6.1.2.1. Catalizadores PdAl-I y PdZrAl-I</i>	<i>187</i>
<i>V.6.1.2.2. Catalizadores PdTi-I y PdZrTi-I</i>	<i>188</i>

V.6.2. Discusión	189
V.6.3. Conclusiones	192
VI. Conclusiones Generales	196



Capítulo I

“Introducción general y objetivos”

Los catalizadores empleados en la catálisis heterogénea generalmente son *sólidos multifase* cuya actividad catalítica depende, según numerosos estudios de investigación, de su estructura, morfología, naturaleza de la fase activa y de las propiedades texturales, ácido-base y red-ox. En el caso particular de los catalizadores constituidos por metales u óxidos metálicos soportados, se ha observado una mayor dependencia de la actividad catalítica con las propiedades red-ox y ácido-base superficiales, así como, de la naturaleza de las especies de oxígeno superficiales; siendo todas ellas, a su vez, dependientes de la naturaleza del soporte, del contenido del metal de transición (fase activa) presente en el sólido y de su dispersión.

Dada la importancia de conferir unas características u otras al catalizador, puesto que, como se ha indicado anteriormente, de ellas dependen los resultados catalíticos, parece crucial la elección de un método de síntesis adecuado, puesto que será el responsable de las propiedades que presente el catalizador. Dentro de los métodos más utilizados para preparar catalizadores sólidos de metales u óxidos soportados se encuentran: *la precipitación o coprecipitación y la impregnación*. El primero es un método de síntesis en el que una o varias sales solubles, que contienen el metal o los metales de interés, son neutralizadas mediante la adición de una base (por lo general el amoníaco) para formar un precipitado o coprecipitado de los correspondientes geles óxidos metálicos ^[1], mientras que en la impregnación, el soporte (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 ,

¹ O.V. Krylob; "Catalysis by Nonmetals", Academic Press, New York, 1970

ZrO₂ y MgO, entre otros) se pone en contacto con una solución que contiene el metal que se quiere depositar sobre el mismo ^[2-4]. En las dos últimas décadas, se ha comenzado a probar otros métodos no convencionales para la preparación de catalizadores, uno de ellos es el *método sol-gel* que proporciona una nueva vía de preparación de catalizadores de tipo óxido metálico. En un principio, el empleo de este método controlado se llevó a cabo antes de que fueran entendidos los principios químicos subyacentes al mismo, dado que presenta numerosas ventajas potenciales entre las que se incluyen: alta pureza, homogeneidad y una distribución de tamaño de poro bien definida, además de la capacidad para formar materiales de gran superficie específica a bajas temperaturas. En los últimos años, el mayor conocimiento de estos principios ha incrementado el interés por este método, puesto que permite un ajuste más fino de las características del catalizador obtenido. Por este motivo, conviene detenerse en este punto, con objeto de detallar las bases químicas del método sol-gel ^[5-7].

El *sol* es una suspensión coloidal en un líquido de partículas sólidas de tamaño entre 1 y 100 nm; se puede obtener por hidrólisis o condensación parcial de una sal inorgánica o un alcóxido metálico. La condensación de las partículas del sol en una red tridimensional origina el *gel* que es un material difásico (un disolvente encapsulado en un sólido), provocando un aumento rápido en la viscosidad. El tiempo necesario para el cambio en la viscosidad es el tiempo de gelación. Los materiales formados tras este periodo se denominan *acuasol* (o *acuagel*) cuando el agua se utiliza como disolvente y *alcosol* (o *alcogel*) cuando se utiliza alcohol como disolvente.

² W. Zou, R.D. González; *Catal. Lett.* 12 (1992) 73

³ A.L. Bonivardi, M.A. Baltanas; *J. Catal.* 125 (1990) 243

⁴ M. Viniegra, R. Gómez, R.D. González; *J. Catal.* 111 (1988) 429

⁵ J. Livage, M. Henry, C. Sánchez; *Prog. Solid St. Chem.* 18 (1988) 259

⁶ C. Sánchez, J. Livage; *New J. Chem.* 14 (1990) 513

⁷ C.J. Brinker, G.H. Scherer; "*Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*", Academic Press, London, 1990

La **Fig.I.1** muestra las cuatro etapas principales del método sol-gel: formación y envejecimiento del gel, eliminación del disolvente y tratamiento térmico.

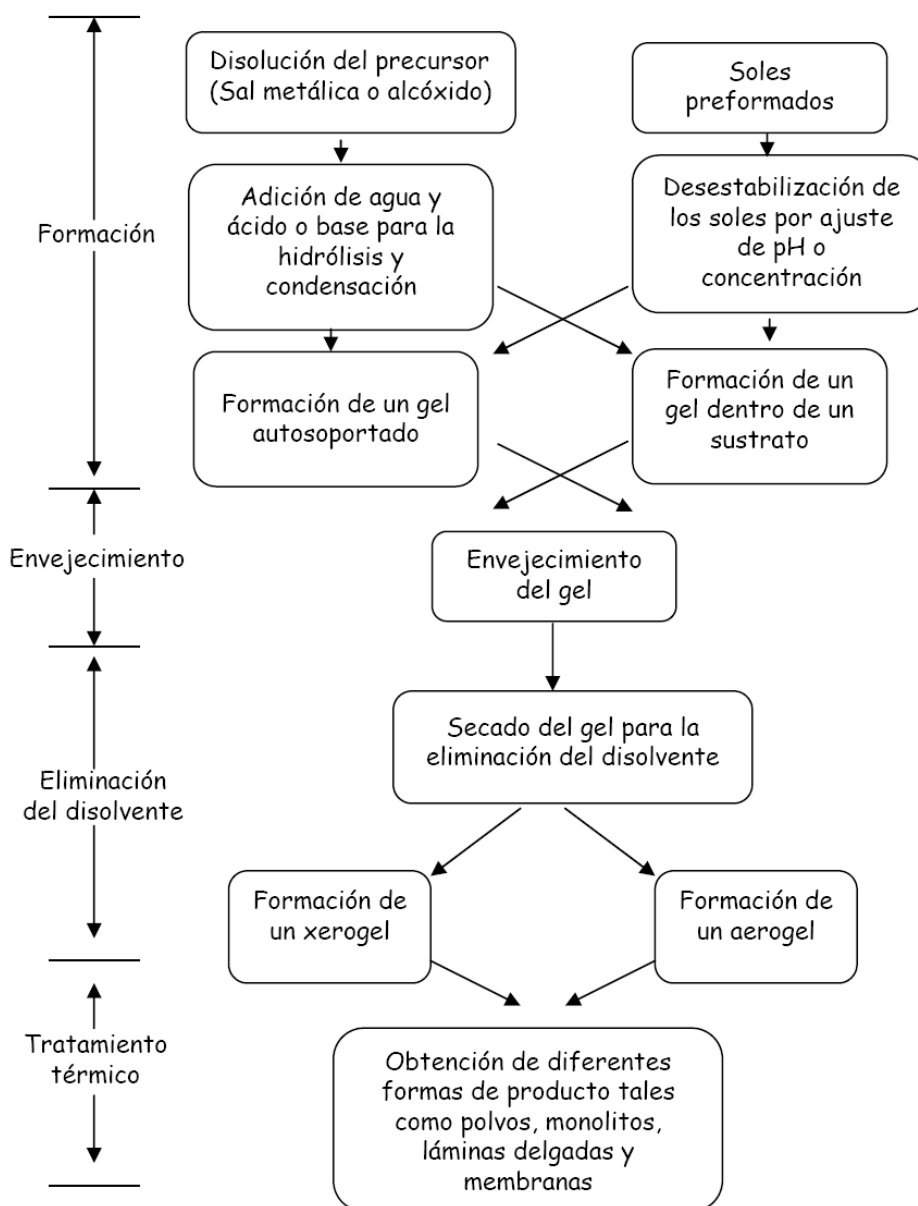
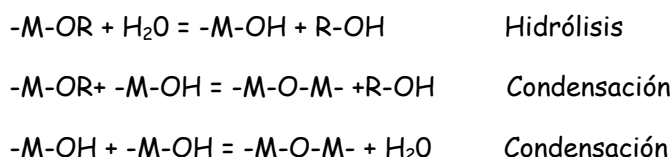


Fig. I.1 Esquema del proceso sol-gel

Formación

Dentro de los precursores o materiales de partida que pueden utilizarse en el método sol-gel tenemos los alcóxidos metálicos, sales inorgánicas y suspensiones coloidales estables de soles preformados. Debido a que los alcóxidos son los más utilizados, puesto que se puede disponer comercialmente de los mismos en alta pureza, y a que su química en disolución está bien documentada, se limita la discusión a esta clase de precursor.

Las preparaciones sol-gel, que tienen como precursores alcóxidos metálicos $M(OR)_x$, habitualmente son realizadas utilizando como disolvente un alcohol con una pequeña cantidad de agua como co-reactante. Mediante la hidrólisis de los precursores, seguida de la condensación de las especies parcialmente hidrolizadas, se forma una red tridimensional macromolecular para formar acoplamientos $-M-O-M-$. En el caso de la preparación de un único óxido, las dos reacciones mencionadas anteriormente pueden describirse de la siguiente forma:



donde X= H o R (grupo alquilo).

Debido a que la hidrólisis y la condensación son reacciones de desplazamiento nucleofílico, la reactividad de los alcóxidos metálicos en estas reacciones dependerá de la carga positiva parcial del átomo metálico y de su número de coordinación ^[8]. En general, cuanto más largo y pesado es el grupo alcóxido unido al metal, menos reactivo será en la hidrólisis y en la condensación ^[9].

Cualquier parámetro que afecte a una o a ambas reacciones influirá en las propiedades del producto final. De hecho, Livage y col. ^[5] estiman que las propiedades finales de un material sol-gel dependen de las velocidades

⁸ J. Livage, C. Sánchez; *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 11

⁹ L.L. Hench, J.K. West; *Chem. Rev.* 90 (1990) 33

relativas de los procesos de hidrólisis y condensación, como se muestra en la **Tabla I.1**, y éstas se pueden modificar controlando diferentes parámetros tales como, naturaleza y concentración del precursor, disolvente utilizado, temperatura, contenido de ácido (o base) y concentración de agua.

Tabla I.1. Efecto de la velocidad relativa (v_r) de hidrólisis y condensación en la estructura del gel

v_r de hidrólisis	v_r de condensación	Resultado
Lenta	Lenta	Coloide / Sol
Rápida	Lenta	Gel Polimérico
Rápida	Rápida	Gel Coloidal / Precipitado Gelatinoso
Lenta	Rápida	Precipitación controlada

La cantidad de agua generalmente se expresa en términos de relación de hidrólisis, h , que se define como el número de moléculas de agua por mol de alcóxido metálico $M(OR)_x$. Existen tres intervalos de valores de h significativos:

- $h < 1$: no hay exceso local de agua, la gelación o precipitación no se produce debido a que hay muy pocos grupos M-OH.
- $1 < h < x$: se pueden formar geles poliméricos.
- $h > x$: la adición de agua en exceso a los alcóxidos puede formar polímeros entrecruzados, geles particulares o precipitados.

Envejecimiento

El envejecimiento representa el tiempo que transcurre entre la formación del gel y la eliminación del disolvente. Mientras el líquido permanece en la matriz, el gel no permanece estático y puede sufrir transformaciones ^[7,9].

En el caso de los geles derivados de los alcóxidos, la condensación entre grupos superficiales funcionales puede continuar después de alcanzarse el punto de gelación, dando lugar a una red mucho más entrecruzada,

mecánicamente más fuerte y más fácil de manejar. Sin embargo, la condensación excesiva provoca la contracción del gel.

Los parámetros que afectan al envejecimiento son: la temperatura, el tiempo, el pH y el líquido del poro.

Secado

El líquido encapsulado puede ser separado del gel por evaporación o por extracción del solvente (secado supercrítico), originando sólidos que se conocen con el nombre de *xerogel* y *aerogel*, respectivamente.

El secado por evaporación mediante temperatura y/o vacío origina tensiones en el líquido que, al mismo tiempo, son sufridas por la fase sólida. Estas condiciones de secado provocan cambios significativos en la superficie específica, volumen y tamaño de poro. Así, los xerogeles presentan en su morfología los efectos del colapso y agregación (con la consabida densificación), durante el proceso de evaporación.

El secado supercrítico tiene la ventaja de eliminar la interfase líquido/vapor durante el secado lo cual elimina la posibilidad de un colapso parcial de la estructura que originaría una pérdida de superficie específica y volumen de poro.

Calcinación

Es la etapa necesaria para convertir el xerogel o aerogel en una forma catalíticamente activa. Se puede realizar en presencia de un reactivo (oxígeno o hidrógeno) con el objeto de quemar los residuos orgánicos o de oxidar (o reducir) la muestra.

Al someter la muestra a alta temperatura cambian las propiedades físicas y químicas del sólido y, a menudo, cristaliza. Las características finales del sólido dependen de la temperatura, atmósfera de calcinación, tiempo y velocidad de calentamiento.

Con objeto de asegurar la estabilidad de las propiedades texturales y estructurales de la muestra es aconsejable someterla a un tratamiento térmico más severo que al que se someterá en el reactor.

Sentadas las bases químicas del método sol-gel, como método controlado que permite el ajuste de los factores de los que dependen las propiedades catalíticas de catalizadores sólidos de metales u óxidos soportados, conviene recordar que, de forma simplificada, dichos factores se pueden resumir en dos, por un lado, la naturaleza del soporte elegido, y, por otro, la naturaleza de la fase activa, como se encuentra y en qué cantidad (elección del metal u óxido metálico adecuado, estructura, dispersión y contenido). Más allá de la elección de la fase activa, la cual estará en estrecha dependencia de la reacción a la que se pretenda catalizar, se ha observado que la actividad de los catalizadores de óxidos metálicos soportados depende, de una manera directa, de la influencia que ejerce el soporte ^[10,11] sobre la estructura de la fase activa formada. Así, la reactividad de los centros metálicos activos estará gobernada por los enlaces formados con el soporte (y la actividad de las especies de oxígeno en estos enlaces) durante la interacción química de los grupos hidroxilos superficiales con las sales precursoras. Por este motivo, la actividad del catalizador estará fuertemente afectada por las propiedades ácido-base del soporte.

Por lo expuesto hasta ahora, es lógico pensar que si se logran modificar las propiedades superficiales del soporte, de un modo controlado, se podría regular, a su vez, las características finales que afectan a las propiedades catalíticas en el catalizador. En este sentido, el *método de preparación de "grafting" o injerto*, potencialmente, podría satisfacer las condiciones de esta premisa, puesto que permite una modulación fina de las características superficiales de los sólidos, por lo que se tratará con más detalle.

La I.U.P.A.C. ^[12] define el método de preparación de "grafting" o injerto, como el depósito de dos o más elementos activos sobre un soporte, con la condición de que se forme un enlace fuerte (enlace covalente) entre el soporte y el elemento activo. Esto se logra, a través de una reacción química entre los grupos funcionales del soporte (grupos hidroxilo) y un compuesto inorgánico u

¹⁰ G. Deo, I.E. Wachs; *J. Catal.* 146 (1994) 323

¹¹ I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen; *Appl. Catal. A* 157 (1997) 67

¹² International Union of Pure and Applied Chemistry; "Manual on catalyst characterization (Recommendations 1991)", Pure & Appl. Chem., Vol.63-9, p. 1227, 1991

organometálico del elemento activo seleccionado de forma apropiada. Por lo general, los grupos hidroxilo se consideran los centros reactivos del soporte ^[13,14], distinguiéndose dos tipos diferentes sobre la superficie de los óxidos: terminales o puente entre dos o más cationes. Tanto la densidad, como la estabilidad térmica de los distintos grupos hidroxilo varían en función del material utilizado. A este respecto, Agron y col. ^[15] han mostrado que los grupos hidroxilos superficiales Zr-OH, son relativamente resistentes a la deshidroxilación, mientras que ésta varía de forma casi lineal con la temperatura en la superficie del Al₂O₃ ^[16].

La técnica de "grafting" se puede realizar en fase líquida o vapor, siendo el "grafting" en fase líquida de alcóxidos metálicos el más utilizado por dos motivos: porque los alcóxidos metálicos son muy reactivos, cualidad que les permite ser buenos precursores de los elementos activos, y, como ya se ha indicado anteriormente, porque presentan una alta disponibilidad comercial; además, la aplicación de esta técnica puede proporcionar potenciales ventajas debido a la gran versatilidad que proporciona a la hora de realizar modificaciones superficiales. Así, la técnica de grafting permite la modificación controlada de superficies ricas en hidroxilos. En general, la superficie de un sólido puede ser modificada en función de la cantidad de precursor metálico (alcóxido) utilizado en la etapa de grafting; en base a este parámetro, podemos encontrar diferentes situaciones, tal y como se describe a continuación:

- La cantidad de precursor metálico es inferior a la cantidad teórica necesaria para la obtención, tras la calcinación, de una monocapa del correspondiente óxido, lográndose, de esta forma, un alto grado de dispersión del óxido o del metal correspondiente, y un recubrimiento parcial de la superficie del sólido original.

¹³ R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz and B. Delmon; *J. Catal.* 161 (1996) 524

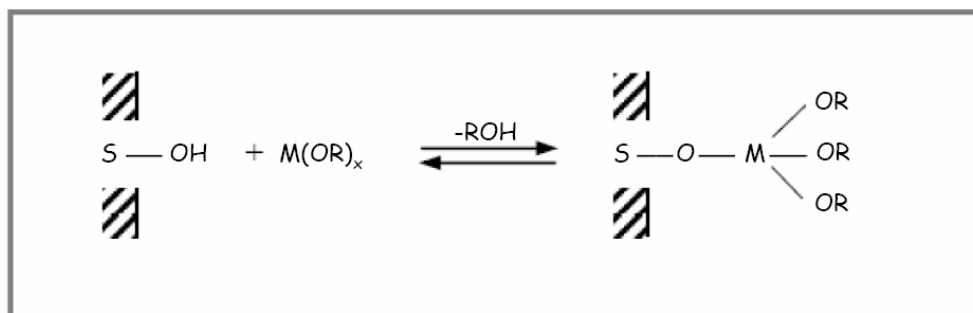
¹⁴ P. Iengo, M. Di Serio, A. Sorrentino, V. Solinas, E. Santacesaria; *Faraday Discuss.* 114 (1999) 1

¹⁵ P.A. Agron, E. L. Fuller, H. F. Holmes; *J. Colloid. Interf. Sci.* 52 (1975) 553

¹⁶ C. E. Nelson, J. W. Elam, M. A. Cameron, M. A. Tolbert, S. M. George; *Surf. Sci.* 416 (1998) 341

- La cantidad de precursor metálico es equivalente a la necesaria para la formación de la monocapa del correspondiente metal injertado, ya sea como metal o como óxido. En este caso, la superficie del sólido de partida quedaría completamente modificada.
- La cantidad de precursor metálico es superior a la cantidad teórica equivalente para la obtención de la monocapa (formación de "multicapas"). En este caso, sería necesario realizar repetidamente los tratamientos de hidroxilación con vapor de agua (también denominado "steaming") y calcinación después de cada operación de "grafting". De esta forma, se obtendrían sólidos con superficies químicamente diferentes a la de los sólidos de partida (distintas propiedades ácido-base, redox, etc) pero que, al mismo tiempo, conservarían sus propiedades mecánicas y estructurales (máscas) originales.

El esquema general de la técnica de "grafting" con alcóxidos metálicos se muestra a continuación:



donde S representa al soporte, y $\text{M}(\text{OR})_x$ es el alcóxido metálico precursor del elemento activo.

Como ya se ha expuesto, el método "grafting" en fase líquida de alcóxidos metálicos presenta importantes ventajas, por lo que resulta sorprendente la escasa investigación que se ha realizado hasta el momento sobre este método. En algunos de ellos ^[17,18] se describe el "grafting" de tri-isopropóxido de vanadilo sobre distintos óxidos, ZrO_2 , TiO_2 y SiO_2 , con el fin de obtener

¹⁷ A. Fernández, J. Leyrer, A.R. González-Elípe, G. Munuera, H. Knözinger; *J. Catal.* 112 (1988) 489

¹⁸ M. Schraml-Marth, A. Wokaun, A. Baiker; *J. Catal.* 124 (1990) 86

catalizadores con mayor dispersión y mejores propiedades red-ox que los óxidos sencillos, mientras que, en otros ^[19,20] se detalla el "grafting" de alcóxidos de titanio sobre SiO₂, para dar lugar a materiales de SiO₂ con alta dispersión. Sin embargo, hay escasos estudios sobre el "grafting" con alcóxidos metálicos en los que el objetivo que se persiga sea el de modificar la acidez superficial, un ejemplo lo encontramos en la reacción del tetra-etoxisilano con los grupos hidroxilo superficiales del Al₂O₃ ^[21].

Tras detallar las características del método de grafting, como método capaz de modificar las propiedades superficiales de los sólidos de forma controlada, y, por ende, si así se deseara, la naturaleza del soporte elegido, otro de los objetivos, aún por resolver, sería la elección de la fase activa, así como, su concentración, estructura y dispersión más adecuadas. Por otra parte, la manera de conocer cómo influyen todos estos factores (naturaleza del soporte, naturaleza de la fase activa, concentración, dispersión, estructura, etc.) en las propiedades catalíticas de un catalizador es midiendo su actividad en una reacción química determinada y relacionando los resultados catalíticos con sus propiedades físico-químicas. En este sentido, se puede generalizar, tras un amplio estudio bibliográfico, que la gran mayoría de los catalizadores conocidos efectivos en las reacciones de deshidrogenación oxidativa (DO) y en la oxidación selectiva (OS) con rotura de enlace C-C contienen molibdeno.

Las investigaciones sobre la *reacción de deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros* comenzaron alrededor de 1985 y continúan en la actualidad, con el objetivo de desarrollar catalizadores más selectivos a la formación de alquenos, compuestos menos abundantes, más caros y reactivos que los alcanos, ya que el rendimiento en la obtención de alquenos, con los catalizadores empleados hasta la fecha, no es satisfactoria debido a que ocurren reacciones paralelas y/o consecutivas que dan lugar a la formación de CO_x (oxidación total) ^[22]. Cabe destacar, que *la DO de propano a propeno es particularmente*

¹⁹ J. Kijenski, A. Baiker, M. Glinski, P. Dollenmeier, A. Wokaun; *J. Catal.* 101 (1986) 1

²⁰ B.P. Nilsen, J.H. Onuferko, B.C. Gates; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 337

²¹ P. Iengo, G. Aprile, M. Di Serio, D. Gasoil, E. Santacesaria; *Appl. Catal.* 178 (1999) 97

²² G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro; "*Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*", Kluwer Academic Publishers/Plenum Press, New York (2001)

atractiva si se tiene en cuenta que las previsiones de utilización de las olefinas indican que el crecimiento anual de propeno será del 4% en los próximos quince años; para atender a esta demanda, en la actualidad, se están probando catalizadores de molibdeno soportados sobre diferentes óxidos, con la finalidad de desarrollar catalizadores más eficientes.

Visto que la elección de especies MoO_x como fase activa parece ser una opción interesante, solamente queda por determinar cual es el soporte más adecuado. A partir del año 1990, se pueden encontrar en bibliografía estudios sobre catalizadores de molibdeno soportado sobre diferentes tipos de óxidos, que aparecen como una buena alternativa a los catalizadores del tipo V-Mg-O para la DO de alcanos. Así, Meunier y col. ^[23] han estudiado catalizadores de Mo soportado sobre Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 y MgO , llegando a la conclusión que, de todos estos soportes probados, los más efectivos fueron el TiO_2 , en su forma anatasa, y la Al_2O_3 . Estos mismos autores, también, han estudiado el efecto del contenido en Mo, encontrando que era necesario un contenido de Mo mayor a una monocapa para obtener una buena selectividad. En este sentido, Abello y col. ^[24] han estudiado catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con distinto contenido de Mo, encontrando que al incrementar éste de 3.6 a 12.7% en peso, la conversión aumenta al hacerlo la acidez y la reducibilidad. Así, para una conversión del 20% la selectividad a propeno llega a ser del 23%, independientemente del contenido en Mo. Además, detectan que las propiedades catalíticas del sólido $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ parecían estar relacionadas con la coordinación de las especies activas de Mo y con su acidez tipo Brönsted ^[25]. Grabowski y col. ^[26], con el objeto de incrementar la selectividad a propeno en la reacción de DOP, han dopado con cationes alcalinos catalizadores $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ que contenían de 1 a 5 monocapas de MoO_3 . Por su parte, Watson y col. ^[27] han estudiado catalizadores de Mo soportado sobre óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, preparados por un método combinado de sol-gel y

²³ F.C. Meunier, A. Yasmeeen, J.R.H. Ross; *Catal. Today* 37 (1997) 33

²⁴ M.C. Abello, M.F. Gómez, O. Ferretti; *Appl. Catal. A* 207 (2001) 421

²⁵ J. Bandiera, M. Dufaux, Y.B. Taârit; *Appl. Catal. A* 148 (1997) 283

²⁶ R. Grabowski, B. Grybowska, K. Samson, J. Slocznski, J. Stoch, K. Wcislo; *Appl. Catal. A* 125 (1995) 129

²⁷ R.B. Watson, U.S. Ozkan; *J. Catal.* 191 (2000) 12

de coprecipitación, para su uso en la DOP. Estos mismos autores han examinado, también, el efecto que ejerce la adición de un dopante básico, como es el K, en la superficie del catalizador y en la actividad catalítica. Observan que el pH del medio de preparación afecta no solamente a la estructura del soporte, sino también al tipo de especies de molibdeno que se forman en la superficie. Esto se debe a que el pH influye en el grado de agregación de las especies de Mo superficiales. Así, en disoluciones ácidas, tiene lugar la polimerización de las especies de Mo, formándose $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, mientras que en disoluciones alcalinas predominan las especies tetraédricas de MoO_4^{2-} . Por otra parte, también ponen de manifiesto que en esta reacción se debe tener en cuenta, la relación entre la reducibilidad y las propiedades ácido-base del catalizador utilizado, así como el efecto que estas propiedades tienen en las velocidades relativas de la cinética de reacción, ya sea para favorecer la formación de propeno a partir de propano, o bien de CO_x a partir de propeno. También ponen de manifiesto que, probablemente, en los distintos catalizadores utilizados, la velocidad de la segunda reacción podría ser de 5 a 10 veces mayor que la de la primera. Khodakov y col. ^[28] han medido las velocidades relativas de formación de propeno y CO_x utilizando para ello el tiempo de contacto. Estos autores sostienen que en ambas reacciones los centros activos son similares. Así, cuando la selectividad se considera resultado de estas dos reacciones competitivas, se entiende que, tanto la reducibilidad, como la movilidad del oxígeno sobre el catalizador y su acidez, se deben tener en cuenta a la hora de explicar la selectividad del catalizador. De esta forma, mientras que las especies superficiales de oxígeno afectan a la velocidad de ambas reacciones, los centros Lewis fuertes del catalizador tendrán una mayor afinidad por los enlaces dobles del propeno, lo cual provocará su posterior oxidación antes que se produzca la desorción del propeno de la superficie.

De la amplia revisión bibliográfica realizada, se desprende que, hasta la fecha, la mayoría de los catalizadores de óxidos de molibdeno soportados sobre TiO_2 y Al_2O_3 utilizados en la reacción de DO de propano, han sido obtenidos mediante impregnación, por tanto, la elección de un método de

²⁸ A. Khodakov, B.Olthof, A.T. Bell, E. Iglesia; *J. Catal.* 181 (1999) 205

preparación distinto para la obtención de estos catalizadores, podría modificar las propiedades catalíticas de los mismos, proporcionando nuevas vías para mejorar la comprensión de la relación entre las propiedades de estos catalizadores con su comportamiento catalítico.

Como ya se anunció, los catalizadores que contienen molibdeno, no sólo han demostrado su eficacia en reacciones de DO, sino también, en la OS con rotura de enlace C-C. En particular, se sabe, desde su descubrimiento por Veatch y col. ^[29], que los catalizadores en los que está presente el molibdato de bismuto en su composición son más activos en la OS de olefinas, concretamente de propeno, que aquellos que contienen óxidos cuprosos. Asimismo, en la actualidad es conocido que existen varias fases de molibdato de bismuto, pero solamente tres de ellas, α , β y γ , parecen ser activas en la oxidación selectiva de propeno a acroleína. Así, la investigación de la oxidación selectiva de propeno a acroleína, en las últimas décadas, se ha centrado en intentar comprender los mecanismos que ocurren a nivel molecular, en especial, los que se desarrollan en la superficie del catalizador. Con este fin se han empleado distintos métodos de caracterización *in situ*: XPS, UPS y NMR ^[30-32], o en condiciones próximas a *in situ*, como el FT-IR ^[33]. Los estudios *in situ* han demostrado que la acroleína se forma a través de intermediarios alílicos producidos sobre las especies superficiales Bi-Mo-O, y que la reacción utiliza oxígeno de la red. Buttrey y col. y Han-Han y col. ^[34,35] sugieren que el oxígeno de la red constituye la fuente de oxígeno de esta reacción, y que la actividad de los catalizadores depende de la donación efectiva de oxígeno reticular selectivo a la reacción, y de la transferencia de oxígeno desde la masa del catalizador a su superficie. Por tanto, es muy posible que las propiedades del oxígeno de la red se vean influenciadas por la estructura cristalina del

²⁹ F. Veacht, J.L. Callahan, E.C. Milberger, R.W. Foreman; "Catalytic Oxidation of Propylene to Acrolein" in *2nd Int. Congr. Catal.*, Paris, 2nd edn (1960) 2647

³⁰ A. Ayame, M. Iwataya, K. Uchida, N. Igarashi, M. Miyamoto; *Japan J. Appl. Phys.* 39 (2000) 4335

³¹ A. Ayame, K. Uchida, M. Iwataya, M. Miyamoto; *Appl. Catal. A* 227 (2002) 7

³² B. Grzybowska, J. Haber, W. Marczewski, L. Ungier; *J. Catal.* 42 (1976) 327

³³ S.R.G. Carrazán, C. Martín, V. Rives, R. Vidal; *Appl. Catal. A* 135 (1996) 95

³⁴ D.J. Buttrey, D.A. Jefferson, J.M. Thomas; *Philosophical Magazine A* 53 (1986) 897

³⁵ Y. Han-Han, W. Ueda, Y. Moro-Oka; *Appl. Catal. A* 176 (1999) 11

catalizador y que ésta influya en la selectividad de los catalizadores en la reacción de oxidación selectiva de propeno a acroleína ^[36]. En cuanto, al soporte utilizado en este tipo de reacciones de OS, parece que el óxido de titanio juega un papel importante. Se ha demostrado que la inclusión de TiO₂, como componente mayoritario (70-90% en peso) en catalizadores Bi-Mo-Ti aumenta la selectividad a furano, en la oxidación de butadieno ^[37] a 380 °C, hasta 3.3 veces más que el molibdato de bismuto puro (Bi:Mo= 1:1).

Debido a que hasta la fecha los catalizadores de molibdato de bismuto soportados sobre TiO₂ utilizados en reacciones de OS de propeno a acroleína han sido preparados principalmente por métodos convencionales, sería interesante sintetizarlos mediante métodos de preparación alternativos, a través de los cuáles se pueda variar y controlar las propiedades catalíticas de los mismos.

Ya se ha mencionado que la naturaleza de la fase activa condiciona el uso final del catalizador, así, se puede utilizar Al₂O₃ y TiO₂ como soportes para la formación de catalizadores útiles en otras reacciones, con sólo variar la fase activa. Entre todas las posibles reacciones en este trabajo se ha elegido la *combustión catalítica*, puesto que en los últimos tiempos se ha convertido en una alternativa interesante para el tratamiento de emisiones gaseosas que contienen compuestos orgánicos, debido a su bajo consumo energético y a la escasa formación de productos secundarios nocivos a los que da lugar, como los NO_x. Por otra parte, dentro de los compuestos orgánicos presentes en las emisiones gaseosas, se ha dedicado un especial interés al *metano*, debido a que éste es uno de los principales contribuyentes al efecto invernadero. Por ello, de las investigaciones realizadas, se sabe que la *combustión catalítica de metano (CCM)* se puede realizar sobre metales nobles o sobre óxidos de metales de transición soportados, siendo la principal ventaja de los primeros sobre los segundos la de presentar una mayor actividad, característica que determina que los catalizadores compuestos por metales nobles sean los mejores candidatos para la combustión de hidrocarburos a baja temperatura. Entre los

³⁶ H. Fansuri, G.H. Pham, S. Wibawanta, D.K. Zhang, D. French; *Surf. Rev. Lett.* 10 (2003) 549

³⁷ M.D. Wildberger, J.D. Grundwaldt, M. Maciejewski, T. Mallat, A. Baiker; *Appl.Catal. A* 179 (1998)

catalizadores cuya fase activa es un metal noble, los que contienen Pd soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o ZrO_2 y preparados mediante impregnación, son, en la actualidad, los sistemas más eficaces en la CCM a baja temperatura [38-46], aunque presentan el inconveniente de la sinterización del Pd metálico. Este problema se ha intentado resolver por varias vías, así, mientras algunos autores han optado por la adición de cationes bario a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con el propósito de mantener una elevada superficie específica al someter al catalizador a altas temperaturas [47], otros autores han propuesto el uso de óxidos mixtos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con SiO_2) como alternativa para obtener catalizadores más activos y/o estables [48]. Otros catalizadores de Pd que han sido estudiados en esta reacción son los soportados sobre TiO_2 , MgO , SiO_2 , SnO_2 , Ta_2O_3 o CeO_2 [41,49,50]. A pesar de los adelantos que se han hecho en la preparación de catalizadores para la CCM, son muchos los objetivos que quedan aún por alcanzar, entre los que se cuentan: *el de diseñar catalizadores más eficaces y estables térmicamente para favorecer el uso de esta reacción, el incrementar la actividad de los catalizadores a baja temperatura evitando su desactivación por sinterización del metal, el estudiar el papel que juega el soporte en el catalizador y determinar el efecto del tamaño de partícula de la fase activa en la reacción, y, por último, comprender los procesos dinámicos que ocurren en la superficie de los catalizadores durante la reacción de CCM, los cuales conllevan una reestructuración de la fase activa, y una modificación del estado de oxidación del metal soportado.*

³⁸ P. Forzatti, G. Groppi; *Catal. Today* 54 (1999) 165

³⁹ M. Lyubovsky, L. Pfefferle; *Catal. Today* 47 (1999) 29

⁴⁰ P. Euzen, J.H. Legal, B. Rebours, G. Martin; *Catal. Today* 47 (1999) 19

⁴¹ K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa, K. Eguchi; *Catal. Today* 59 (2000) 69

⁴² K. Narui, K. Furuta, H. Yata, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki; *Catal. Today* 45 (1998) 173

⁴³ C.F. Cullis, D.E. Keene, D.L. Trimm; *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 864

⁴⁴ A.B. Kooh, W.J. Han, R.G. Lee, R.F. Hicks; *J. Catal.* 130 (1991) 374

⁴⁵ F.H. Ribeiro, M. Chow, R.A. Dalla Betta; *J. Catal.* 146 (1994) 537

⁴⁶ O. Demoulin, M. Navez, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, A.S. Mamede, P. Gragner, E. Payen; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4394

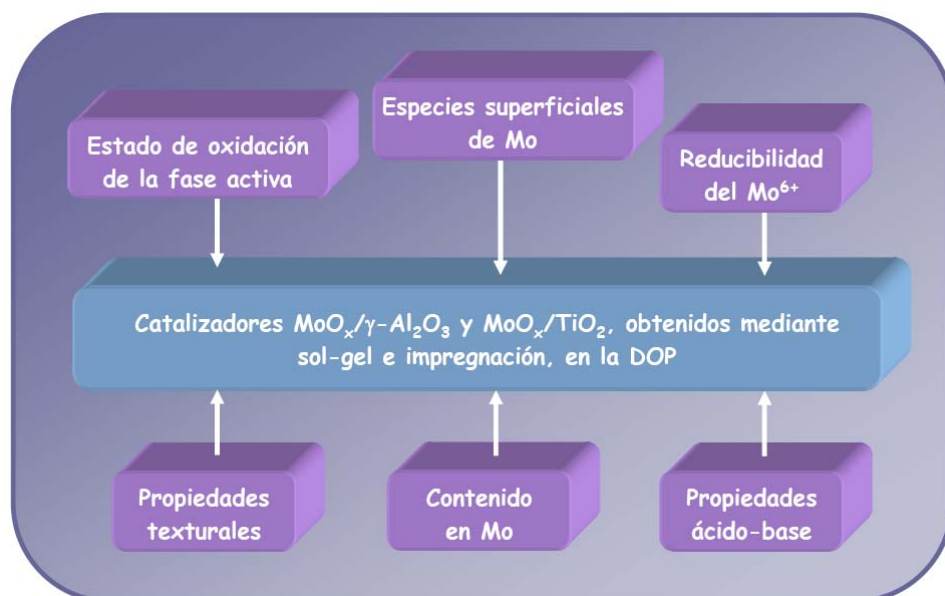
⁴⁷ M. Machida, K. Eguchi, H. Arai; *J. Catal.* 103 (1987) 385

⁴⁸ K. Muto, N. Katada, M. Niwa.; *Catal Today* 35 (1997) 145

⁴⁹ R.J. Farrauto, J.K. Lampert, M.C. Hobson, E.M. Waterman; *Appl. Catal. B* 6 (1995) 263

OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO

Uno de los objetivos perseguidos en este trabajo ha sido el de preparar catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, con distintos contenidos de Mo, por el método sol-gel (no utilizado hasta el momento) y comparar sus propiedades físico-químicas y catalíticas con la de otros catalizadores similares pero obtenidos mediante impregnación con heptamolibdato amónico de soportes ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2) preparados por sol gel, y sometidos a posterior calcinación; ya que como se ha explicado anteriormente, la elección del método de preparación juega un papel decisivo en las propiedades de los sólidos y, por ende, en sus propiedades catalíticas. Así, se ha realizado una amplia caracterización físico-química de ambas series de catalizadores, analizando sus propiedades estructurales, texturales, reducibilidad y propiedades ácido-base y red-ox superficiales para, posteriormente, compararlas con su comportamiento catalítico en la reacción de DOP. En particular, se ha analizado la influencia de los siguientes factores:

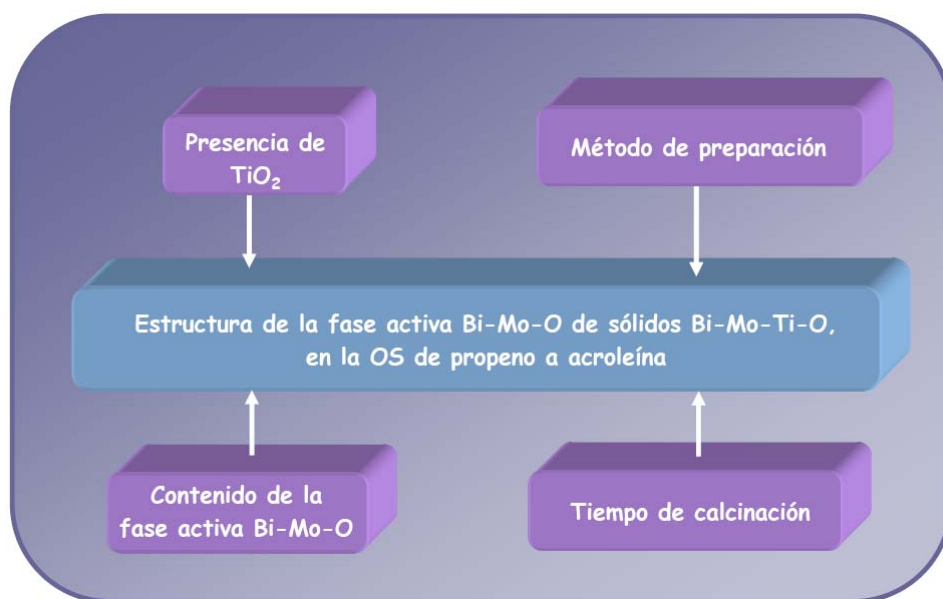


Los resultados de estos estudios se recogen en el **Capítulo III** de esta Memoria.

⁵⁰ S.R. Vatcha; *Energy Convers. Mgmt.* 38 (1997) 1327

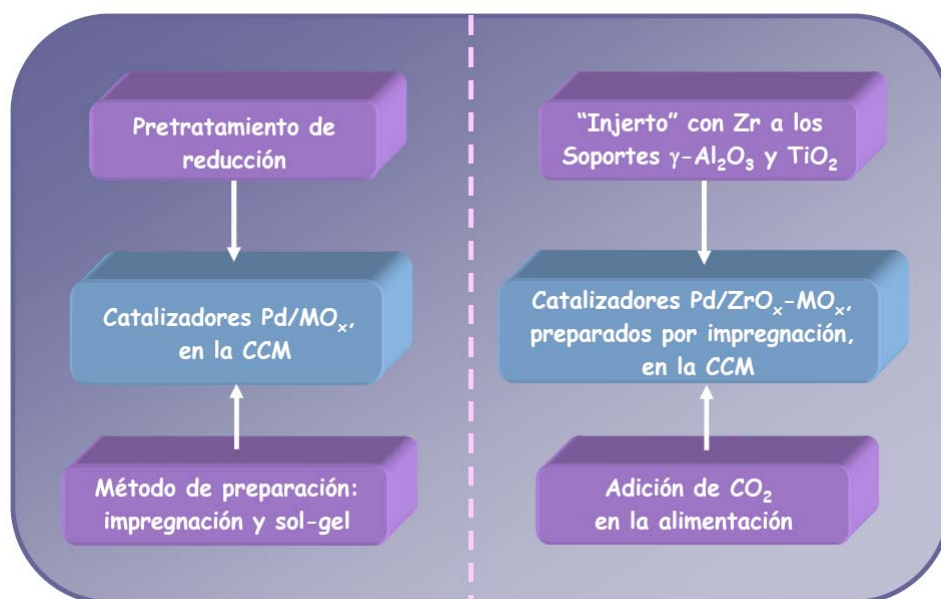
Otro de los objetivos que se ha pretendido alcanzar, es el de obtener un conocimiento más detallado del papel que ejerce la estructura del molibdato de bismuto, disperso o cristalizado sobre el TiO_2 , en la selectividad y actividad catalítica de la oxidación selectiva de propeno a acroleína. Para ello, se han sintetizado sólidos Bi-Mo-Ti-O, con distinto contenido de Bi-Mo-O, mediante el método sol-gel, para compararlos con otros, con contenidos análogos pero preparados por impregnación y coprecipitación, y calcinados a distintos tiempos.

En el siguiente esquema se resumen los principales factores que han sido analizados para determinar la influencia que ejerce la estructura de la fase activa Bi-Mo-O de sólidos Bi-Mo-Ti-O en la OS de propeno a acroleína:



Los resultados de este estudio se recogen en el **Capítulo IV** de esta Memoria.

Por último, se ha realizado un análisis del comportamiento catalítico en la CCM a baja temperatura, de catalizadores de Pd soportado o incluido en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o TiO_2 , y de catalizadores de Pd soportado sobre los mismos óxidos pero modificados mediante la inclusión de Zr por el método de grafting ($\text{ZrO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_x\text{-TiO}_2$), con el fin de analizar la influencia que ejercen, en la actividad catalítica de dichos sólidos, los siguientes factores:



Los resultados de estos estudios se recogen en el **Capítulo V** de esta Memoria.

Los distintos catalizadores preparados, fueron analizados utilizando todas o algunas de las siguientes técnicas físico-químicas: análisis químico elemental, análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) difracción de rayos X (PXRD), espectroscopia láser Raman (LR), adsorción-desorción de N_2 , microscopia electrónica de barrido (SEM), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), quimisorción de carbono, con el fin de conocer en detalle la estructura y las fases presentes en los mismos, sus propiedades texturales, su reducibilidad, sus propiedades ácido-base y red-ox superficiales y su composición superficial.



Capítulo II

"Materiales y Métodos experimentales"

II.1. MATERIALES

Los reactivos utilizados en la síntesis de los distintos sólidos estudiados han sido los siguientes:

- Acetona, CH_3COCH_3 , (PANREAC, ref. 141007-1611)
- Ácido acético, CH_3COOH purísimo, (PANREAC, ref. 141008)
- Ácido clorhídrico, HCl 32%, (PANREAC, q. p., ref. 142176)
- Ácido nítrico, HNO_3 69%, (PANREAC, q. p., ref. 141037)
- Bis-acetilacetato de Pd, $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, (PANREAC, q. p., ref. 20342)
- Cloruro de tetra-amin-paladio (II), $\text{Pd}[(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99.99%, (ALDRICH, ref. 32343-8)
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (ALFA AESAR, ref. 39.819)
- Heptamolibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (FLUKA, q. p., ref. 09880)
- Isopropanol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ purísimo, (PANREAC, q. p., ref. 141090)
- Isopropóxido de aluminio, $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$, (ALDRICH, q. p., ref. 22.041-8)
- Isopropóxido de titanio, $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$, (FLUKA, q. p., ref. 87560)
- Nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (SIGMA-ALDRICH, q. p., ref. 248592-5006)
- N-propanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 99% (PANREAC, ref. 19902)

- N-propóxido de zirconio (IV), $C_{12}H_{28}O_4Zr$, (FLUKA, ref. 96595)
- Sec-butanol, $CH_3-CH_2-CH(OH)CH_3$ 99%, (PANREAC, ref. 18658)
- Sec-butóxido de aluminio, $[CH_3CH_2CH(CH_3)O]_3Al$ 97%, (PANREAC, ref. 13044)
- TiO_2 , (DEGUSSA, P25, P15-2262 F-9). De acuerdo con los informes que sobre el mismo proporcionó la casa suministradora, había sido preparado por hidrólisis a la llama de $TiCl_4$, presentándose el pigmento al microscopio electrónico como partículas poliédricas de dimensiones entre 10 y 25 nm. Su estructura corresponde a una mezcla de anatasa y rutilo (80% de anatasa) bien cristalizado con una superficie específica próxima a $50\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Los gases empleados para el pretratamiento de reducción de los sólidos Pd/MO_x y $Pd/ZrMO_x$ ($M= Al, Ti$) fueron O_2 , N_2 , H_2/N_2 (5% vol.) proporcionados por INDUGAS. El gas utilizado para los estudios texturales y análisis térmicos ha sido Nitrógeno N-50 (99.9990%). En la reducción a temperatura programada se utilizó una mezcla de H_2/Ar (5% en volumen) y para el cálculo de la superficie específica se empleó una mezcla de N_2/He al 30% en volumen. Para la quimisorción de CO se utilizaron H_2 (INDUGAS, 99.99%), He (PRAXAIR, 99.5%) para el pretratamiento, y CO (INDUGAS, 99.997%). En el cromatógrafo de gases, para el estudio catalítico en la deshidrogenación oxidativa de propano (DOP), se utilizaron Nitrógeno N-50 (99.9990%), Oxígeno N-50 (99.9990%), Helio N-50 (99.9990%) y Propano N-25 (99.5%). Todos fueron suministrados por L' Air Liquide España, S.A. en envases metálicos de acero y fueron utilizados sin purificación posterior. Para el estudio catalítico en la oxidación selectiva (OS) de propeno se utilizaron los siguientes gases: Helio (99.995%), Oxígeno (99.995%) y Propeno (99.5%), de INDUGAS. Para el estudio catalítico en la combustión catalítica de metano se utilizaron los siguientes gases: Helio (99.8%), Metano (99.8%), Oxígeno (99.8%) y CO (99.997%), de INDUGAS.

La piridina y el isopropanol, empleados en la determinación de la acidez superficial, fueron suministrados por Merck (r.a.) y Panreac (r.a.), respectivamente, y el Propeno N-24 (99.4%) por L' Air Liquide España, S.A..

II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.2.1. Análisis químico elemental

El análisis químico elemental se llevó a cabo mediante Absorción Atómica en un aparato MARK 2 ELL-240, tras previa disgregación de las muestras en ácido nítrico. La determinación de C y N se llevó a cabo en un Analizador Elemental LECO CHNS 932. Ambas medidas fueron realizadas en el Servicio General de Análisis Químico Aplicado de la Universidad de Salamanca.

II.2.2. Análisis térmicos: termogravimétrico (TG) y diferencial (DTA)

El análisis termogravimétrico (TG) es una de las técnicas de análisis térmico en las que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. Por tanto, su curva de representación nos suministra información no sólo de la estabilidad térmica y la composición de la muestra original y de los intermedios que puedan formarse durante el análisis, sino también de la composición del residuo que queda al final del mismo.

Para estos estudios se utilizó una termobalanza PERKIN-ELMER TG-7, conectada a un ordenador PC que ejecuta el programa PYRIS. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, bajo atmósfera de O₂.

El análisis térmico diferencial (DTA) se basa en registrar la temperatura de una muestra, en comparación con la de un material térmicamente inerte, cuando es calentada o enfriada a una velocidad constante en una atmósfera controlada. Los cambios de temperatura en la muestra, con respecto a la referencia, se deben a procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar en ella, como los producidos por fusión, ebullición, sublimación, vaporización, cambios de fase, reacciones químicas de deshidratación, oxidación y reducción, entre otros. Como consecuencia de estos procesos se obtiene un termograma diferencial en el que se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia frente a la temperatura del sistema, que se va modificando.

Para estos estudios se ha empleado un aparato PERKIN ELMER DTA-7 con horno vertical, conectado a un ordenador PC que ejecuta el programa PYRIS. La muestra utilizada como referencia fue Al_2O_3 calcinada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, bajo atmósfera de O_2 .

La combinación de ambos métodos térmicos, TG y DTA, sobre la misma muestra permite identificar los intervalos de temperatura en los que las diferentes fases son térmicamente estables. Así, ambas técnicas son útiles ya que permiten determinar el intervalo de temperaturas a la que puede ser sometido un sólido en un reactor durante una reacción catalítica, manteniendo su estabilidad térmica.

II.2.3. Difracción de rayos X (PXRD)

La determinación de las fases cristalinas en los sólidos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, utilizando el método de polvo cristalino de Debye-Scherrer.

Los difractogramas fueron registrados en un difractómetro SIEMENS modelo D-500 provisto de un sistema DIFRACT-AT y microprocesador DACO-MP con anticátodo de cobre y monocromador de grafito, con objeto de seleccionar la radiación K_α del cobre a la que corresponde una longitud de onda, λ , de 1.54 \AA .

Las condiciones de registro fueron las siguientes: intensidad de corriente, 30 mA; tensión, 40 kV (potencia 1200 W), explorándose el intervalo entre 10° y 70° de ángulo 2θ , con una velocidad de barrido de $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$. Las muestras policristalinas se montaron en portamuestras de vidrio.

Los difractogramas fueron analizados mediante un programa de análisis y comparados con una base de datos que contiene información sobre compuestos inorgánicos y orgánicos, es una versión simplificada de los ficheros JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), actualizada hasta el año 1993.

El tamaño promedio de cristalito se estimó a partir de los datos de PXRD mediante la ecuación de Scherrer:

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

donde:

- d_{hkl} es el diámetro del cristalito (nm) evaluado a partir del plano de reflexión hkl
- K es una constante que tiene un valor de 0.9
- λ es la longitud de onda de la radiación CuK_α de 1.54 Å, es el ángulo de Bragg del pico considerado
- β (expresado en radianes) = $(B^2 - b^2)^{1/2}$; B= ancho del pico considerado a media altura; b= corrección debida al ensanchamiento de pico instrumental, determinada mediante el ensanchamiento de pico de un cristal de LaF_6 .

El contenido de anatasa (A%) se determinó como porcentaje en peso a partir de la ecuación ^[1]:

$$A(\%) = \frac{100}{1 + (2.18 \cdot F)}$$

donde, F representa la relación entre el área de los picos de difracción (110) y (101) del rutilo y la anatasa, respectivamente.

II.2.4. Espectroscopia Láser Raman (LR)

Los espectros FT-IR de los soportes más utilizados, TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 presentan bandas de absorción muy intensas por debajo de 1000 cm^{-1} , que impiden el estudio mediante esta técnica de la fase soportada, mientras que en Raman o no dan emisión (SiO_2 , Al_2O_3) ^[2], o la dan por debajo de 700 cm^{-1} (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , entre otros). La zona más importante en la caracterización de un óxido soportado (de Mo, Cr, V, Nb, Re, W) es entre 800 y 1100 cm^{-1} . En esta zona ningún soporte presenta bandas en los espectros LR.

¹ J.M. Criado, C. Real; *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* 79 (1983) 2765

² H. Knözinger, H. Jezlorowski; *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2002

Por lo tanto, la espectroscopia LR ha sido otra de las técnicas utilizadas para la caracterización de las especies soportadas presentes en los catalizadores.

Los espectros FT-Raman se registraron en un espectrofotómetro RFS 100/S BRUKER usando la línea de excitación de 1064 nm del láser Nd:YAG, con una potencia de salida de 150 mW y una potencia de 20 mW sobre la muestra, con objeto de evitar una reducción local y/o destrucción de la muestra. La resolución fue de 4 cm^{-1} con una geometría de retrodispersión. Estos estudios se realizaron en el Departamento de Espectroscopia Vibracional y Procesos Multifotónicos de Madrid (CSIC).

II.2.5. Estudio textural

Los estudios de superficie específica y porosidad de los distintos sólidos se realizaron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a la temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$, siguiendo el método de Brunauer, Emmett y Teller, B.E.T. ^[3]. Para la determinación del espesor de la capa adsorbida se aplicó la ecuación de Halsey ^[4] y para establecer la posible existencia de microporos se aplicó el método empírico de la recta \dagger ^[5].

Los registros de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 se llevaron a cabo en un analizador multipunto MICROMERITICS GEMINI, que permite el registro de la isoterma completa de adsorción-desorción mediante un programa de ordenador. Entre las distintas posibilidades de registro de isothermas que permite el programa, la rutina seguida para este trabajo consiste en fijar las presiones relativas de equilibrio, fijando en 5 min el tiempo de estabilidad del valor de la presión relativa para considerar que se ha alcanzado el equilibrio.

Se registraron 25 puntos para el proceso de adsorción y 20 puntos para la desorción. Previamente a la medida de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, la muestra (entre 0.08 y 0.16 g) fue evacuada *in situ* a 10^{-4} Pa , en un horno MICROMERITICS FLOWPREP 060, a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1.5 h.

³ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309

⁴ G.D. Halsey; *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 931

⁵ B.C. Lippens, J.H. de Boer; *J. Catal.* 4 (1965) 319

Posteriormente la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente manteniendo el flujo de nitrógeno. La muestra fría se desgasificó, en el equipo de registro de la isoterma, a una presión de 10^{-3} mm Hg durante 5 min. Dicho tratamiento es suficiente para eliminar por completo el agua molecular débilmente adsorbida en la superficie, sin modificar de forma apreciable las características de los grupos hidroxilo superficiales ^[6]. La desgasificación y la medida de la isoterma se hicieron con N₂ puro y el calibrado del aparato con He.

La isoterma se construyó representando gráficamente las cantidades de gas adsorbido referida a un gramo de muestra, frente a las presiones relativas de equilibrio p/p° . A partir de estas isotermas, el área superficial específica se determinó mediante la aplicación del método B.E.T.

A partir de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C se realizaron, también, los cálculos de distribución de tamaño de poros. El método de cálculo utilizado para conocer dicha distribución de poros fue análogo al descrito por Cranston e Inkley ^[7].

Asimismo, se ha aplicado el método empírico de la "recta †", descrito por Lippens y de Boer ^[5], para establecer la posible existencia de microporos en las muestras estudiadas. La representación de la cantidad de gas adsorbido frente al espesor de la capa adsorbida permite detectar la presencia de microporos ($d \leq 1.6$ nm) cuando la ordenada en el origen resulta distinta de cero, correspondiendo su valor a la cantidad de gas en ellos retenida.

En algunas ocasiones, la representación † no conduce a un solo tramo recto, sino a dos o más. En tal caso, el tramo correspondiente a bajos valores de †, representa una capa adsorbida en mesoporos y el llenado completo de los poros de radio menor. Por lo tanto, a partir de la pendiente del segundo tramo recto se obtiene la superficie correspondiente a los poros anchos.

⁶ G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 75 (1979) 736

⁷ R. Cranston, W. Inkley; *Adv. Catal.* 9 (1957) 143

Los cálculos necesarios para la determinación de estos parámetros se han realizado con la ayuda de programas de cálculo, desarrollados para Macintosh^[8] o PC^[9].

En ocasiones, para la determinación de la superficie específica de algunos sólidos se utilizó un sorbómetro MICROMERITICS Flowsorb II 2300, que permite una rápida determinación de la superficie específica, tras un tratamiento previo consistente en el calentamiento en atmósfera inerte dinámica (30% N₂, 70% He) durante un tiempo prefijado a 150 °C.

II.2.6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Estos estudios fueron realizados en el Servicio General de Microscopia Electrónica de la Universidad de Salamanca, utilizando un aparato DIGITAL SCANNING MICROSCOPE ZEISS DMS 940, en las condiciones de registro recomendadas por los operadores.

La microscopia electrónica permite obtener información sobre la morfología, fundamentalmente, de un sólido en un amplio intervalo de ampliaciones. La SEM, con un poder de resolución entre 100 Å y 10 µm, es especialmente útil para obtener información sobre la textura, topografía y características superficiales de sólidos máxicos o en polvo.

En la SEM se enfoca un estrecho haz de electrones de 50 a 100 Å de diámetro sobre una pequeña superficie de la muestra. Este haz barre sistemáticamente la superficie de la muestra, lo cual da origen a diferentes procesos, como la emisión de rayos X, de electrones secundarios y de electrones retrodispersados. Para construir la imagen de la muestra se analizan los electrones secundarios y retrodispersados. Los electrones secundarios se originan en la superficie de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados se originan a partir de capas más internas y aportan información sobre la composición de la muestra. El contraste se origina debido a la orientación de las partículas. Los rayos X se utilizan para realizar análisis químico dispersivo.

⁸ V. Rives; *Adsorption Sci. Technol.* 8 (1991) 95

⁹ A. Fernández; Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, en realización

Para la preparación de las muestras se utilizaron portamuestras de Au y se metalizaron durante 150 s usando un cargador B10-RAD-SEM y trabajando a 1.6 kV y 25 mA, lo que permite aumentar el contraste y la calidad de la imagen. La tensión aplicada para acelerar los electrones se varió entre 1 y 30 kV y se utilizaron de 200 a 10000 aumentos.

II.2.7. Reducción a temperatura programada (TPR)

Es una técnica muy importante para la caracterización de catalizadores constituidos por óxidos metálicos, ya que es muy sensible a la presencia de especies reducibles.

Los experimentos se realizaron en un aparato MICROMERITICS modelo TPR/TPD 2900 equipado con un detector de conductividad térmica con filamento W-Au y acoplado a un sistema de adquisición y tratamiento de datos. El detector compara la señal que proviene del gas, agente reductor, que fluye sucesivamente por la rama de referencia y por el reactor que contiene la muestra, un bulbo de cuarzo conectado al sistema de flujo por rótulas sin grasa. A la salida del reactor hay una trampa de isopropanol fundente para retener los productos condensables de la reducción, agua fundamentalmente.

Como agente reductor, se utilizó una mezcla al 5% H₂/Ar con un flujo de 20 ml·min⁻¹ y un programa lineal de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, desde temperatura ambiente hasta 900 °C. La cantidad de muestra utilizada varía entre 30 y 45 mg. La determinación cuantitativa de la cantidad de H₂ consumido durante la reducción se realizó por integración del área de los picos. El calibrado se llevó a cabo empleando un patrón de CuO (MERCK).

II.2.8. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Todos los espectros de absorción IR fueron registrados en un espectrómetro FT-IR PERKIN ELMER 16 PC. Se trata de un espectrómetro monohaz provisto de una fuente de radiación láser He-Ne (632.8 nm).

La espectroscopia FT-IR se empleó para estudiar las especies superficiales formadas tras la adsorción de distintas moléculas prueba como piridina (Py), isopropanol (ISP) y propeno. Los espectros se registraron

empleando la muestra en forma de pastilla autosoportada que se obtuvo prensando una pequeña cantidad de muestra (aproximadamente, 30 mg) en una matriz de 13 mm de diámetro, siendo la presión empleada de 2-4 Tons·cm⁻², y el grosor aproximado de las pastillas obtenidas de 0.1 mm. Los espectros se registraron en transmitancia con un promedio de 20 barridos y una resolución nominal de 2 cm⁻¹. El espectro resultante viene dado en absorbancia ya que se trata de espectros diferencia.

El registro de los espectros se llevó a cabo utilizando una "celda" construida en vidrio pyrex y acondicionada para la evacuación hasta bajas presiones ($p < 10^{-4}$ Pa) y tratamiento térmico simultáneo (400 °C)^[10]. La presión de vapor en equilibrio con los sólidos previo a la adsorción fue de 400 Pa en el caso de la piridina e isopropanol y de 2000 Pa en el caso del propeno.

Como se puede ver en la **Fig.II.1** dicha celda consta de tres partes unidas mediante pinzas ROTULEX (U). La parte superior lleva enrollada externamente una resistencia eléctrica (H) que permite someter la muestra a

tratamientos térmicos que se controlan mediante un termopar (T) alojado próximo a la muestra, en la pared del recipiente. En la parte inferior de la celda van colocadas las ventanas (V) de CaF₂ transparentes a la radiación infrarroja en el intervalo estudiado (4000-1000 cm⁻¹). El portamuestras (M) está construido en oro y, como se puede apreciar en el dibujo, presenta un ensanchamiento con un orificio central que es donde se coloca la muestra. Este portamuestras va unido a una cadena de oro que termina en un imán (II), de modo que puede ser accionado por otro imán externo (IE), pudiéndose así desplazar suavemente la muestra a la zona de calentamiento (H), o

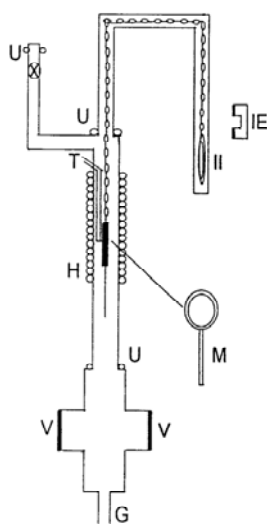


Fig. II.1. Celda empleada para el registro de los espectros FT-IR de especies adsorbidas

¹⁰ V. Rives, C. Martín, A. Montero; *Patente 200100688*, 2001

situarla entre las ventanas de CaF_2 para registrar el espectro, para lo cual el portamuestras lleva en su parte inferior una guía de oro que se introduce en la ranura (G), de manera que la pastilla queda colocada paralelamente a las ventanas de CaF_2 y perpendicular a la radiación. La celda se une a un sistema de vacío por medio de una pinza ROTULEX 13/5.

II.2.9. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La técnica XPS da información de la composición química, del entorno químico y del estado de oxidación de los elementos en la superficie de los sólidos.

Los análisis XPS se realizaron a temperatura ambiente con un espectrómetro de fotoelectrones SSI X-probe (SSX-100/206) de la marca FISONS equipado con una fuente monocromática de rayos X, (AlK_{α} = 1486.6 eV) y un analizador semiesférico. La energía del analizador se ajustó a 50 eV y el área de análisis ("spot size") a aproximadamente 1.4 mm². En estas condiciones, la resolución de la energía estimada a partir del ancho a media altura del pico del $\text{Au4f}_{7/2}$ de una muestra de oro, fue de 1.1 eV. El efecto de carga se ajustó a un valor de 6 eV, para lo cual se colocó una rejilla de níquel de 3 mm por encima de la muestra. Las muestras en polvo se colocaron en cúpulas de acero inoxidable de 4 mm de diámetro, sobre un carrusel cerámico y se desgasificaron toda la noche a una presión de 10^{-5} Pa en la cámara de pretratamiento. A continuación se introdujeron en la cámara de análisis donde la presión era de aproximadamente 10^{-7} Pa. Las energías de enlace se calcularon tomando como referencia la componente C-(C, H) del C1s fijada a 284.8 eV. Para cada muestra, se realizó en primer lugar un espectro de baja resolución (intervalo de 900 eV), seguido de espectros de alta resolución (20-30 eV) para el C1s, O1s, los elementos específicos de cada muestra y C1s nuevamente para comprobar que no hubieran ocurrido desplazamientos en las energías de enlace.

La descomposición de los picos se realizó a partir de la rutina de un programa, CASA-XPS, que utiliza un método de ajuste de mínimos cuadrados utilizando para cada componente una mezcla de curvas Gaussianas a

Lorenzianas (85 a 15%) y un ajuste de línea de base del tipo Shirley no lineal ^[11].

Las relaciones de concentraciones atómicas se calcularon a partir de las intensidades de los picos registrados, corregidos con los factores de sensibilidad teóricos basados en las secciones transversales de Scofield.

II.2.10. Quimisorción de monóxido de carbono

La dispersión metálica del Pd se estimó usando esta técnica. Las medidas se realizaron en un aparato MICROMERITICS Pulse Chemisorb 2700 utilizando un analizador TCD. A las muestras (0.15 g) se les realizó un pretratamiento de reducción siguiendo el siguiente protocolo:

- en atmósfera de H₂ puro, se calentaron desde temperatura ambiente hasta 100 °C, manteniéndolo esa temperatura durante 30 min, y se prosiguió el calentamiento hasta 400 °C, permaneciendo a esa temperatura durante 3 h. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C·min⁻¹;
- posteriormente en atmósfera de He, y a 400 °C, permanecieron 1 h, y después se las enfrió hasta temperatura ambiente.

A esta temperatura, se inyectaron volúmenes constantes de CO. A partir de la cantidad de CO quimisorbido se evaluó la dispersión del metal en la muestra (asumiendo la siguiente estequiometría: 1 molécula de CO por 1 átomo de metal), utilizando la siguiente ecuación:

$$D (\%) = \frac{[(\Sigma \Delta \text{Área} \cdot V_{\text{bucle}}) / \text{Área máxima}]}{22.414 \cdot M_{\text{muestra}} \cdot W} \cdot 10^{-6} (l/\mu l) \cdot MM \cdot (T_1/T_2) \cdot 100$$

donde:

- "Área", corresponde al CO quimisorbido por la muestra, calculado como diferencia entre el área máxima y el valor de área que nos proporciona la señal del TCD (correspondiente a la cantidad de CO no quimisorbido por la muestra)
- "Área máxima", corresponde al punto de saturación de la muestra.

¹¹ D.A. Shirley; *Adv. Chem. Phys.* 23 (1973) 85

- V_{bucle} es el volumen inyectado de CO, 71.74 μl
- MM es la masa molar del metal, en nuestro caso, Pd
- 22.414 es el volumen ocupado por un gas ideal a presión de 1 atm. y 273.15 K (T_1)
- T_2 es la temperatura de trabajo expresada en K
- M_{muestra} es la masa de la muestra empleada en el análisis
- W es el porcentaje de metal que contienen las muestras, expresado en %

II.2.11. Tratamiento de los datos catalíticos en la DOP y en la OS de propeno

Se realizaron tres medidas en cada ensayo catalítico a cada una de las temperaturas de reacción indicadas en el protocolo de análisis (Capítulo III, *Epígrafes III.2.2 y III.3.2.* y Capítulo IV, *Epígrafe IV.3*), tomando el valor de la media de las tres. Las medidas a 130 °C, temperatura a la que no hay actividad catalítica, sirven de referencia.

Los parámetros estudiados fueron: la actividad catalítica, expresada en términos de la conversión, C_i , de los reactantes C_3H_8 y O_2 para la DO de propano a propeno (Capítulo III) y C_3H_6 y O_2 para la oxidación selectiva de propeno a acroleína (Capítulo IV); los rendimientos, R_p , y las selectividades, S_p , a los diferentes productos de reacción, C_3H_6 y CO_x para la DOP y C_3H_4O y CO_x para OS de propeno.

La *Conversión del reactante*, C_i , expresa la cantidad relativa de reactivo transformado durante la reacción y corresponde al número de moles de reactivo transformado por mol de reactivo en la alimentación, en tanto por ciento:

$$C_i = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de reactivo transformado}}{\text{n}^\circ \text{ de moles de reactivo en la alimentación}} \cdot 100$$

El *Rendimiento de un producto p*, R_p , expresa la cantidad de producto obtenido selectivamente respecto a la cantidad de reactivo en la alimentación, en tanto por ciento:

$$R_p = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles formado}}{\text{n}^\circ \text{ de moles de reactivo en la alimentación}} \cdot 100$$

La *Selectividad a un producto p*, S_p , corresponde a la proporción de producto selectivamente obtenido respecto a la cantidad de reactivo convertido, en tanto por ciento:

$$S_p = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles formado}}{\text{n}^\circ \text{ de moles de reactivo transformado}} \cdot 100$$

Por tanto, se cumple que:

$$S_p = \frac{R_p}{C_i} \cdot 100$$

También, se ha calculado la conversión de reactivo normalizada y el rendimiento normalizado de un producto por unidad de superficie específica:

La *Conversión normalizada por unidad de superficie específica* ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) de un reactivo C_i viene dada por:

$$C_i = \frac{C \cdot N}{100 \cdot S \cdot M}$$

donde:

- C_i = conversión del reactivo i (%)
- N = μ moles del reactivo i transformado por unidad de tiempo ($\mu\text{mol s}^{-1}$)
- S = superficie específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) del catalizador
- M = masa del catalizador (g)

El *Rendimiento normalizado por unidad de superficie específica* ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) de un producto p , R_p , viene dado por:

$$R_p = \frac{R \cdot N}{100 \cdot S \cdot M}$$

donde:

- R = rendimiento del producto p (%)
- N = μ moles de producto formado por unidad de tiempo ($\mu\text{mol s}^{-1}$)

- S = superficie específica BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) del catalizador
- M = masa del catalizador (g)

Además, se ha calculado el rendimiento normalizado de producto por unidad de masa (g) de catalizador y por unidad de masa (g) de fase activa (Capítulo IV):

El *Rendimiento normalizado por unidad de masa de catalizador* ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) de un producto p, R_p , viene dada por:

$$R_p = \frac{R \cdot N}{100 \cdot M}$$

donde:

- R = rendimiento del producto p (%)
- N = μmoles de producto formado por unidad de tiempo ($\mu\text{mol s}^{-1}$)
- M = masa del catalizador (g)

El *Rendimiento normalizado por unidad de masa de fase activa* ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) de un producto p, R_p , está dado por:

$$R_p = \frac{R \cdot N}{100 \cdot M_{\text{fase activa}}}$$

donde:

- R = rendimiento del producto p (%)
- N = μmoles de producto formado por unidad de tiempo ($\mu\text{mol s}^{-1}$)
- $M_{\text{fase activa}}$ = masa de fase activa en el sólido (g), se consideró como tal el $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$



Capítulo III

"Influencia de las propiedades físico-químicas de los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, obtenidos mediante sol-gel e impregnación, en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano"

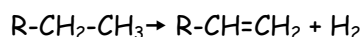
III.1. INTRODUCCIÓN

El impacto medioambiental de numerosos procesos industriales se puede reducir mediante la aplicación de nuevas tecnologías que contemplen, entre otros factores, el empleo de materias primas no contaminantes. En este sentido, los hidrocarburos saturados ligeros se presentan como una alternativa interesante a la hora de sustituir a algunos hidrocarburos aromáticos o insaturados, puesto que, en comparación, las parafinas de bajo peso molecular son bastante más baratas y mucho menos contaminantes. Por este motivo, cualquier proceso que contemple su utilización, puede ser considerado como una reacción de futuro. Este hecho, unido a la creciente demanda de olefinas de los últimos años, explica que una gran parte de las investigaciones se hayan centrado en procesos que involucren el uso de parafinas ligeras, como sustitutas de olefinas en procesos conocidos, y en la obtención de las correspondientes olefinas mediante reacciones de deshidrogenación oxidativa (DO).

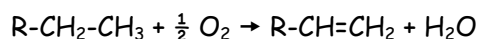
De lo expuesto hasta el momento, se deduce que a través de la mejora de los procesos de deshidrogenación oxidativa de alcanos, se podría conseguir importantes beneficios a nivel industrial, económico y medioambiental, de ahí la conveniencia de tratar con más detalle el papel que juega la presencia de un agente oxidante en estos procesos y cómo se llevan a cabo.

Es suficientemente conocido que, mediante las reacciones de deshidrogenación, una molécula de hidrocarburo se transforma en otra con un

mayor grado de insaturación, al producirse la ruptura de enlaces C-H y la formación de dobles enlaces C=C. Cuando la reacción se realiza en ausencia de un agente oxidante, el subproducto de la reacción es el hidrógeno:



mientras que, si la reacción se realiza en presencia de oxígeno, se forma agua como subproducto de la reacción:



Las potenciales ventajas que se pueden obtener por el empleo de un agente oxidante en las reacciones de deshidrogenación, se explican en base a los aspectos termodinámicos de estos procesos.

En ausencia de oxígeno, la deshidrogenación es un proceso reversible y muy endotérmico. Así, se precisan temperaturas superiores a 600 °C, para obtener conversiones de hidrocarburos de cadena corta (C₂-C₆) razonables; a bajas temperaturas, las conversiones que se obtienen son muy limitadas, debido a que son las reacciones de formación de los propios reactantes, las que se encuentran favorecidas termodinámicamente. La necesidad de que la reacción se realice a altas temperaturas, supone una gran desventaja, debido a que en estas condiciones, las reacciones secundarias de craqueo térmico y de formación de coque son difíciles de controlar, generándose productos no deseados que ocasionan la disminución de la selectividad. Además, el que este proceso tenga una naturaleza fuertemente endotérmica, obliga a un consumo de energía muy elevado, con la dificultad añadida de que ésta, como se ha indicado, ha de ser suministrada a temperaturas bastante elevadas. Por otra parte, el incremento del número de moles durante la reacción obliga, por razones de equilibrio, a operar a bajas presiones (cercanas a la atmosférica). A todos estos inconvenientes, se suman otros dos: los productos de reacción pueden actuar como inhibidores durante la misma, y el catalizador debe ser regenerado frecuentemente, ya que se desactiva con rapidez debido a la deposición del coque formado, lo que eleva, aún más, los gastos de producción.

Aún así, la deshidrogenación directa se emplea a nivel industrial para la producción de muchos de los compuestos más demandados en la actualidad,

entre los que se encuentran el eteno y el propeno. El eteno se obtiene por pirólisis no catalítica del etano, a bajas presiones y temperaturas del orden de los 900 °C, con una selectividad a eteno, aproximadamente, del 90%; mientras que, mediante pirólisis del propano se obtiene propeno y eteno.

Una alternativa interesante, a fin de superar o minimizar los inconvenientes inherentes a los procesos de deshidrogenación catalítica en ausencia de oxígeno, son las reacciones de deshidrogenación oxidativa, por las características que éstas presentan:

- son irreversibles y, por consiguiente, la conversión no está limitada por el equilibrio,
- son exotérmicas en lugar de endotérmicas. A modo de ejemplo, baste decir que las entalpías de reacción para la obtención de 1,3-butadieno a 527 °C mediante procesos de deshidrogenación en ausencia y presencia de oxígeno, son de 118.9 y -127.7 KJ·mol⁻¹ [1], respectivamente, y
- las temperaturas de reacción pueden ser mucho más bajas.

Sin embargo, el que la mezcla de hidrocarburo y agente oxidante que se introduce en la alimentación del reactor, pueda convertirse en inflamable bajo determinadas condiciones de operación, limita la composición de las mezclas reactivas aptas para ser utilizables.

El proceso de deshidrogenación oxidativa de alcanos puede ser descrito mediante un esquema simplificado, típico de reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos sobre catalizadores óxido [2-7] :

¹ J. McKetta; "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" , Vol.10, 1978

² D. Siew Hew Sam, V. Soenen, J.C. Volta; *J. Catal.* 123 (1990) 417

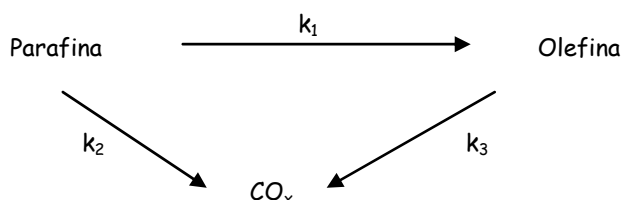
³ R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Sloczynski, J. Stoch, K. Wcislo; *Appl. Catal. A* 125 (1995) 129

⁴ J.G. Eon, R. Olier, J.C. Volta; *J. Catal.* 145 (1994) 318

⁵ G. Centi, F. Trifiro; *Appl. Catal. A* 143 (1996) 3

⁶ J.N. Michaels, D.L. Stern, R.K. Grasselli; *Catal. Lett.* 42 (1996) 135.

⁷ T. Blasco, J.M. López-Nieto; *Appl. Catal. A* 157 (1997) 117



Este proceso involucra un mecanismo paralelo-consecutivo, en el cual, el alqueno es el producto primario de la DO, mientras que los productos de oxidación total, CO_x (CO y CO_2), pueden formarse bien por combustión directa del alcano, o en una reacción consecutiva por combustión del alqueno. Se ha observado que en la activación del enlace C-H (etapa limitante de la reacción), necesaria, tanto para la oxidación de la parafina, como para la combustión de la olefina, intervienen los mismos centros activos ^[8,9]. El bajo rendimiento de olefina obtenido mediante este proceso, se debe a la mayor reactividad que presenta el alqueno, respecto a la parafina, ya que la energía del enlace más débil C-H del alcano (correspondiente a la del grupo metileno) es superior a la del C-H (del grupo alilo) en el alqueno ^[10]. Por otra parte, si la entalpía de disociación del enlace C-H fuera el único factor responsable de la relación k_1/k_3 , dicha relación no debería depender de la estructura y de las propiedades del catalizador utilizado, contrariamente a las diferencias que se han observado al emplear un catalizador u otro. Esto sugiere que en la relación k_1/k_3 y en el rendimiento de alqueno (relaciones k_1/k_2 y k_1/k_3), también, influyen otros factores tales como: *especies oxígeno superficiales y propiedades ácido-base y red-ox superficiales que, a su vez, dependen de la naturaleza del soporte, del contenido del metal presente en el sólido, y de su dispersión* ^[9,11-13], como ya se indicó en el *Capítulo I* de esta Memoria. Cabe señalar, que el nivel de conversión de la parafina afectará al grado en que se produzcan las reacciones consecutivas. Así, el catalizador será tanto más

⁸ A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A.T. Bell; *J. Catal.* 177 (1998) 343

⁹ A. Khodakov, B. Olthof, A.T. Bell, E. Iglesia; *J. Catal.* 181 (1999) 205

¹⁰ F.E. Cassidy, B.K. Donet; *CATTECH* 2 (1998) 173

¹¹ F.C. Meunier, A. Yasmien, J.R.H. Ross; *Catal. Today* 37 (1997) 33

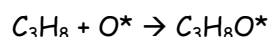
¹² E. Heracleous, M. Machli, A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos; *J. Molecular Catal. A: Chemical* 232 (2005) 29

¹³ M.C. Abello, M.F. Gómez, O. Ferretti; *Appl. Catal. A* 207 (2001) 421

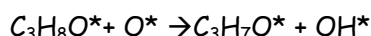
selectivo cuanto más favorezca la reacción 1, respecto de la 2 y de la 3; o, lo que es lo mismo, cuanto mayores sean las relaciones k_1/k_2 y k_1/k_3 . Si se tiene en cuenta, que la velocidad de oxidación de las olefinas depende en mayor o menor medida de su concentración, de la magnitud con que se lleve a cabo su adsorción y de la concentración de oxígeno en la mezcla reactiva, el empleo de mezclas reductoras (bajas relaciones O_2 /alcano) debería de favorecer una menor extensión de las reacciones consecutivas.

Una vez esbozada la reacción de DO de alcanos, se va a examinar en particular la deshidrogenación oxidativa de propano (DOP) sobre sistemas MoO_x . Estudios cinéticos e isotópicos ^[14] han puesto de manifiesto que esta reacción transcurre mediante un mecanismo red-ox de Mars y van Krevelen ^[15], según el cual átomos de oxígeno reticulares abstraen al átomo de hidrógeno del enlace C-H del grupo metileno del C_3H_8 (etapa limitante) en la forma siguiente:

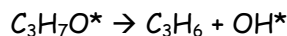
1. adsorción molecular débil del propano sobre el oxígeno reticular (O^*):



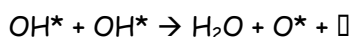
2. rotura del enlace C-H vía H-abstracción desde el propano, utilizando un oxígeno reticular cercano:



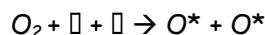
3. desorción del propeno por eliminación de un OH^* desde el alcóxido adsorbido:



4. recombinación de OH^* para dar H_2O :



5. re-oxidación de centros Mo reducidos vía quimisorción disociativa del O_2 molecular:



donde:

¹⁴ K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A.T. Bell, E. Iglesia; *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 325

¹⁵ P. Mars, D.W. Krevelen; *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41

- O^* = átomos de oxígeno reticular en MoO_x ($Mo=O$; $Mo-O-Mo$),
- OH^* = grupos hidroxilo ($Mo-O-H$),
- $C_3H_7^*$ = isopropóxido ($Mo-O-C_3H_7$), y,
- \square = vacantes superficiales asociadas con $Mo^{(n-2)+}$ o $2 Mo^{(n-1)+}$ presentes en el MoO_x reticular, (n = valencia máxima del catión, 6+).

Una vez conocido el mecanismo por el que transcurre la DO de alcanos y, en particular, la DOP, si se pretende llegar a optimizar el rendimiento y la selectividad de estos procesos, se impone un estudio más pormenorizado de los factores que afectan a las propiedades catalíticas de los catalizadores que participan en ellos.

Uno de estos factores está relacionado con la naturaleza, el contenido y la dispersión de las especies activas y selectivas en la reacción de DOP [11-13,16]. En catalizadores del tipo $MoO_x/\gamma-Al_2O_3$ y MoO_x/TiO_2 , preparados por el método de impregnación y con contenidos de Mo equivalentes a una monocapa, se ha demostrado que las especies superficiales son amorfas y están bien dispersas sobre el soporte, en unidades monoméricas y/o poliméricas de MoO_x [12]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Kim y col. y Hu y col. [17,18], quienes han realizado una extensa investigación mediante espectroscopia Raman *in situ*, a cerca de la estructura de las especies oxomolibdeno dispersas sobre diferentes soportes. Estos autores han encontrado que para un cubrimiento de una monocapa sobre Al_2O_3 , coexisten especies MoO_x poliméricas superficiales distorsionadas, en coordinación tetraédrica, con especies tetraédricas aisladas. Además, se han detectado especies MoO_x menos polimerizadas sobre el TiO_2 que sobre la $\gamma-Al_2O_3$. Sin embargo, la similitud de las vibraciones M-O, confirman la presencia de especies de Mo que no difieren significativamente en su estructura.

Otro factor a considerar son las propiedades red-ox del catalizador. En este sentido, conviene tener presente que la reacción de DOP transcurre a

¹⁶ R.B. Watson, U.S. Ozkan; *J. Catal.* 191 (2000) 12

¹⁷ D.S. Kim, I.E. Wachs, K. Segawa; *J. Catal.* 146 (1994) 268

¹⁸ H. Hu, I.E. Wachs, S.R. Bare; *J. Phys. Chem. B* 99 (1996) 10897

través de un mecanismo red-ox de Mars y van Krevelen, como se ha indicado anteriormente. Así, se ha observado que existe una clara relación entre la actividad catalítica y la reducibilidad del catalizador del óxido metálico soportado, debido a que la presencia de dichos cationes metálicos y la variación de su estado de oxidación facilitarán el transcurso de la reacción. Por otra parte, la reducibilidad del catalizador podría aumentarse incrementando la temperatura de reacción, lo que generalmente implicaría un aumento de la formación de productos mediante la DOP. Otra vía de modificación de la reducibilidad del catalizador puede ser la incorporación de algunos dopantes que, a su vez, podrían mejorar la eficacia de los catalizadores en la DOP. Así, los resultados obtenidos en la DOP con catalizadores de vanadio soportados sobre Al_2O_3 a los que se les adicionaron diferentes dopantes, sugieren que a mayor reducibilidad de las especies vanadio, provocada por los dopantes, mayor actividad catalítica^[19]. Sin embargo, Kim y col.^[17] han puesto de manifiesto en el caso de la oxidación de metanol, que la reducción superficial del catalizador no sigue la misma tendencia que la observada durante la reducción a temperatura programada en atmósfera de hidrógeno. Según Bañares y col.^[20] el desacuerdo entre estas dos posturas surge del hecho que, muchos trabajos correlacionan la actividad del catalizador con la reducción de la masa del mismo, y no con la reducción de los centros superficiales del catalizador; estos autores sostienen que las propiedades de reducción de ambos, deben diferir significativamente, dando lugar a diferentes conclusiones. Por otra parte, la re-oxidación del catalizador podría ser un factor a tener en cuenta en las propiedades catalíticas de estos materiales. Sin embargo, al transcurrir a gran velocidad, no ejerce efecto sobre la velocidad de la reacción.

Otro aspecto a tener en cuenta es el carácter ácido-base del catalizador, el cual ejerce un control importante sobre la selectividad del proceso. La acidez de los alcanos aumenta cuando aumenta el número de carbonos; del mismo modo varía la facilidad de oxidación, ya que la fuerza del enlace C-H descende en este mismo sentido. Así, si comparamos las selectividades a olefinas durante la DO de alcanos C_2-C_4 , con catalizadores de vanadio de

¹⁹ J.M. López Nieto, R. Coenraads, A. Dejoz, M.I. Vázquez; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 443

²⁰ M.A. Bañares; *Catal. Today* 51 (1999) 319

diferente carácter ácido (acidez: $VMgO < VMgAlO < VO_x/Al_2O_3$) se observa que la DO de etano se favorecería sobre los catalizadores más ácidos (VO_x/Al_2O_3), mientras que, la DO de propano y butano se favorecería sobre catalizadores más básicos ($VMgO$ y $VMgAlO$)^[21,22]. Estos resultados se han explicado en función de la mayor o menor interacción de los productos intermedios de reacción con el catalizador, lo que podría favorecer la formación de olefinas o de productos de combustión, respectivamente^[21,23]. También, se ha investigado la influencia que ejercen algunos óxidos alcalinos utilizados como dopantes en la selectividad a olefinas con catalizadores VO_x/Al_2O_3 , así, durante la DO de propano o butano tuvieron un claro efecto beneficioso^[19,23-25], mientras que, en la DO de etano^[24] con esos mismos catalizadores tienen un efecto inhibitor. Otros autores^[22,26] sostienen que la reactividad de los centros activos está gobernada por los enlaces formados con el soporte (y la actividad de las especies de oxígeno en esos enlaces) durante la interacción química entre los grupos OH superficiales y las sales precursoras. Esto depende, a su vez, de las propiedades ácido-base del soporte. Corma y col.^[22] han demostrado para la DOP que los catalizadores más selectivos a propeno son aquellos que presentan centros básicos. La presencia de centros básicos facilita la rápida desorción del propeno (más básico que el propano) desde la superficie del catalizador, aumentando así la selectividad.

Otro aspecto parece también tener importancia en el desarrollo de catalizadores de MO_x soportados. De acuerdo con Kung y col.^[27] la selectividad hacia la formación de olefinas, frente a la formación de productos que contienen oxígeno, se encuentra notablemente afectada por la habilidad del catalizador para formar enlaces C-O con el hidrocarburo superficial, lo cual

²¹ P. Concepción, A. Galli, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez; *Topics Catal.* 3 (1996) 451

²² A. Corma, J.M. López Nieto, N. Paredes, M. Pérez, Y. Shen, H. Cao, S.L. Suiz; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1992) 213

²³ T. Blasco, J.M. López-Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez; *J. Catal.* 157 (1995) 271

²⁴ A. Galli, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez; *Catal.Lett.* 34 (1995) 51

²⁵ P. Concepción, J.M. López Nieto; *Catal. Comm.* 2 (2001) 363

²⁶ B. Grzybowska-Swierkosz; *Topics Catal.* 21 (2002) 35

²⁷ H.H. Kung; *Adv. Catal.* 40 (1994) 1

depende de la reactividad de las especies de oxígeno y del número de oxígenos reactivos disponibles durante la reacción.

En los próximos años se espera no sólo conseguir la mejora en el tipo de reactores, que puedan minimizar las reacciones consecutivas (combustión de las olefinas formadas), y alejar el problema del manejo de las mezclas de hidrocarburos con oxígeno, sino también, el desarrollar nuevos sistemas catalíticos más eficaces. Así, parece claro que una gran parte de las investigaciones se dirigirán hacia la modificación de los catalizadores, no sólo con el objetivo de intentar obtener materiales más activos y selectivos, sino también con ciertos requerimientos texturales y de estabilidad térmica.

En el trabajo que se describe en este Capítulo se ha llevado a cabo la preparación de catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, con diferentes contenidos en Mo, mediante: (1) impregnación de soportes preparados por sol-gel con heptamolibdato amónico y, posterior calcinación, y (2) sol-gel. Además, todos los sólidos obtenidos han sido caracterizados, con el fin de analizar la influencia que ejerce el método de preparación, el contenido en Mo y el soporte, en las propiedades físico-químicas de los sólidos responsables, por ende, de su comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de propano.

III.2. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ EN LA DOP

III.2.1. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se prepararon mediante dos métodos: (1) impregnación del soporte alúmina, previamente obtenido por el método sol-gel, con heptamolibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA), y posterior calcinación y (2) sol-gel, **Fig. III.1**. Los sólidos han sido designados como XMA-Y, donde X= contenido en Mo equivalente a 18 ó 31% en peso de MoO_3 , e Y= método de preparación: (I) impregnación y (SG) sol-gel. Con fines comparativos, también se ha preparado MoO_3 calcinando HMA en aire durante 5 h.

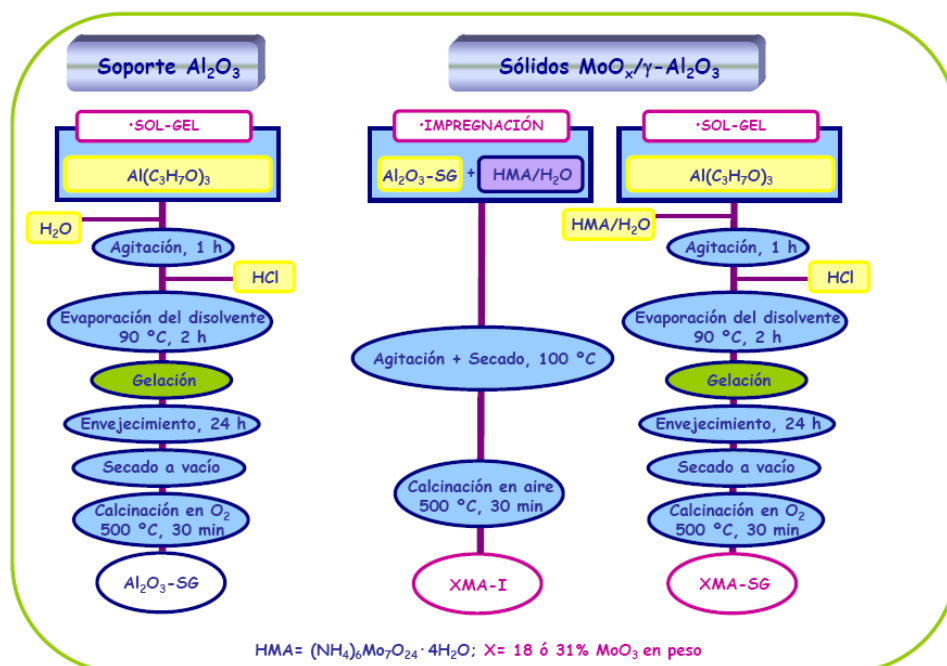


Fig. III.1. Esquema de preparación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$, y de los catalizadores XMA-Y (X= contenido en Mo equivalente a 18 ó 31% en peso de MoO_3 ; Y= método de preparación: I (impregnación) y SG (sol-gel))

El soporte, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$, se preparó por hidrólisis de isopropóxido de aluminio (III), $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$, en medio ácido ^[28-30]. La hidrólisis del $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ (40.84 g) en H_2O (353 ml) puede ser descrita de la forma siguiente:



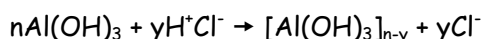
La mezcla obtenida fue agitada durante 60 min. En exceso de agua precipita el $\text{Al}(\text{OH})_3$. Los agregados de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fueron peptizados en forma de coloides estables por acidificación de la suspensión con HCl (32%, 0.30 ml), ya que la presencia de H^+ sobre la superficie de los agregados de $\text{Al}(\text{OH})_3$ favorece la formación de cargas positivas en las partículas coloidales, de tal

²⁸ Z. Liu, B. Liu, M. Zhang, J. Kong, J. Deng; *Anal. Chim. Acta* 392 (1999) 135

²⁹ B.E. Yoldas; *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 54 (1975) 286

³⁰ B.E. Yoldas; *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1856

forma que éstas pueden existir en un estado estable. Este proceso se puede describir en la forma siguiente:



La relación molar isopropóxido: agua: ácido fue de 1:100:0.02. El isopropanol formado *in situ* se evaporó de la suspensión, mediante calentamiento continuo a 90 °C durante 2 h y, el gel resultante, primero se envejeció a la misma temperatura durante 24 h y, posteriormente, se secó a vacío a 35 °C, obteniéndose el xerogel bohemita. La calcinación se realizó en atmósfera de oxígeno ($50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a 250 °C durante 30 min, para eliminar los residuos orgánicos, y se prosiguió la calcinación hasta alcanzar 500 °C, manteniéndose esta temperatura durante 30 min (la velocidad de calentamiento fue de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Para la preparación de los catalizadores mediante el método de impregnación^[31], se incorporó la fase de Mo al soporte de la siguiente forma: a 1 g de Al_2O_3 -SG se le adicionó una disolución acuosa de HMA con la concentración de Mo necesaria (0.2803 ó 0.5606 g de HMA en 100 ml de agua destilada), para obtener, tras la calcinación, sólidos con un contenido de Mo equivalente a 18 y 31% en peso de MoO_3 (correspondientes a 0.5 ó 1 monocapas geométricas de MoO_3 calculadas teniendo en cuenta la superficie ocupada por una "molécula" de MoO_3 , $15\cdot 10^{-4} \text{ pm}^2$ ^[32], y la superficie específica del soporte, $287 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). La suspensión fue agitada vigorosamente con calentamiento continuo para la eliminación del disolvente por evaporación y, posteriormente, se secó en una estufa a 100 °C durante 18 h. La calcinación se realizó en un horno al aire a 500 °C durante 30 min (la velocidad de calentamiento fue $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Los catalizadores sol-gel se obtuvieron adicionando una solución acuosa de HMA a una solución ácida de $Al(C_3H_7O)_3$. Tanto la relación alcóxido:alcohol:agua:ácido, como las etapas de evaporación del disolvente,

³¹ J. Leyrer, M. Zaki, H. Knözinger: *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4775

³² T. Fransen, P.C. Van Berge, P. Mars, en "*Preparation of Catalysts*" (Eds. B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet), p. 405, Elsevier, Amsterdam, 1976

envejecimiento, secado y calcinación, se realizaron de igual forma que en la obtención de la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$.

III.2.2. Procedimiento experimental de la catálisis

El dispositivo experimental utilizado en esta reacción se muestra en la Fig. III.2.

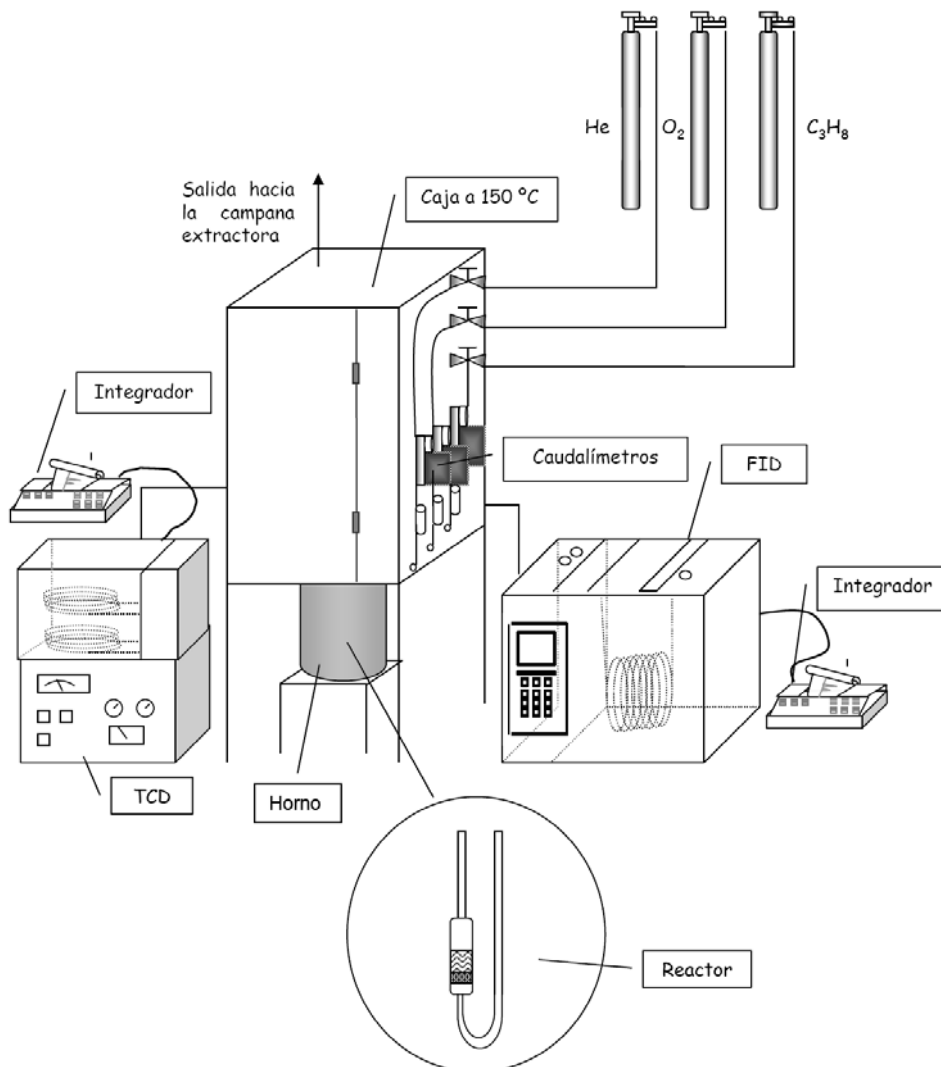


Fig. III.2. Esquema del dispositivo experimental utilizado en el test catalítico

El reactor se dispone verticalmente dentro de un horno tubular y la temperatura se controla mediante un termopar alojado en el interior del horno,

conectado a su vez a un regulador de temperatura. Experimentalmente se comprobó si existían fluctuaciones de temperatura en el lecho del reactor donde estaba situada la muestra, para lo cual se colocó un termopar exterior junto a la muestra. Se determinó que las variaciones eran mínimas (± 3 °C). El diámetro interior y la longitud del reactor son de 5 mm y 23 cm, respectivamente. Las medidas catalíticas se realizaron a presión atmosférica. El catalizador (100 mg) se colocó dentro del reactor sobre un lecho de lana de cuarzo. El tamaño de tamizado es de 250 y 420 μm . La velocidad espacial fue de 0.13 s^{-1} , y los test se realizan entre las temperaturas de 450 y 525 °C. El flujo total fue de $33\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. El flujo de cada gas se controló mediante caudalímetros apropiados a cada especie gaseosa (FLOW CONTROLLER; FC31, PRO08, MFCB). El flujo de alimentación fue una mezcla de $C_3H_8:O_2:He=2.4:7.3:90.3$ correspondientes a las presiones parciales de 55.27, 18.42 y 686.30 mm Hg, respectivamente (relación oxígeno/propano= 3/1). El dispositivo posee sistemas de seguridad constituidos por válvulas para la detección de sobrepresión y sensores de sobrecalentamiento. En este trabajo el análisis de los gases que salen del reactor se realizó en un cromatógrafo modelo HP 6890 SERIES GC, equipado con un detector catarométrico (Detector de Conductividad Térmica, TCD). Dos columnas fueron dispuestas en serie: la columna empaquetada encargada de separar CO_2 , C_3H_8 y C_3H_6 es una PORAPACK R 80/100 y la otra columna que realiza el análisis del O_2 y del CO es una TAMIZ MOLECULAR SIEVE 5A 80/100. Ambas fueron suministradas por SUGELABOR S.A. El gas portador de las dos columnas fue He.

III.2.3. Resultados

III.2.3.1. Caracterización físico-química

III.2.3.1.1. Composición másica de los catalizadores

Dado que los sólidos no fueron filtrados durante el proceso de síntesis, el disolvente fue eliminado lentamente por evaporación, los porcentajes de Mo y Al obtenidos mediante análisis químico elemental concuerdan, dentro del error experimental, con los valores originales.

III.2.3.1.2. Análisis térmicos

Debido a que los sólidos $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no contienen cationes susceptibles de sufrir procesos de oxidación, resulta independiente la elección de la atmósfera de trabajo, así, en esta ocasión, se optó por registrar los diagramas en oxígeno.

En la **Fig.III.3** se presentan los diagramas TG/DTA del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$.

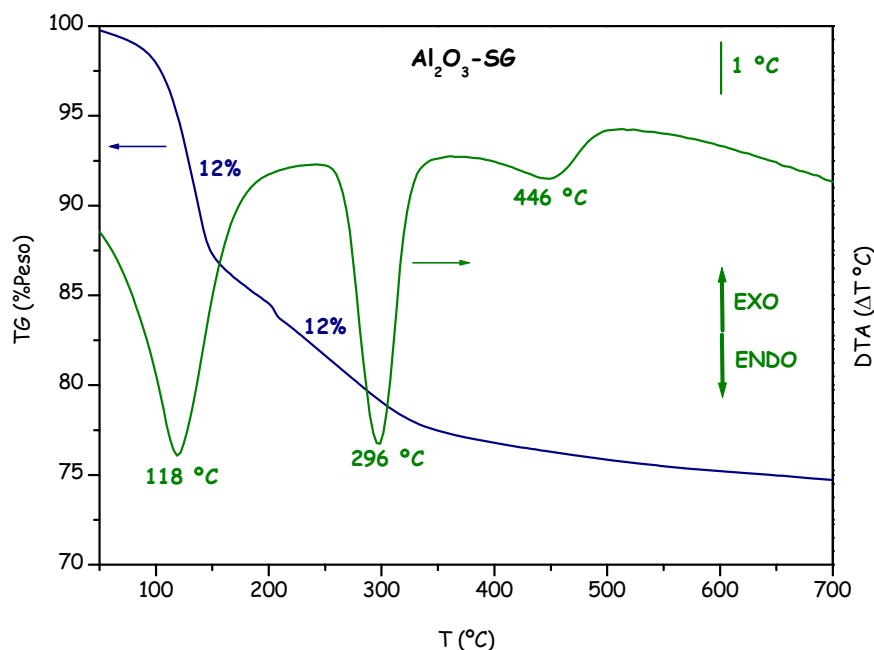
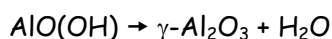


Fig.III.3. Diagramas TG/DTA del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$

El diagrama DTA presenta tres efectos endotérmicos. El pico intenso y agudo a 118 °C está originado, probablemente, por la eliminación de agua y alcohol fisisorbidos, y se corresponde con una pérdida de peso en el TG del 12%, entre temperatura ambiente y 150 °C. A partir de esta temperatura, se registran dos efectos endotérmicos, uno intenso y agudo a 296 °C, y otro de poca intensidad a 446 °C. Estos dos picos están originados por la

deshidroxilación de la bohemita deshidratada y su transformación cuantitativa a $\gamma-Al_2O_3$ [33], según la reacción:



y, se relacionan con una pérdida de peso en el TG del 12%, en el intervalo de temperatura comprendido entre 160 °C y 460 °C.

Teniendo en cuenta que todos los sólidos $MoO_x/\gamma-Al_2O_3$ obtenidos, independientemente del método de preparación, se han sintetizado utilizando como fuente de Mo el HMA, se han incluido también en la Fig.III.4, como referencia, los diagramas TG/DTA del HMA.

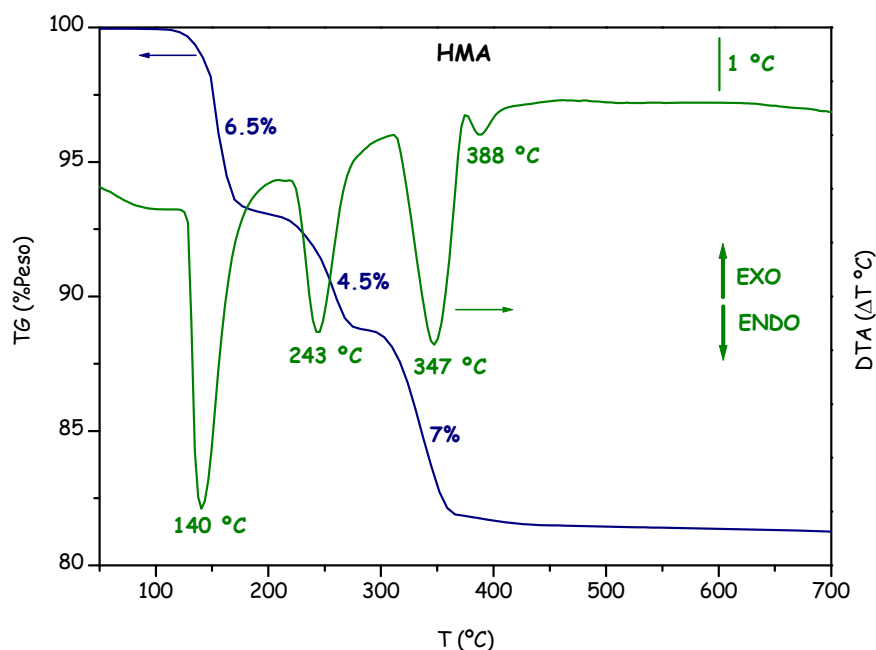


Fig.III.4. Diagramas TG/DTA del $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

El diagrama DTA de la sal presenta cuatro efectos endotérmicos. El pico intenso y agudo a 140 °C está originado por la pérdida del agua de hidratación y le corresponde una pérdida de peso del 6.5% entre temperatura ambiente y 180 °C. A partir de esta temperatura se registran tres efectos endotérmicos,

³³ G. Urretavizcaya, A.L. Cavalieri, J.M. Porto López, I. Sobrados, J.Sanz; *J. Mater Synth. Process* 6 (1998) 1

dos de ellos agudos e intensos a 243 °C y 347 °C, respectivamente, y un tercero de poca intensidad a 388 °C. Estos tres picos están originados por la descomposición del heptamolibdato amónico anhidro a MoO_3 , con desprendimiento de agua y amoníaco, y le corresponde una pérdida de peso en el TG aproximadamente del 11.5%, en el intervalo de temperatura comprendido entre 170 °C y 420 °C.

En la **Fig. III.5** se presentan los diagramas TG/DTA de los catalizadores preparadas por impregnación, XMA-I. El DTA de la muestra 18MA-I presenta un efecto endotérmico, aproximadamente, a 112 °C, que se puede asignar a la eliminación de agua. Además, en el DTA del sólido 31MA-I se observan otros dos efectos endotérmicos entre 195 °C y 350 °C, coincidentes con los observados en el DTA del HMA, y que han sido asignados a la descomposición de la sal a MoO_3 , con desprendimiento de NH_3 (g) y H_2O (g), y uno exotérmico a 416 °C que se puede atribuir a la cristalización del MoO_3 . Los efectos encontrados para los catalizadores 18MA-I y 31MA-I, se corresponden con una pérdida continua de peso en el TG de, aproximadamente, 7%.

En la **Fig. III.6** se presentan los diagramas TG/DTA de los catalizadores obtenidos por el método sol-gel, XMA-SG. Los diagramas para las muestras 18MA-SG y 31MA-SG tienen un perfil DTA similar, presentando dos efectos endotérmicos, el primero a 118-128 °C y el segundo a 424-402 °C, originados, como en el caso del soporte Al_2O_3 -SG, por la eliminación de agua y alcohol fisisorbidos y por la descomposición de la bohemita a la fase γ , respectivamente. Estos efectos se corresponden con una pérdida continua de peso en el TG de, 17% y 24%, según se trate del sólido 18MA-SG o del 31MA-SG.

En los diagramas TG de todos los sólidos analizados se observa que a partir de 450 °C no se produce ningún cambio estructural, por ello se seleccionó 500 °C como temperatura de calcinación para la preparación de los catalizadores, similar a la elegida por otros autores ^[3,13].

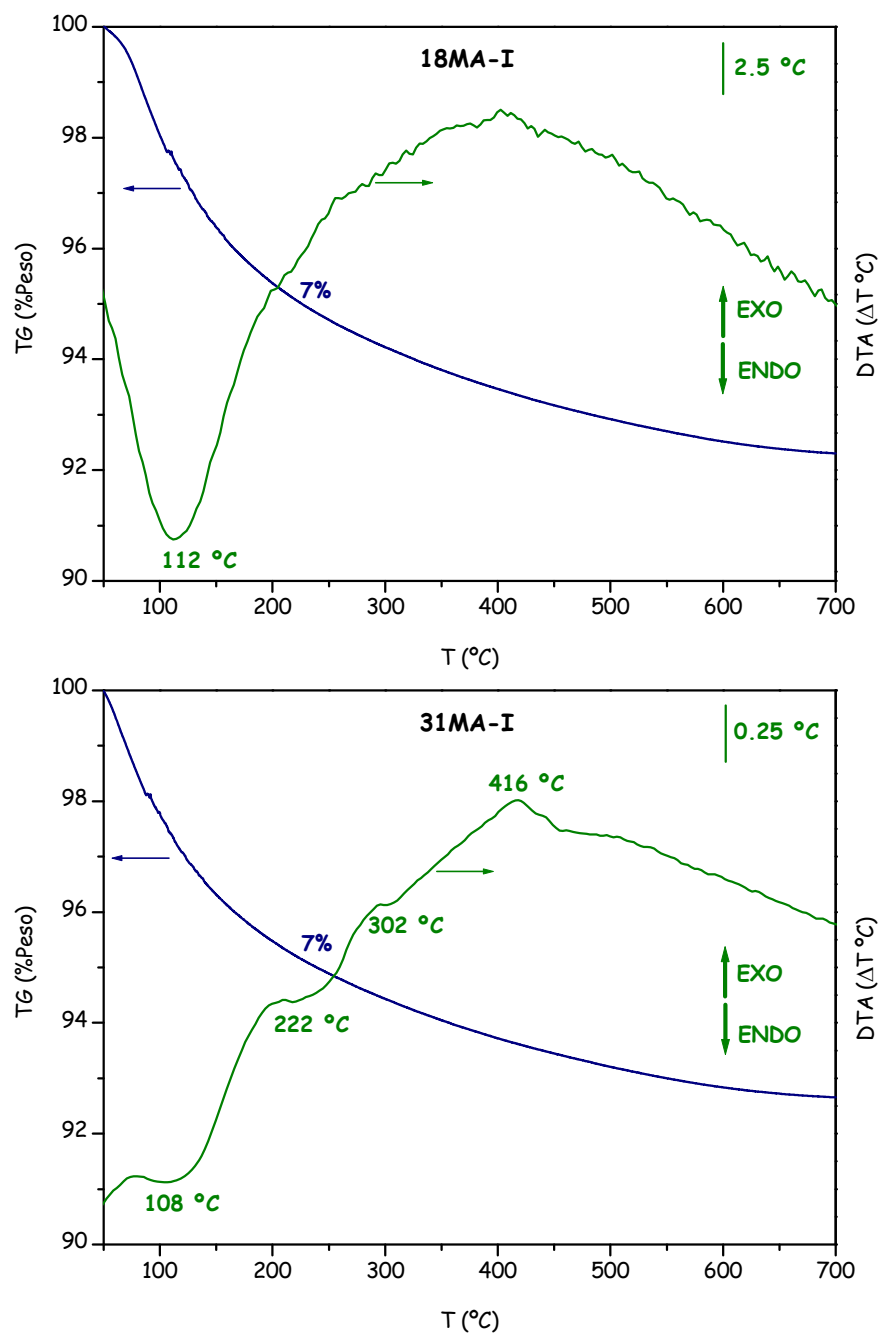


Fig.III.5. Diagramas TG/DTA de los catalizadores preparados por impregnación, XMA-I

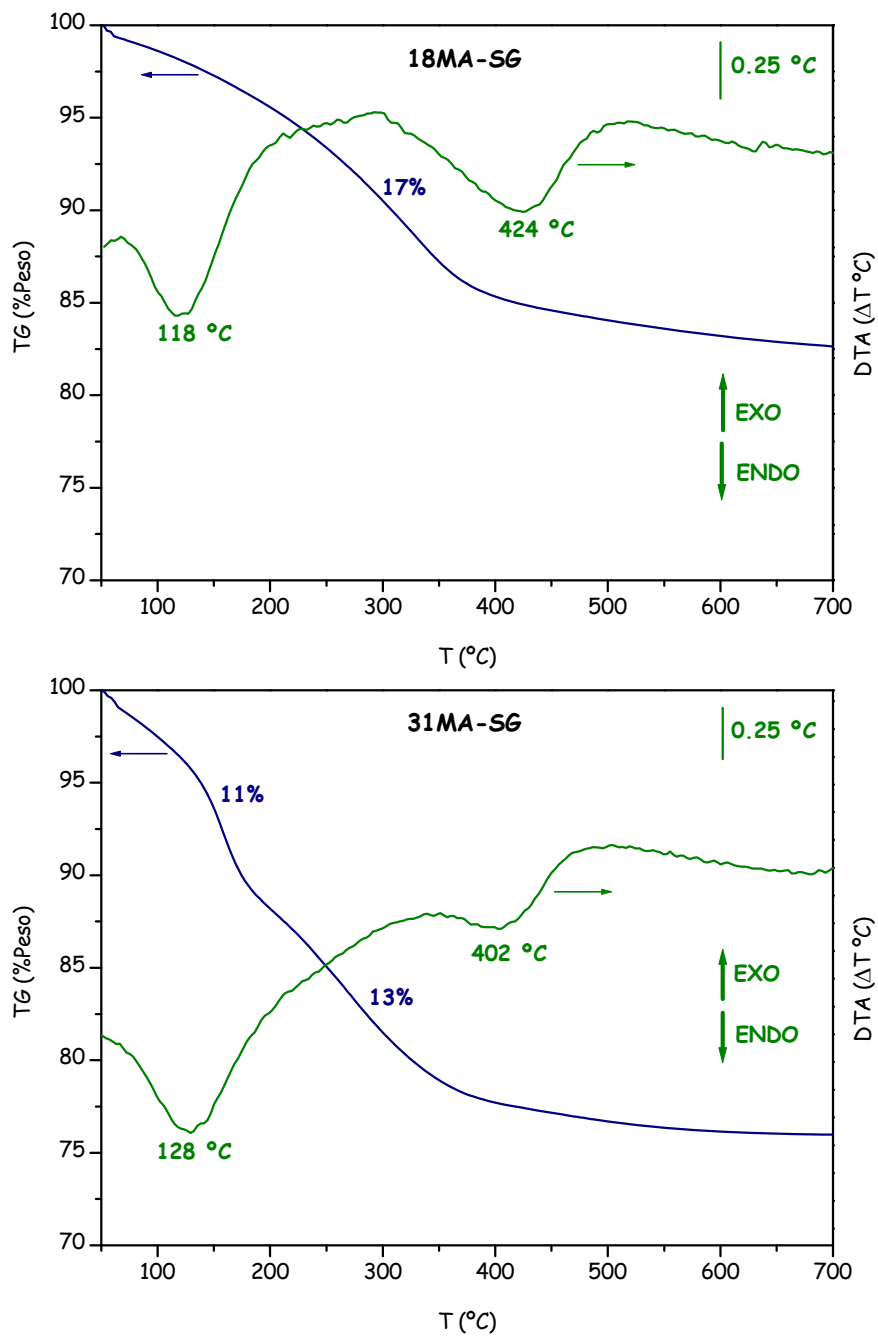


Fig. III. 6. Diagramas TG/DTA de los catalizadores preparados por el método sol-gel, XMA-SG

III.2.3.1.3. Propiedades estructurales y texturales

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se determinaron mediante PXRD.

El difractograma del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$ muestra exclusivamente las líneas de difracción de la fase γ -alúmina (ficha ASTM 4-0875), **Fig.III.7**; cuyos picos más intensos correspondientes a los planos de difracción (400) y (440) aparecen a 1.95 y 1.40 Å, respectivamente.

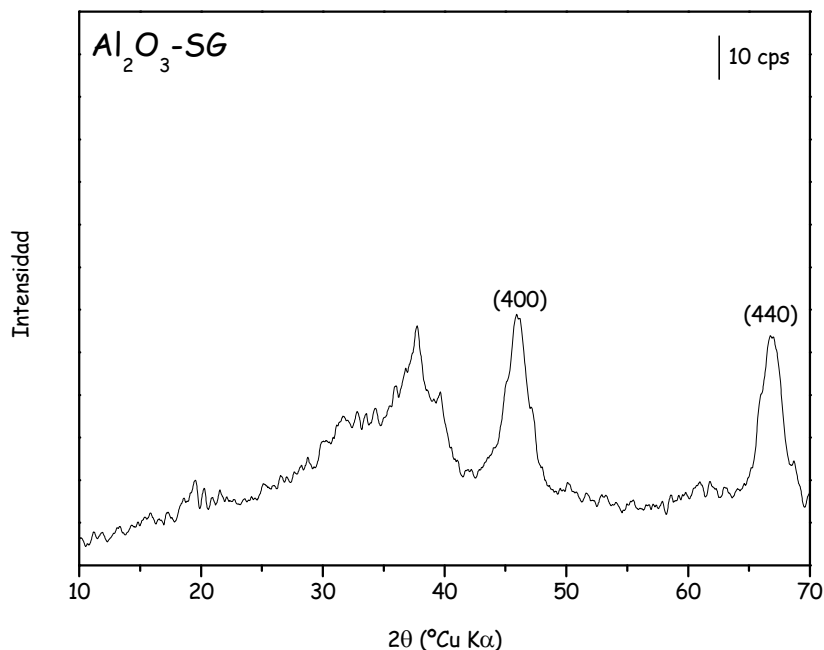


Fig.III.7. Difractograma de rayos-X del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$

En la **Fig.III.8** se recoge, con fines comparativos, el difractograma del MoO_3 cristalino (molibdita, ficha ASTM 5-0508); en él se observan picos intensos a 3.26, 3.46 y 3.81 Å que corresponden a los planos de difracción (021), (040) y (110), respectivamente.

Los difractogramas de los sólidos XMA-I se incluyen en la **Fig.III.9** junto con el del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$. Todos ellos presentan los picos de difracción característicos de la γ -alúmina. Además, en el sólido con mayor contenido en molibdeno, 31MA-I, se observan los picos de difracción característicos del MoO_3 cristalino, y picos muy débiles de subóxido de

molibdeno Mo_8O_{23} (ficha ASTM 5-0339) a 4.23, 4.01 y 3.39 Å ($2\theta = 20.96^\circ$, 22.16° y 26.28° , respectivamente). En un principio, se pensó que la presencia de Mo_8O_{23} podría deberse a una calcinación incompleta en aire, por ello, se sintetizaron las muestras XMA-I, de nuevo, y se las sometió a calcinación en atmósfera de oxígeno, con el objeto de que todo el subóxido se transformara en óxido; sin embargo, no se observó variación alguna en el difractograma de los sólidos. Por otra parte, la ausencia de picos de difracción de especies molibdeno en el sólido con menor contenido de Mo, 18MA-I, indica que estas especies tienen naturaleza amorfa y están altamente dispersas sobre el soporte.

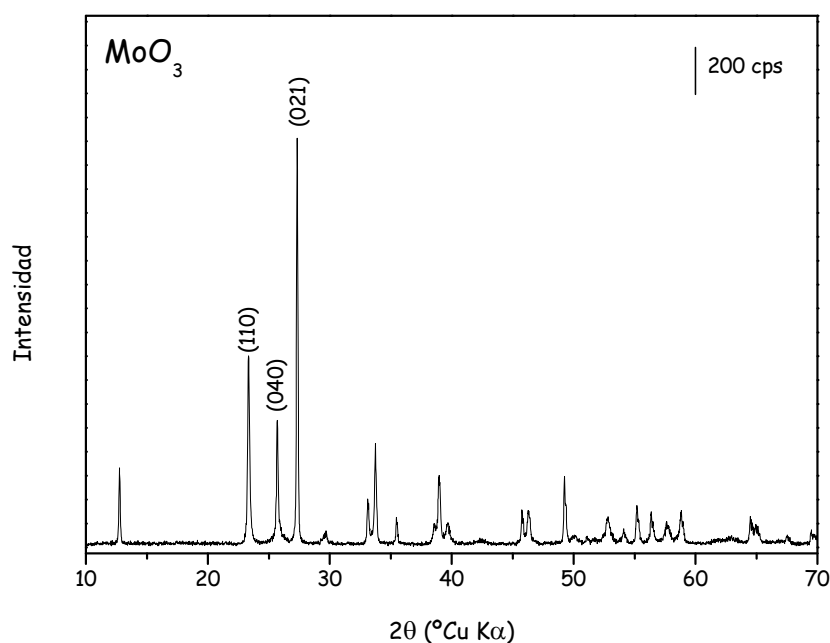


Fig. III. 8. Difractograma de rayos-X del MoO_3 cristalino (molibdita)

Con respecto a las muestras preparadas por sol-gel, en los difractogramas, **Fig. III. 10**, solamente se observan los picos de difracción característicos de la γ -alúmina. La ausencia de las líneas de difracción correspondientes a fases cristalinas de molibdeno indica que con el método sol-gel se consigue una mayor dispersión de la fase activa que con el de impregnación.

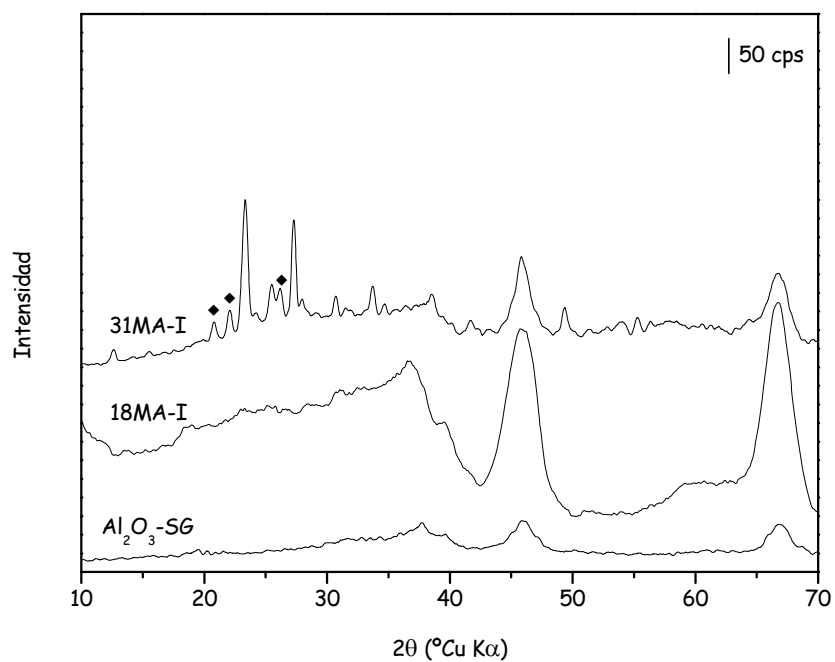


Fig.III.9. Difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados por impregnación, XMA-I. (◆) Mo_3O_{23}

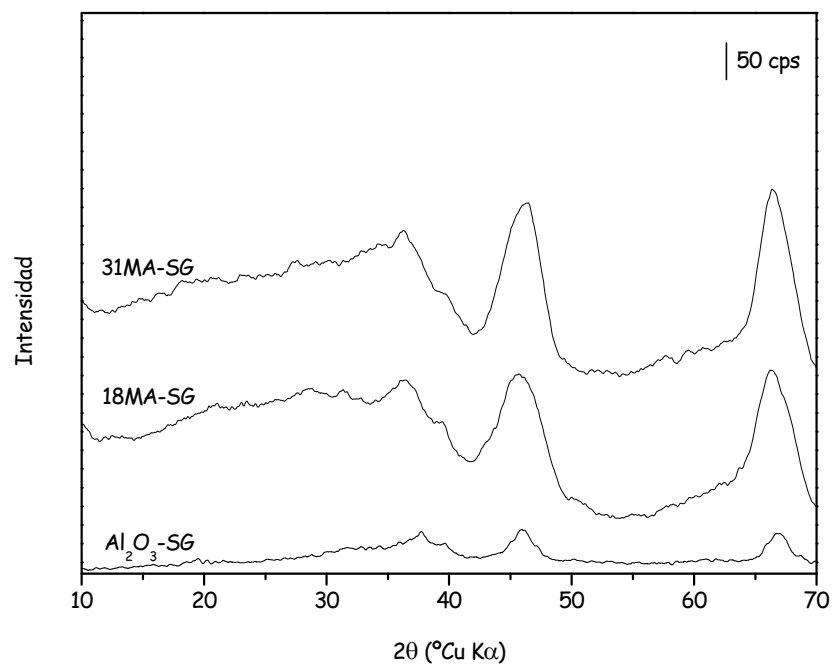


Fig.III.10. Difractogramas de rayos-X de los catalizadores XMA-SG

El espectro láser Raman (LR) del MoO_3 (molibdita) en el intervalo comprendido entre 750 y 1150 cm^{-1} , **Fig.III.11**, presenta bandas a 678 (no mostrada), 820 y 996 cm^{-1} , que se atribuyen a vibraciones de tensión de los grupos Mo_3O , Mo_2O y MoO , respectivamente ^[34].

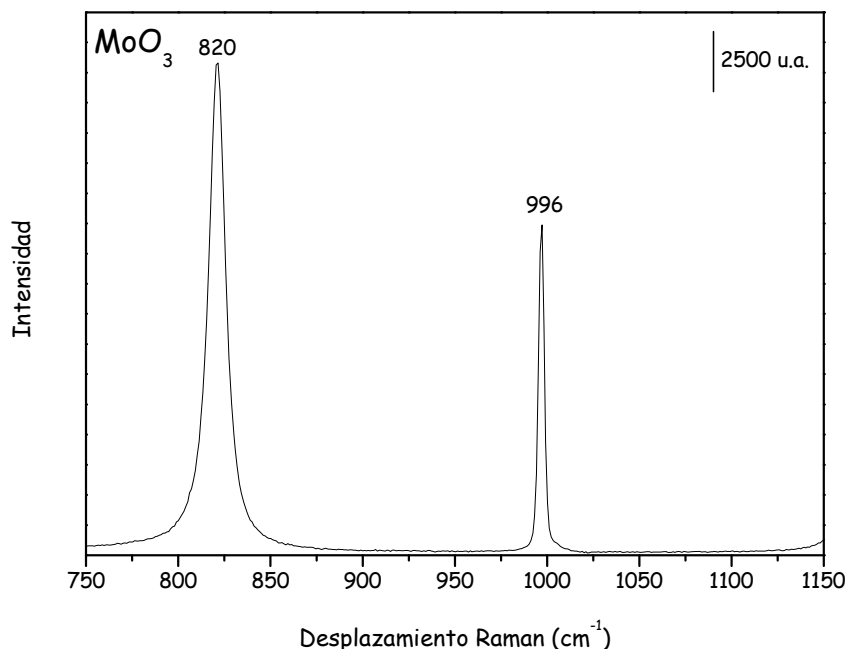


Fig.III.11. Espectros LR del MoO_3 cristalino (molibdita)

La **Fig.III.12** muestra los espectros LR de las muestras XMA-I en el intervalo comprendido entre 750 y 1150 cm^{-1} . En el caso del sólido con menor contenido en Mo, 18MA-I, presenta una banda alrededor de 998 cm^{-1} que corresponde al modo normal de vibración de tensión Mo=O terminal, $\nu(\text{Mo=O})_t$, de especies monoméricas y/o poliméricas ^[35,36] de óxidos de molibdeno dispersas en la superficie del soporte, mientras que, para el del catalizador 31MA-I se observan las bandas características de MoO_3 en su fase cristalina molibdita, guardando las relaciones de intensidad de esta fase.

³⁴ H. Knözinger, H. Jezlorowski; *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2002

³⁵ M.A. Bañares, I.E. Wach; *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 259

³⁶ G. Mestl, T.K.K. Srinivasan; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 451

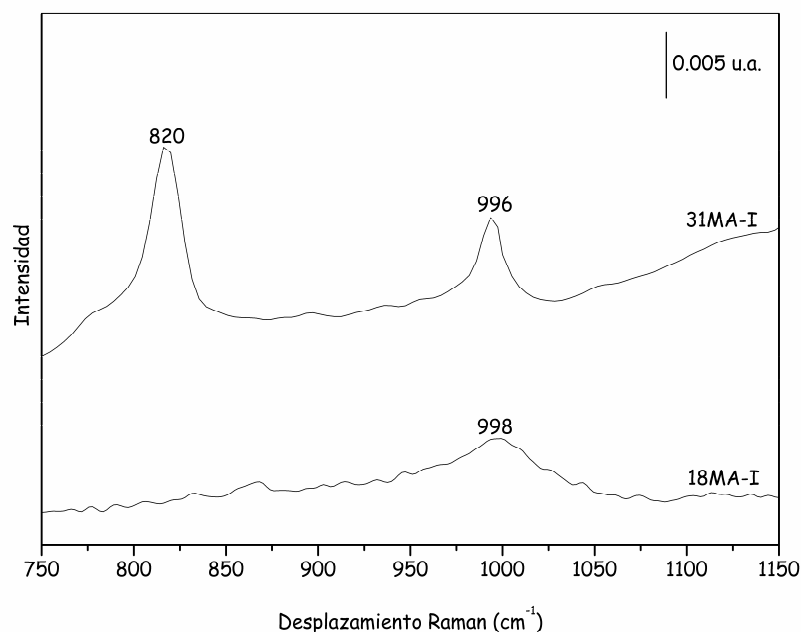


Fig. III.12. Espectros LR de las muestras preparadas por impregnación, XMA-I

Los espectros LR de los sólidos preparados por el método sol-gel, XMA-SG, se incluyen en la Fig. III.13. La muestra con menor contenido en Mo, 18MA-SG, al igual que la muestra con igual contenido de Mo preparada por impregnación, 18MA-I, presenta una banda a, aproximadamente, 1001 cm^{-1} que corresponde al modo $\nu(\text{Mo}=\text{O})_+$ de especies monoméricas y/o poliméricas de óxidos de molibdeno dispersas en la superficie del soporte. La banda ancha y asimétrica a 952 cm^{-1} en el espectro de la muestra 31MA-SG se debe a la presencia de especies polimolibdato ^[37-41].

³⁷ L. Rodrigo, K. Marcinkowska, A. Adnot, P.C. Roberge, S. Kaliaguine, J.M. Stencel, L.E. Makovsky, J.R. Diehl; *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2690

³⁸ E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan; *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6643

³⁹ J. Leyrer, R. Morgraf, E. Taglauer, H. Knözinger; *Surface Sci.* 201 (1988) 603

⁴⁰ M. Del Arco, S.R.G. Carrazán, C. Martín, V. Rives; *Spectrochim Acta* 50A, 13 (1994) 2215

⁴¹ I.E. Wachs; *Catal. Today* 27 (1996) 437

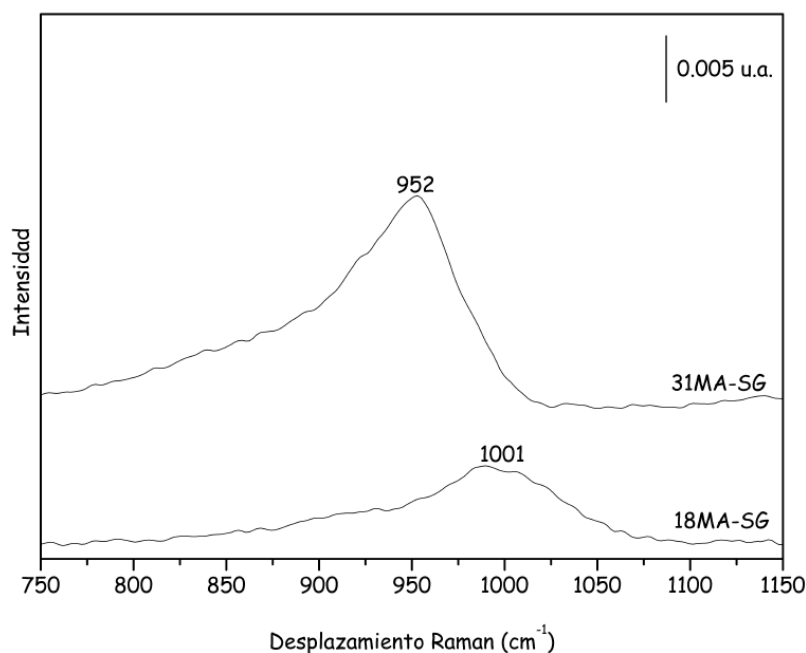


Fig. III. 13. Espectros LR de las muestras preparadas por el método sol-gel, XMA-SG

Las propiedades texturales de los sólidos preparados se estudiaron mediante la adsorción-desorción de N₂ a -196 °C.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C para todos los sólidos MoO_x/γ-Al₂O₃ corresponden al tipo IV, **Fig. III. 14**, de la clasificación de la IUPAC ^[42,43], que se asignan a muestras mesoporosas, con bucles de histéresis H2 ^[43-46], característicos de sólidos compuestos por partículas atravesadas por canales casi cilíndricos o formadas por agregados de partículas esféricas de forma y/o tamaño no uniforme.

⁴² S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723

⁴³ S.J. Gregg, K.S.W. Sing; *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982

⁴⁴ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603

⁴⁵ K. Kaneko; *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 59

⁴⁶ L.H. Cohan; *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 98

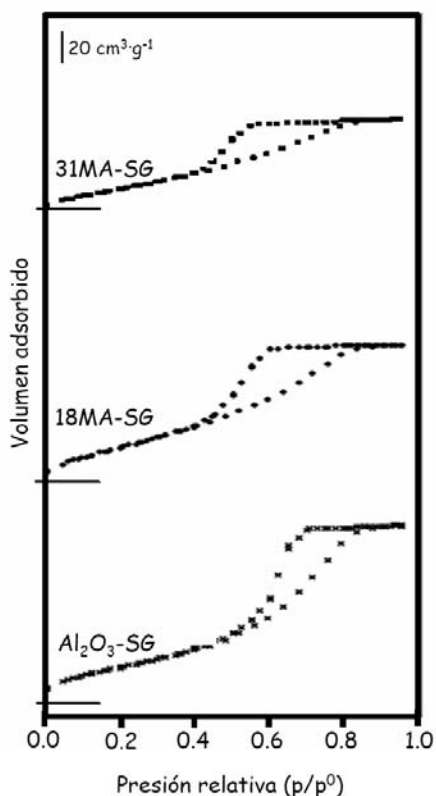


Fig.III.14. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sobre las muestras XMA-SG y Al_2O_3 -SG

En la **Fig.III.15** se representan los valores de superficie específica, S_{BET} , calculados mediante la aplicación del método B.E.T ^[47], y el volumen de poro, V_p , de los diferentes sólidos, determinados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

La adición de Mo al soporte Al_2O_3 -SG ($287\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), en los catalizadores XMA-I, provoca un descenso de la S_{BET} de 15 y 39% conforme aumenta el porcentaje de Mo en los mismos, sólidos 18MA-I y 31MA-I, respectivamente. Este descenso es debido a un proceso de sinterización producido por el mayor recubrimiento de la superficie del soporte y a la aparición de cristalitas de MoO_3 . Sin embargo, en el caso de las muestras XMA-SG el descenso es menos

⁴⁷ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309

pronunciado, 3% y 32% en los sólidos 18MA-SG y 31MA-SG, respectivamente, lo que seguramente se debe a que las fases de Mo están más dispersas en estas muestras, especialmente en el sólido con menor contenido de Mo.

El volumen total de poros varía en el mismo sentido que las superficies específicas, **Fig. III.15**, disminuyendo al aumentar el contenido en Mo de las muestras.

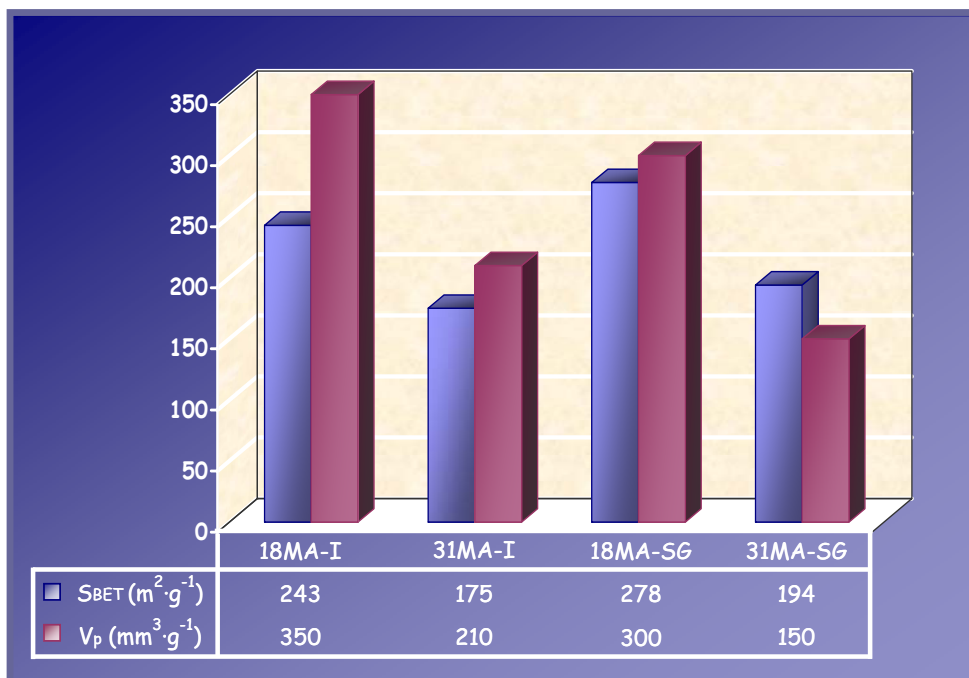


Fig. III.15. Valores de superficie específica, S_{BET} , y volumen de poro, V_p , de los sólidos: (A) XMT-I y (B) XMT-SG

La topografía de los sólidos se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido, SEM.

La **Fig. III.16** incluye las microfotografías de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (Degussa RV005), del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado por sol-gel, del MoO_3 másico y de los catalizadores con un contenido de Mo equivalente a 31% en peso de MoO_3 , preparados por impregnación y por sol-gel, 31MA-I y 31MA-SG. Se detectan diferencias morfológicas en las microfotografías de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial y del soporte preparado por el método sol-gel. La primera presenta partículas muy pequeñas formando agregados tipo esponja, mientras que, en la

segunda se observan partículas con aspecto de hojarasca. En el MoO_3 aparecen partículas cristalinas con la típica morfología de "ataúd". Los catalizadores con un contenido de Mo equivalente a 31% en peso de MoO_3 presentan diferencias morfológicas según el método de preparación. Para la muestra 31MA-I se identifican partículas poliédricas perfectamente cristalizadas que deben corresponder a MoO_3 , también identificado por difracción de rayos X, junto con partículas de forma no muy bien definida, mucho menores, que deben corresponder a la alúmina. La muestra 31MA-SG presenta una morfología distinta a la de la muestra 31MA-I; en este caso no se identifican claramente partículas de MoO_3 cristalino, por lo que éste debe encontrarse bien disperso, de acuerdo, por otra parte, con los resultados de difracción de rayos X.

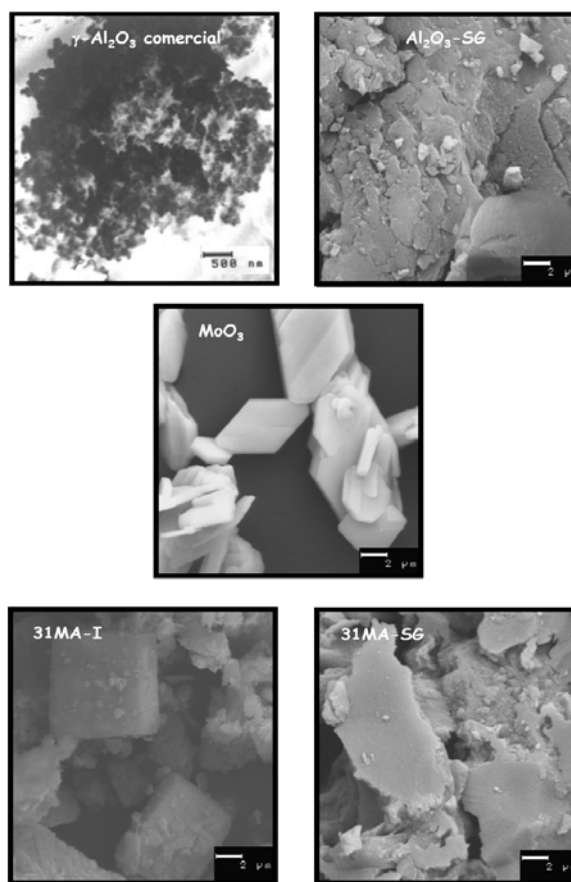


Fig.III.16. Microfotografías SEM de las muestras $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (Degussa RV005), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$, MoO_3 , 31MA-I y 31MA-SG

III.2.3.1.4. Reducibilidad de los sólidos

La reducibilidad de los sólidos fue examinada mediante la técnica de reducción a temperatura programada, TPR.

El perfil de reducción del sólido referencia MoO_3 se recoge en la **Fig.III.17**. La reducción del MoO_3 empieza a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$, detectándose un hombro aproximadamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y un pico a $746\text{ }^\circ\text{C}$ [48]. La sublimación del MoO_3 , que ocurre a temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$, puede invalidar cualquier determinación correcta del consumo total de hidrógeno y del cambio en el estado de oxidación de molibdeno. Sin embargo, estudios previos realizados en sistemas con MoO_3 soportado sobre distintos soportes ponen de manifiesto que la presencia del soporte reduce la sublimación [49-51].

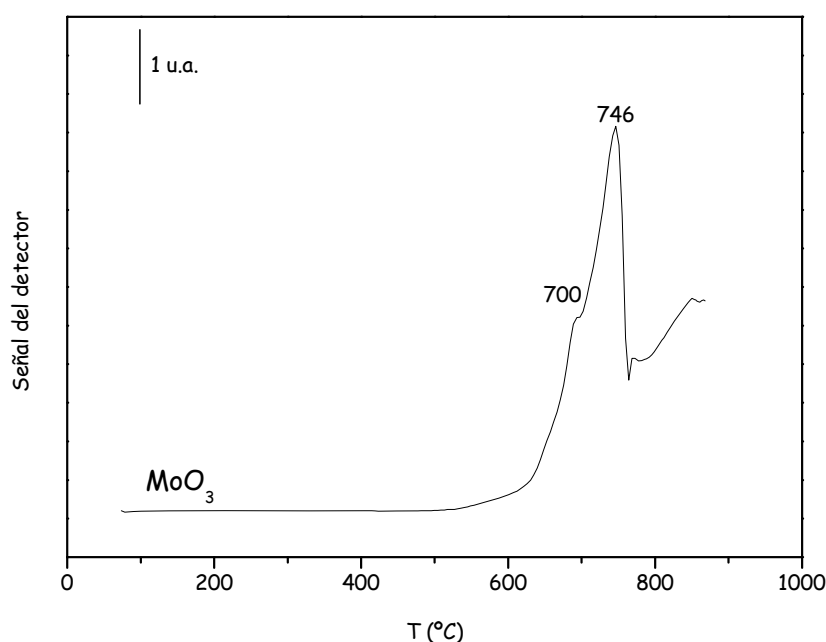


Fig. III. 17. Perfil de reducción del sólido referencia MoO_3

⁴⁸ M. Del Arco, S.R.G. Carrazán, V. Rives, F.J. Gil-Llambías, P. Malet; *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 47

⁴⁹ C. Martín, I. Martín, V. Rives, P. Malet; *J. Catal.* 147 (1994) 465

⁵⁰ S.R.G. Carrazán, M. Jiménez, C. Martín, V. Rives; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 157

⁵¹ J.N. Park, J.H. Kim, H.I. Lee; *Bull. Korean Chem. Soc.* 19 (1998) 1363

Los perfiles de reducción de los sólidos $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la **Fig.III.18**. Los máximos de reducción en el sólido 18MA-I corresponden a la reducción de especies de Mo dispersas, cuya existencia se detectó mediante PXRD y LR. Los máximos de reducción que aparecen a temperaturas superiores a 700 °C en el sólido 31MA-I se pueden asignar a la reducción de partículas de MoO_3 , cuya presencia ha sido detectada por PXRD y LR.

Tanto en el catalizador 18MA-I como en los sólidos preparados por sol-gel se observa dos regiones de reducción, una en el intervalo de temperatura comprendido entre 380 y 640 °C, y otra, entre 640 y 850 °C. Para todos los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, independientemente del método de preparación empleado para su preparación, los valores de los máximos de reducción de las dos zonas comunes a todos ellos se desplazan levemente a mayores temperaturas al aumentar el contenido en Mo, lo que indica una mayor interacción de las especies de Mo con el soporte a medida que éstas aumentan. Todos los picos de reducción observados corresponden a especies de Mo dispersas, excepto los máximos de reducción observados por encima de 700 °C en el sólido 31MA-I, que se asignan a la reducción de partículas de MoO_3 , detectadas mediante PXRD y LR. Las medidas de la actividad catalítica de estos catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano (ver *Epígrafe III.2.3.2*) se llevaron a cabo en el intervalo de temperaturas donde aparece el máximo del primer pico de reducción.

El consumo de H_2 determinado a partir de las áreas de los picos de reducción en el intervalo de temperatura estudiado, entre 100 y 900 °C, para los sólidos $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se recoge en la **Fig.III.19**. En todos ellos la relación molar H_2/Mo es inferior a la esperada (3) para que se produzca la reducción total del Mo^{VI} a Mo^0 . Esto se puede explicar si se tiene en cuenta que en todos los perfiles de TPR no se recupera la línea base, incluso a 900 °C, lo que sugiere que una pequeña porción de las especies de molibdeno no se han reducido completamente a Mo^0 a temperaturas por debajo de 900 °C [52].

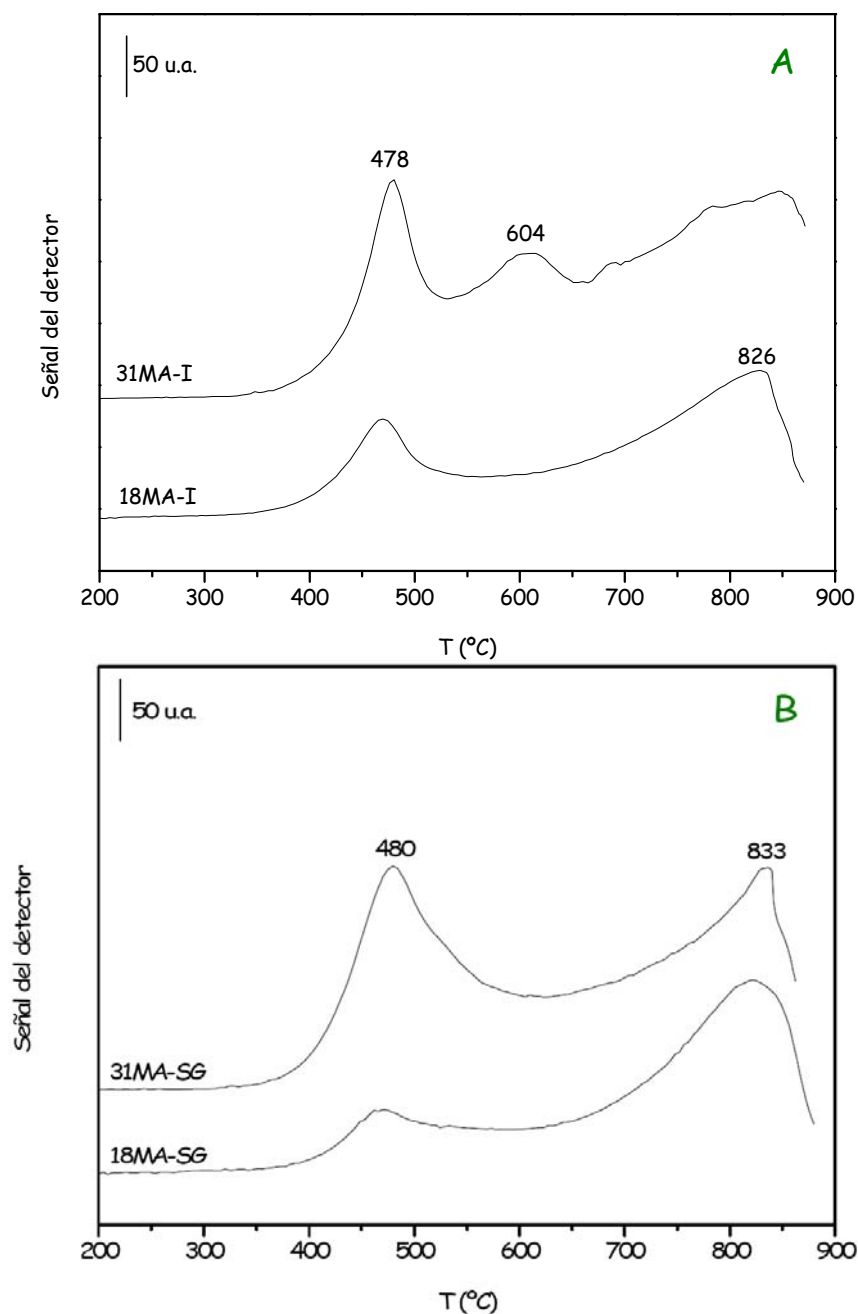


Fig. III.18. Perfiles TPR de los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnación (A) y sol-gel (B)

⁵² M. Del Arco, S.R.G. Carrazán, C. Martín, I. Martín, V. Rives; *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1313

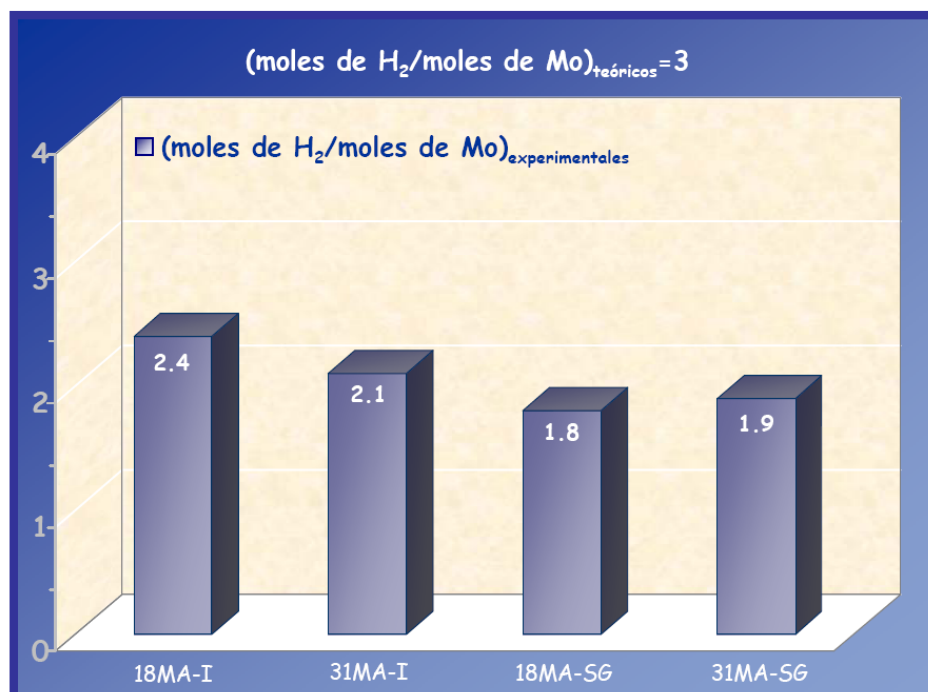


Fig.III.19. Datos correspondientes a la reducibilidad de las muestras $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

III.2.3.1.5. Propiedades superficiales ácido-base y red-ox

El estudio de la adsorción de moléculas prueba mediante espectroscopia FT-IR permite obtener información sobre las propiedades ácido-base y red-ox de los centros superficiales, tras realizar un análisis en los cambios que sufren los parámetros espectroscópicos, sensibles al tipo de enlace establecido entre las moléculas adsorbidas y dichos centros. Las moléculas prueba utilizadas en este caso han sido la piridina, Py^[53,54], y el isopropanol, ISP.

Los espectros FT-IR de Py adsorbida para todas las muestras objeto de estudio, **Figs.III.20** y **III.21**, fueron registrados entre 1700 y 1400 cm^{-1} , ya que es en esta zona del espectro donde se localizan las bandas más importantes de los modos de tensión del anillo de la Py^[55] y del ión piridinio^[56].

⁵³ H. Knözinger; *Adv. Catal.* 25 (1976) 184

⁵⁴ H.A. Benes, B.H.C. Winquist; *Adv. Catal.* 27 (1978) 97

⁵⁵ L.J. Bellamy; *"The Infrared Spectra of Complex Molecules"*, Chapman & Hall, London, 1975

La adsorción de Py sobre los catalizadores con menor contenido en Mo, 18MA-I y 18MA-SG, a temperatura ambiente y posterior evacuación a igual temperatura producen un espectro FT-IR, **Fig. III.20**, con bandas a 1606, 1576, 1488, 1446 cm^{-1} que corresponden a los modos de vibración de tensión 8a, 8b, 19a y 19b, respectivamente, de Py coordinada a los centros ácidos Lewis. Al evacuar a temperaturas crecientes se observa un ligero desplazamiento de las bandas a mayor número de ondas; así, a 300 °C se pueden observar a 1620, 1492 y 1452 cm^{-1} las bandas correspondientes a los modos 8a, 19a y 19b, respectivamente. Todas las bandas desaparecen tras evacuar a 400 °C, lo que indica que los centros ácidos Lewis son fuertes.

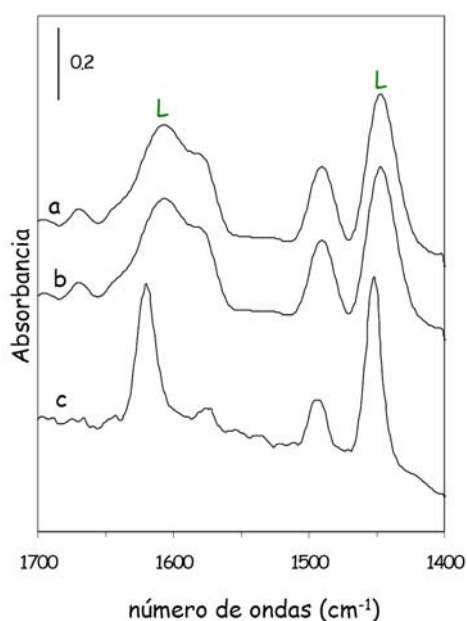


Fig. III.20. Espectros FT-IR de Py adsorbida a temperatura ambiente sobre el catalizador 18MA-SG y evacuada a: (a) temperatura ambiente, (b) 100°C y (c) 300 °C. (L) Py coordinada a centros ácidos tipo Lewis

Cuando aumenta la concentración de Mo, catalizadores 31MA-I y 31MA-SG, **Fig. III.21**, se registran, tras la adsorción de Py, espectros muy similares a los descritos anteriormente, con las bandas características de la Py

⁵⁶ D. Cook; *Can. J. Chem.* 39 (1961) 2009

coordinada a los centros ácidos tipo Lewis. Pero en estos casos también se pueden apreciar otras bandas a 1640 y 1536 cm^{-1} que corresponden a los modos de vibración 8a y 19b del ión piridinio, que indican la presencia de centros ácidos tipo Brönsted. Al igual que en el caso anterior, al evacuar a temperaturas crecientes se observa un desplazamiento de las bandas a mayores números de onda, desapareciendo todas ellas a 400 °C.

Por lo tanto, podemos concluir que, independientemente del método de preparación, las muestras con menor contenido en Mo, sólidos 18MA-I y 18MA-SG, únicamente presentan centros ácidos fuertes de tipo Lewis, mientras que los sólidos 31MA-I y 31MA-SG además tienen centros ácidos fuertes de tipo Brönsted.

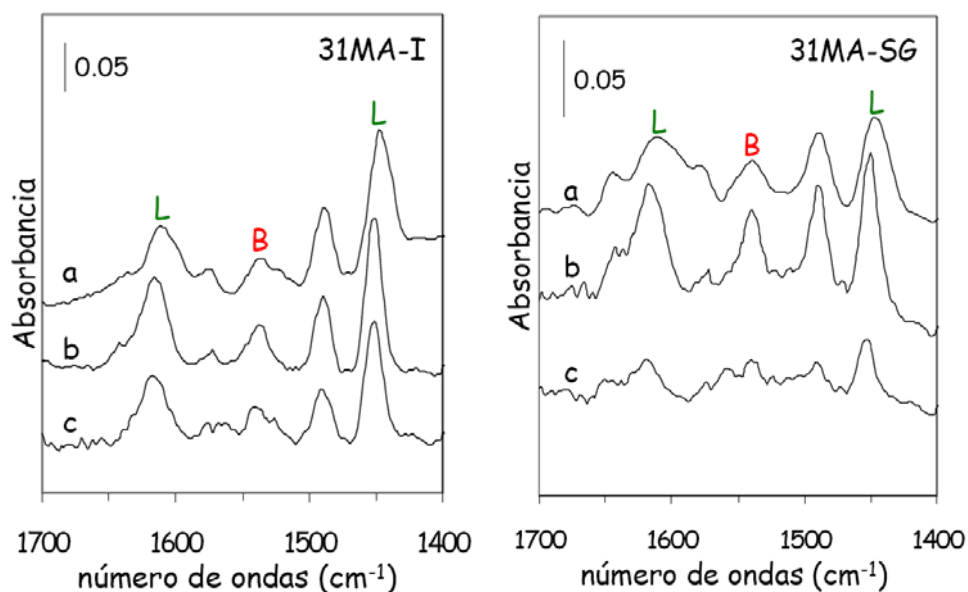


Fig. III. 21. Espectros FT-IR de Py adsorbida a temperatura ambiente sobre los catalizadores 31MA-I y 31MA-SG y evacuada a: (a) temperatura ambiente, (b) 100°C y (c) 300 °C. (L) Py coordinada a centros ácidos tipo Lewis y (B) Py coordinada a centros ácidos tipo Brönsted

Asimismo, se ha estudiado mediante FT-IR la descomposición de ISP sobre los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[57,58]. El ISP puede evolucionar: (i) a

⁵⁷ B. Grzybowska-Swierkosz; *Mater. Chem. Phys.* 17 (1987) 121

acetona por deshidrogenación simple u oxidativa, para lo que sería necesaria la presencia de centros básicos o básicos y red-ox, o (ii) a propeno mediante deshidratación, lo que requiere la presencia de centros ácidos tipo Brønsted. Los mecanismos propuestos para la formación de ambas especies sobre catalizadores similares a los aquí estudiados ^[59] se muestran en la **Fig. III.22**.

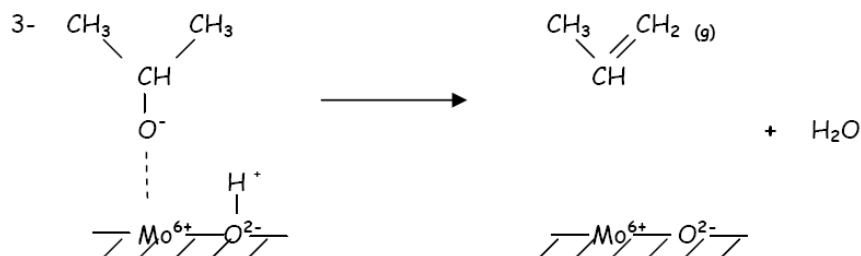
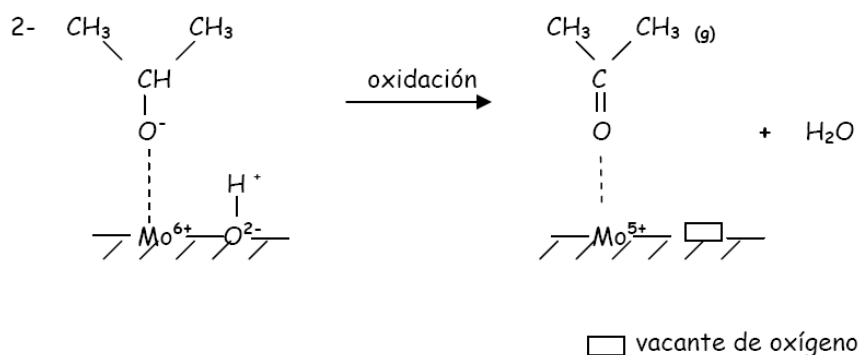
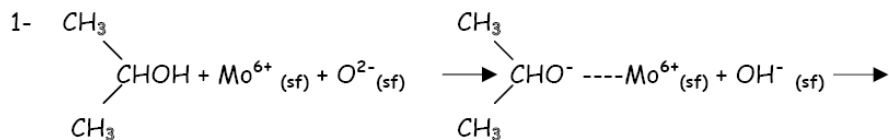


Fig. III.22. Mecanismo de la descomposición de isopropanol

⁵⁸ M. Ai; *J. Catal.* 49 (1977) 305

⁵⁹ H. Knözinger, A. Scheyllilla; *J. Catal.* 17 (1970) 252

En primer lugar (1) se adsorbe el ISP de forma disociativa dando lugar a especies isopropóxido, a continuación estos grupos sufren la abstracción de un átomo de hidrógeno por un oxígeno adyacente y (2) se oxidan a acetona, mediante un mecanismo de Mars y van Krevelen ^[15] o (3) sufren una deshidratación a propeno.

Los espectros FT-IR registrados para los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tras la adsorción de ISP a temperatura ambiente y evacuación a igual temperatura, son muy similares, **Fig. III.23**. En ellos se aprecian las bandas características de especies isopropóxido producto de la adsorción disociativa del alcohol, a 1464, 1386 y 1370 cm^{-1} correspondientes a los modos $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 1328 cm^{-1} asignada al movimiento fuera del plano $\delta(\text{CH})$ y 1164, 1130 y 1100 cm^{-1} debidas al acoplamiento de los modos de tensión $\nu(\text{CC})$ y $\nu(\text{CO})$. Junto a estas bandas, se observa otra poco intensa a 1272 cm^{-1} que es característica del ISP adsorbido en forma molecular, lo que quiere decir que, aunque tras la adsorción del alcohol se ha evacuado la celda a temperatura ambiente, algo de ISP sin disociar ha quedado coordinado. Tras calentar a 100 °C se observan las mismas bandas descritas, aunque menos intensas, junto con otras nuevas a 1690 y 1240 cm^{-1} correspondientes a los modos $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{CCC})$ de acetona coordinada a los centros ácidos Lewis a través del oxígeno del grupo carbonilo. Otras bandas centradas a 1640 y 1612 cm^{-1} se asignan al modo de vibración $\nu(\text{C=C})$ del propeno, más o menos fuertemente π -coordinado a los centros ácidos Lewis; la aparición de estas últimas bandas va acompañada de otra banda en la zona de alto número de ondas, a 3087 cm^{-1} , correspondiente al modo $\nu(\text{CH})$ de alquenos. La evacuación a temperaturas superiores, 300 °C, da lugar a espectros que presentan todas las bandas descritas; la única diferencia significativa es un descenso en la intensidad de las bandas de isopropóxido y un incremento en las correspondientes a acetona y a propeno. Tanto el alqueno como la acetona se desorben tras evacuar a bajas temperaturas, 100 °C.

En ningún caso se han detectado especies carboxilato a las temperaturas ensayadas, desorbiéndose el propeno y la acetona a bajas temperaturas.

Los resultados FT-IR obtenidos mediante adsorción de ISP indican que todos los sólidos sintetizados, independientemente del método utilizado o

contenido en Mo, son potencialmente activos en el proceso de deshidratación del ISP, debido a la presencia en todos ellos de centros ácidos tipo Brönsted, y en la deshidrogenación oxidativa a acetona, debido a la presencia de centros básicos y red-ox.

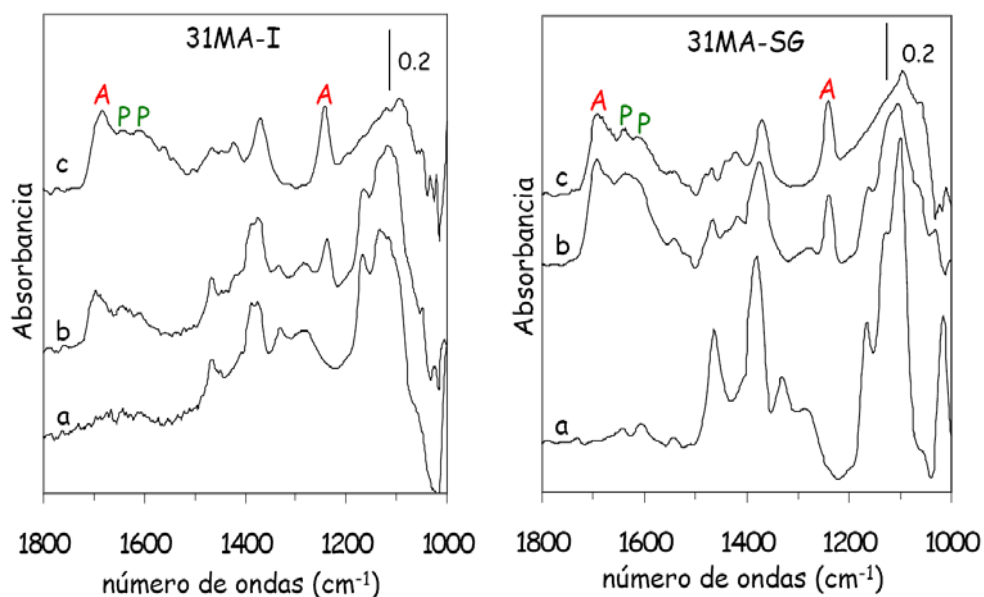


Fig. III.23. Espectros FT-IR de isopropanol adsorbido a temperatura ambiente sobre los sólidos 31MA-I y 31MA-SG (a) y calentado a 100 °C y 300°C. (A) acetona y (P) propeno

III.2.3.1.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X

La composición química superficial de los sólidos $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ determinada mediante XPS, se muestra en la **Tabla III.1**.

Las variaciones encontradas en las relaciones atómicas Mo/Al y Mo/O pueden considerarse "significativas químicamente" debido a que las relaciones atómicas C/(Al+Mo), antes y después del test se mantienen prácticamente constantes.

Tabla III.1. Relaciones atómicas superficiales Mo/Al y Mo/O de las muestras XMA-I y XMA-SG, antes y después del test catalítico

Muestra	Mo/Al	Mo/O
18MA-I	0.11	0.05
18MA-SG	0.08	0.04
31MA-SG	0.16	0.07

A partir de los datos de la **Tabla III.1** se observa que las relaciones atómicas Mo/Al y Mo/O aumentan con la concentración de Mo en el catalizador. Tras realizar el test se observa que estas relaciones se mantienen aproximadamente constantes para todos los catalizadores.

Tanto antes como tras realizar el test catalítico únicamente se detectó Mo en estado de oxidación 6, (E.E. $\text{Mo}3d_{5/2}=233$ eV).

III.2.3.2. Actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano

La actividad catalítica de los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la deshidrogenación oxidativa de propano (DOP) a propeno se midió entre 475 °C y 525 °C, **Tabla III.2**, en el dispositivo experimental y según las condiciones descritas en el *Epígrafe III.2.2* de este Capítulo. Se realizaron test con el reactor vacío para establecer la contribución de la fase gas, obteniéndose una conversión menor del 2% a 550 °C. Asimismo, la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$ permaneció inactiva a las temperaturas estudiadas, siendo su conversión aproximadamente del 2%, y el CO_2 y el CO los principales productos de reacción.

Los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan un comportamiento catalítico similar, independientemente del método de preparación empleado; son activos a la oxidación total de propeno a temperaturas más bajas, mientras que, a más altas lo son a propeno y CO_x , con un consumo de oxígeno entre 90 y 100%, lo cual limita la conversión de propano sobre estos catalizadores. Tanto en los sólidos XMA-I, como en los XMA-SG, se obtiene un rendimiento de propeno del 6%, aunque a una temperatura menor en los catalizadores con mayor contenido en Mo, sólidos 31MA-I y 31MA-SG. Por otra parte, en los catalizadores

preparados por impregnación es necesaria una temperatura menor para lograr la formación de propeno, que lleva asociada un incremento de CO_2 y una notable disminución de CO , respecto a los valores encontrados para la oxidación total de propano. Es decir, al activarse el catalizador hacia la formación de propeno, éste es posteriormente oxidado, principalmente a CO_2 .

Tabla III.2. Resultados de actividad catalítica de los catalizadores $MoO_x/\gamma-Al_2O_3$ en la deshidrogenación oxidativa de propano (DOP)

Sólidos	T (°C)	C C_3H_8 (%)	Consumo O_2 %
18MA-I	475	17	69
	500	28	100
31MA-I	450	12	56
	475	24	100
18MA-SG	500	7	19
	525	28	89
31MA-SG	475	15	70
	500	32	100

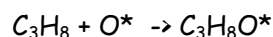
Sólidos	T (°C)	R C_3H_6 (%)	S C_3H_6 (%)	S CO_2 (%)	S CO (%)
18MA-I	475	0	0	59	41
	500	6	20	52	28
31MA-I	450	0	0	73	24
	475	5	22	61	17
18MA-SG	500	0	0	23	77
	525	6	22	55	24
31MA-SG	475	0	0	71	29
	500	6	21	80	16

III.2.4. Discusión

En los catalizadores 18MA-I y 18MA-SG, la DOP comienza con la activación del enlace más débil de la molécula de propano (C-H del grupo metileno) según el mecanismo descrito en la introducción de este capítulo y esta activación procede de la interacción del propano sobre el par ácido-base: $Me^{n+}-O^{2-}$. La actividad de los alcanos en las reacciones de oxidación está controlada, según algunos autores, por la alta basicidad del oxígeno y, según

otros, por la fuerte acidez del catión metálico. Sin embargo, esta cuestión no ha sido suficientemente establecida.

Así, el H del grupo metileno podría interaccionar con un centro ácido tipo Lewis o con un centro ácido tipo Brönsted (Me^{n+} ó $-Me-OH$) y el H del grupo metilo terminal con un O^{2-} , formando:



pero al encontrarse unido a un centro ácido Lewis fuerte ó Brönsted fuerte, el propano quedaría retenido favoreciendo su degradación a CO_x , en lugar de continuar las etapas del mecanismo re-dox de Mars y van Krevelen propuesto para esta reacción (ver Capítulo I, etapas 2-5).

Si, por otra parte, se formase propeno mediante las etapas (2-5), éste se podría coordinar mediante su doble enlace a los centros ácidos Lewis fuertes y quedar fuertemente retenido, lo cual favorecería su degradación a CO_x . De esta forma se explicaría la formación sólo de óxidos de carbono, CO_x , sobre los catalizadores 18MA-I y 18MA-SG, a 475 y 500 °C, respectivamente. En estos catalizadores hay la misma densidad de centros superficiales Mo (medidos respecto al O superficial), sin embargo, éstos podrían ser más reactivos en el catalizador 18MA-I que en el catalizador 18MA-SG, desactivándose más rápidamente en el 18MA-I y, en consecuencia, necesitando más oxígeno molecular (69% a 475 °C), para mantener activa la superficie del catalizador, que en el 18MA-SG, cuyo consumo de O_2 es sólo de un 19% a 500 °C.

Al aumentar la temperatura de reacción a 500 °C para el catalizador 18MA-I y 525 °C para el 18MA-SG se forma propeno, siendo la selectividad a propeno similar en los dos catalizadores, pero se consume prácticamente todo el oxígeno molecular. La energía de activación bajaría lo suficiente para activar el enlace C-H y dar lugar a la formación de propeno.

Quedaría pues por responder por qué se desorbe el propeno al aumentar la temperatura. Se sabe, que con altos consumos de oxígeno molecular, la atmósfera es más reductora y se pueden inducir cambios en la acidez. Así,

Rajagopal y col. ^[60] y Suárez y col. ^[61] han demostrado en catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que la acidez Brønsted tiende a desaparecer cuando la atmósfera se vuelve reductora. De esta forma, no es fácil analizar la influencia de la acidez sobre la actividad en estos catalizadores, aunque la importancia de esta propiedad en el control de la selectividad no se puede descartar.

Este mismo razonamiento sería válido para explicar el comportamiento catalítico de los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con mayor contenido de Mo, 31MA-I y 31MA-SG.

La diferencia entre los catalizadores con menor contenido en Mo, 18MA-I y 18MA-SG, y los catalizadores con mayor contenido en Mo, 31MA-I y 31MA-SG, radica en que éstos últimos se activan a menor temperatura. Esto se podría explicar por el aumento en la densidad de centros superficiales Mo al aumentar la concentración de Mo. En los catalizadores 31MA-I y 31MA-SG, la activación del enlace C-H del grupo metileno del propano se produciría mediante la adsorción del propano, tanto en centros ácidos Lewis como Brønsted (ver mecanismo de reacción).

III.2.5. Conclusiones

La formación de óxidos de carbono, CO_x , a 475 °C y 500 °C, en los catalizadores 18MA-I y 18MA-SG, respectivamente, se explica, en base a la fuerte acidez Lewis y Brønsted de los mismos, que favorece tanto la retención del propano como del propeno formado.

La activación de los catalizadores con mayor contenido de Mo, 31MA-I y 31MA-SG, a menor temperatura, 450 y 475 °C, respectivamente, es debida al aumento de la densidad de centros de Mo superficiales al aumentar la concentración de Mo.

El propeno se forma solamente a una temperatura de reacción, 500 °C ó 525 °C, para los catalizadores 18MA-I y 18MA-SG, consumiéndose prácticamente todo el oxígeno.

⁶⁰ S. Rajagopal, J.A. Marzari, R. Miranda; *J. Catal.* 151 (1995)

⁶¹ W. Suárez, J.A. Dumesic, C.G. Hill Jr.; *J. Catal.* 94 (1985) 408

III.3. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ EN LA DOP

III.3.1. Preparación de los catalizadores

Al igual que los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, los $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ se prepararon por dos métodos: (1) impregnación del soporte TiO_2 , obtenido por sol-gel, con heptamolibdato amónico y posterior calcinación, y (2) mediante sol-gel, Fig.III.24. Los sólidos han sido designados como XMT-Y, donde X= contenido en Mo equivalente a 7, 14 ó 24% en peso de MoO_3 e Y= método de preparación: I (impregnación) y SG (sol-gel).

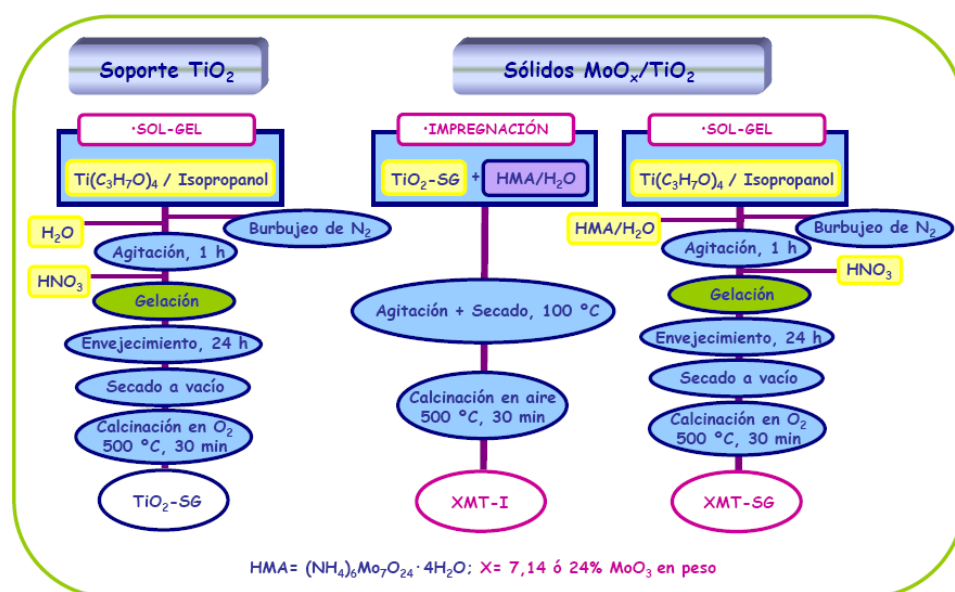


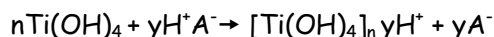
Fig.III.24. Esquema de preparación del soporte TiO_2 -SG y de los catalizadores XMT-Y (X= contenido en Mo equivalente a 7, 14 ó 24% en peso de MoO_3 ; Y= método de preparación: I (impregnación) y SG (sol-gel))

El soporte, TiO_2 -SG, se preparó en atmósfera de N_2 adicionando 50 ml de isopróxido de Ti (IV), $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$, a 10 ml de isopropanol. La hidrólisis se consiguió por la adición de 600 ml de agua; la mezcla obtenida fue agitada

durante 60 min. La hidrólisis del $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ en isopropanol, tras la adición de agua, puede ser descrita, al igual que en la alúmina, por la ecuación ^[62]:



En exceso de agua el $\text{Ti}(\text{OH})_4$ precipita completamente. Los agregados $\text{Ti}(\text{OH})_4$ fueron peptizados en forma de coloides estables por acidificación mediante una solución de ácido nítrico concentrado, ya que la presencia de H^+ sobre la superficie de los agregados $\text{Ti}(\text{OH})_4$ favorece la formación de cargas positivas en las partículas coloidales. Este proceso se puede describir en la forma siguiente:



La relación isopropóxido:alcohol:agua:ácido fue 1:0.8:196:0.2. El gel resultante se envejeció durante 24 h a temperatura ambiente y, posteriormente, se secó a vacío a 35 °C, obteniéndose el xerogel TiO_2 . El sólido se calcinó en atmósfera de oxígeno ($50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a 250 °C durante 30 min para eliminar los residuos orgánicos, y se prosiguió la calcinación hasta alcanzar 500 °C, manteniéndose esta temperatura durante 30 min. La velocidad de calentamiento fue de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para la preparación de los catalizadores mediante impregnación, el soporte $\text{TiO}_2\text{-SG}$ se añadió a una disolución de heptamolibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, HMA, con la concentración de Mo necesaria (0.09, 0.17 y 0.29 g de HMA por gramo de TiO_2 en 100 ml de agua destilada) para obtener, tras la calcinación, sólidos con un contenido de Mo equivalente a 7, 14 ó 24% en peso de MoO_3 , respectivamente. La suspensión fue agitada vigorosamente con calentamiento continuo para la eliminación del disolvente por evaporación y, posteriormente, se secó en estufa a 100 °C durante 18 h. La calcinación se realizó en un horno al aire a 500 °C durante 30 min (velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Los catalizadores sol-gel se obtuvieron adicionando una solución acuosa de HMA a una solución ácida de isopropóxido de Ti (IV) en atmósfera de N_2 .

⁶² S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, K. Furic; *Mater. Sci. Eng.* B47 (1997) 33

Tanto la relación alcóxido:alcohol:agua:ácido, como las etapas de envejecimiento, secado y calcinación se realizaron de igual forma que en la obtención del TiO_2 -SG.

III.3.2. Procedimiento experimental de la catálisis

El dispositivo experimental utilizado y el procedimiento seguido en la OS de propeno fue el mismo descrito anteriormente, y mostrado la **Fig. III.2**.

Las medidas catalíticas se realizaron a presión atmosférica. El catalizador (100 mg) se tamizó entre 100 y 200 μm . El tiempo de contacto fue de 0.6 s, y los tests se realizaron en un intervalo de temperaturas comprendido entre 450 y 500 $^{\circ}C$. El flujo total fue de 28 $ml \cdot min^{-1}$. El flujo de alimentación fue una mezcla de $C_3H_8:O_2:He = 18:43:39$ (relación oxígeno/propano = 2.4). Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo INTERSMAT IGC 12M equipado con un detector catarométrico (Detector de Conductividad Térmica, TCD). Se utilizaron dos columnas dispuestas en serie para separar CO_2 , C_3H_8 y C_3H_6 (HAYESEP Q 100-120 MESH) y O_2 y CO (MOLECULAR SIEVE 5A 80/100 SS).

III.3.3. Resultados

III.3.3.1. Caracterización físico-química

III.3.3.1.1. Composición másica de los catalizadores

Como ya se dijo anteriormente, las suspensiones de los sólidos obtenidos no fueron filtrados, sino que se llevaron a sequedad, por ello, los porcentajes de Mo y Ti obtenidos mediante análisis químico elemental concuerdan, dentro del error experimental, con los valores originales.

III.3.3.1.2. Análisis térmicos

En la **Fig. III.25** se presentan los diagramas TG/DTA del soporte TiO_2 -SG. El diagrama DTA presenta un pico ancho endotérmico, cuyo mínimo aparece a 140 $^{\circ}C$, originado, probablemente, por la evaporación de agua y alcohol fisisorbidos y, por otra parte, a la deshidroxilación superficial. Este efecto está relacionado a una pérdida continua de peso en el TG de,

aproximadamente, un 24% del peso inicial, registrada entre temperatura ambiente y 380 °C.

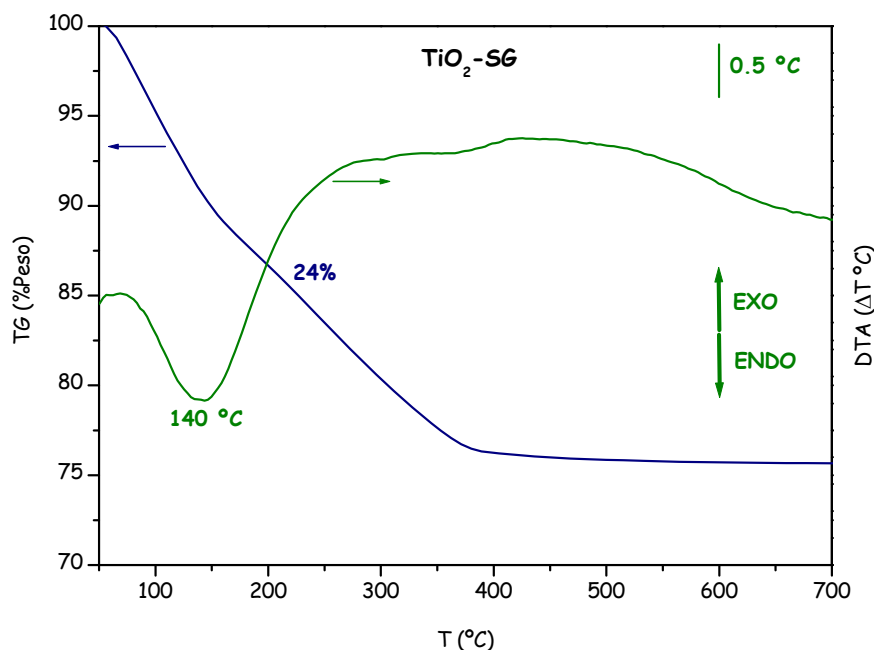


Fig. III. 25. Diagramas TG/DTA del soporte TiO_2-SG

En la **Fig. III. 26** se recogen los diagramas TG/DTA de los catalizadores preparados por impregnación, XMT-I. Los tres diagramas presentan un perfil similar. El pico endotérmico más intenso, registrado a 104 °C, se puede asignar a la pérdida de agua. Además, en los DTA de los sólidos 14MT-I y 24MT-I se observan unos picos endotérmicos entre 250 °C y 400 °C, que aumentan con el contenido en Mo, coincidentes con los observados en el DTA del HMA (ver **Fig. III. 4**) y que han sido asignados a la descomposición de la sal a MoO_3 , desprendiéndose NH_3 (g) y H_2O (g). Las pérdidas de peso totales, observadas en los TG varían entre un 2.5 y un 4%.

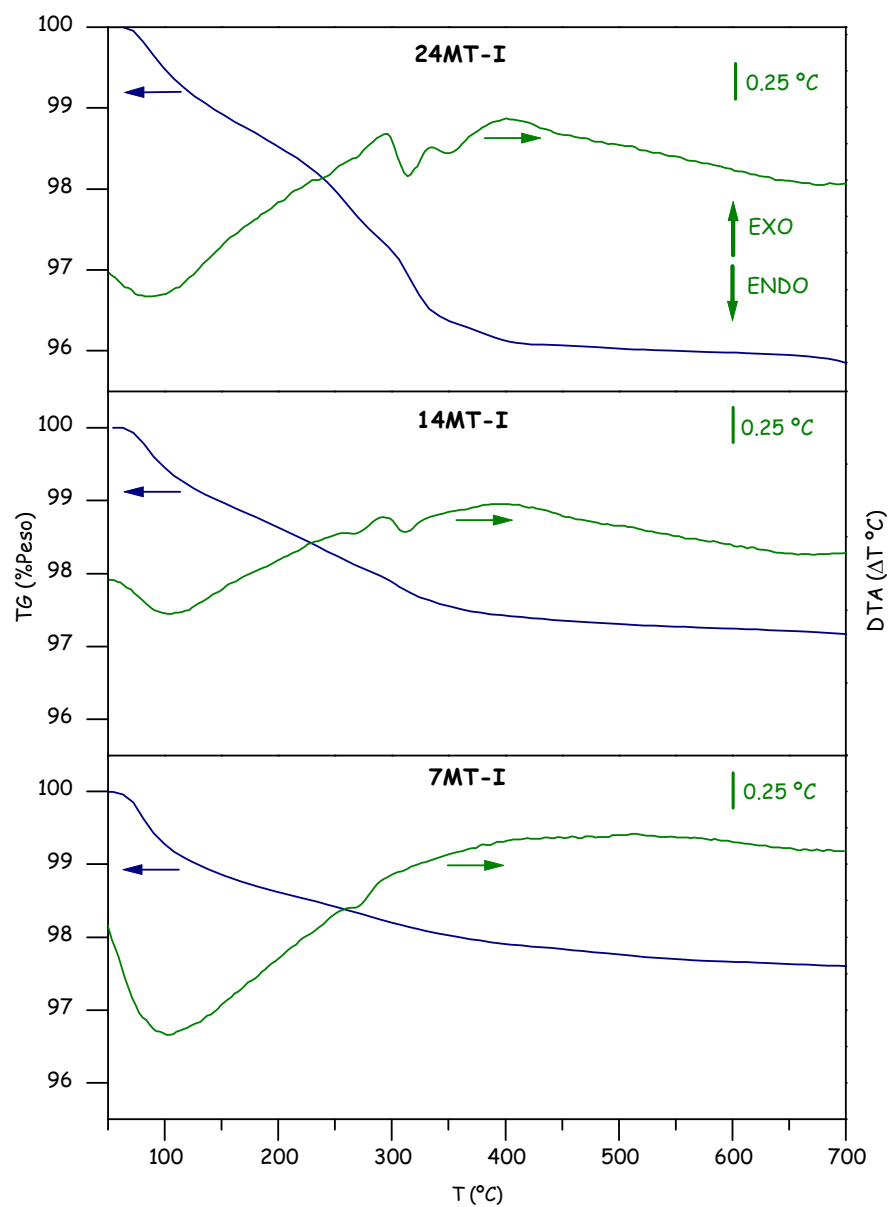


Fig.III.26. Diagramas TG/DTA de los catalizadores preparados por impregnación, XMT-I

En la **Fig.III.27** se presentan los diagramas TG/DTA de los catalizadores preparados mediante el método sol-gel, XMT-SG.

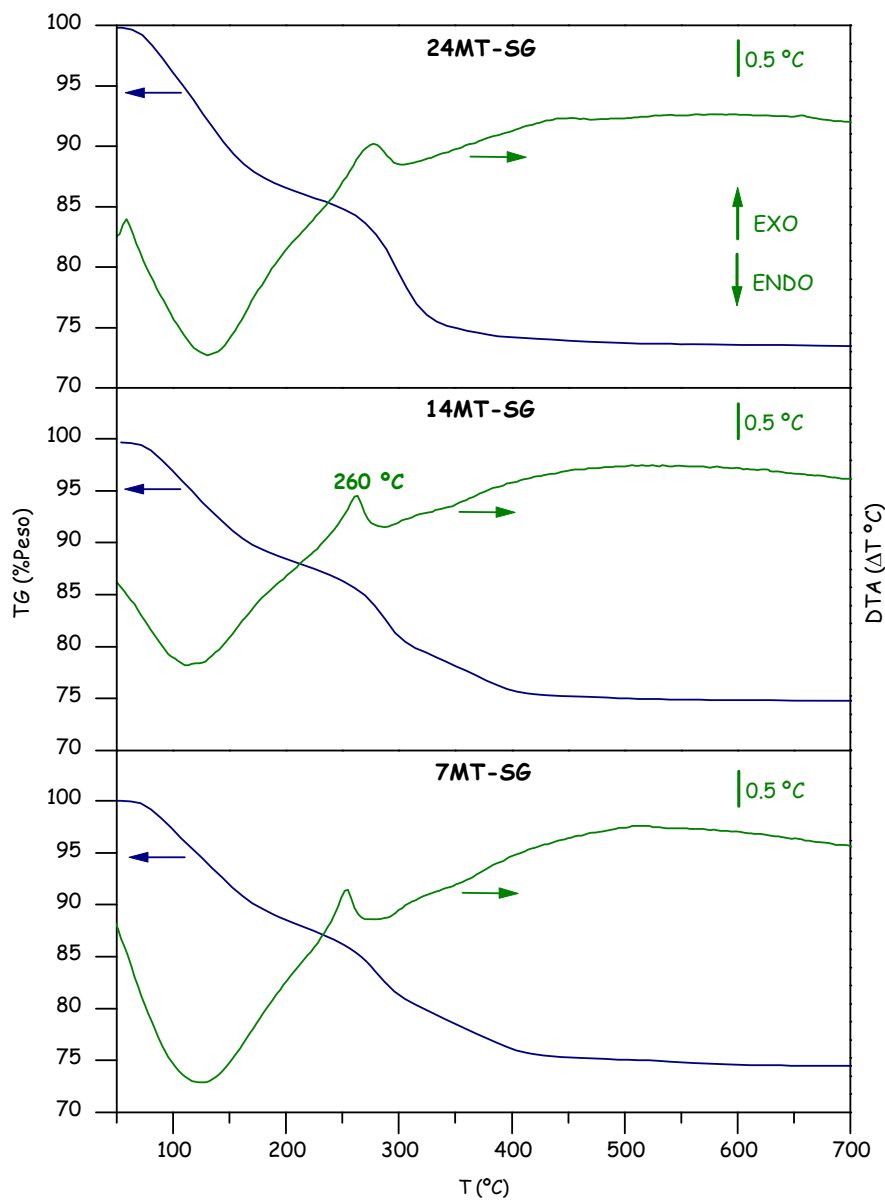


Fig.III.27. Diagramas TG/DTA de los catalizadores preparados mediante el método sol-gel, XMT-SG

Los diagramas para las tres muestras tienen un perfil DTA similar. El pico ancho asimétrico que se extiende entre temperatura ambiente y 250 °C,

ya descrito anteriormente, corresponde a dos procesos: a la eliminación de agua y alcohol fisisorbidos y a la deshidroxilación superficial. También se observa un pequeño pico exotérmico, alrededor de $260\text{ }^\circ\text{C}$, seguramente debido a la combustión de la materia orgánica, ya que para la obtención de estos sólidos se partió de isopropóxido de Ti. Estos efectos están relacionados a una pérdida continua de peso en los TG de, aproximadamente, un 25% del peso inicial, registrada entre temperatura ambiente y $395\text{ }^\circ\text{C}$.

En los diagramas TG de todos los sólidos analizados se observa, al igual que ocurría en los catalizadores $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que a partir de $400\text{ }^\circ\text{C}$ no se produce ningún cambio estructural por ello se seleccionó $500\text{ }^\circ\text{C}$ como la temperatura de calcinación en la preparación de los catalizadores, similar a la elegida por otros autores ^[3,11,16].

III.3.3.1.3. Propiedades estructurales y texturales

En el difractograma del soporte $\text{TiO}_2\text{-SG}$ se observa únicamente las líneas de difracción del TiO_2 en su variedad anatasa (ficha ASTM 21-1272), **Fig.III.28**; cuyos picos más intensos correspondientes a los planos de difracción (101), (004) y (200), aparecen a 3.52 , 2.38 y 1.89 \AA , respectivamente.

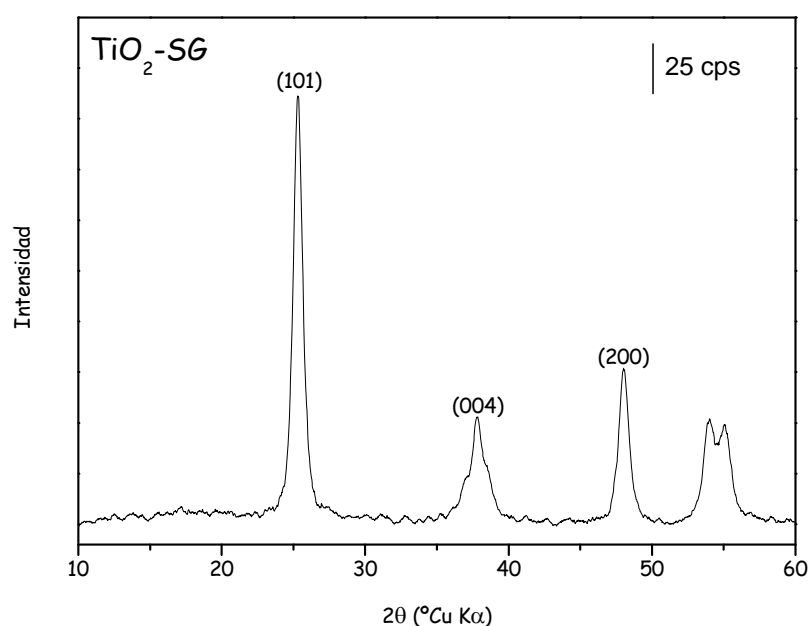


Fig.III.28. Difractograma de rayos-X del soporte $\text{TiO}_2\text{-SG}$

Los difractogramas de los sólidos XMT-I se incluyen en la **Fig. III. 29** junto con el del soporte $\text{TiO}_2\text{-SG}$. Todos ellos presentan, además de los picos de difracción característicos del TiO_2 en su variedad anatasa, otra señal a 3.25 \AA que puede asignarse al pico más intenso del rutilo (ficha ASTM 21-1276). Además, en el sólido con mayor contenido en molibdeno, 24MT-I, se observan los picos de difracción característicos del MoO_3 cristalino (molibdita, ficha ASTM 5-0508); cuyos picos más intensos a 3.26 y 3.81 \AA corresponden a los planos de difracción (021) y (110), respectivamente. La ausencia de estos picos de difracción en los sólidos con menor contenido de Mo (muestras 7MT-I y 14MT-I) indica que las especies de molibdeno presentes tienen naturaleza amorfa y están altamente dispersas sobre el soporte.

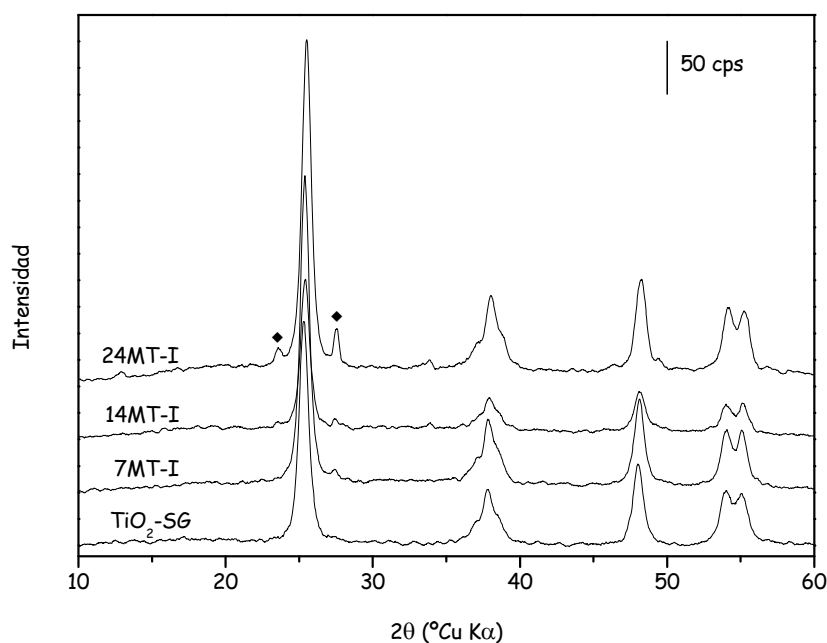


Fig. III. 29. Difractogramas de rayos-X de los catalizadores XMT-I. (♦) MoO_3

La monocapa teórica, correspondiente al completo recubrimiento superficial del soporte $\text{TiO}_2\text{-SG}$ ($67 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) por las especies MoO_x , ha sido calculada utilizando $15\cdot 10^{-4} \text{ pm}^2$ [32] como área ocupada por unidad de óxido de Mo^{6+} . Según este valor para completar la monocapa teórica en el $\text{TiO}_2\text{-SG}$ es necesario un contenido en MoO_3 equivalente a 10.7%, que es inferior al

obtenido de forma experimental en las muestras estudiadas, ya que hasta que el Mo incorporado es superior al 14% en peso de MoO_3 no se detecta las líneas de difracción correspondientes al MoO_3 cristalino.

El que se consiga una mayor o menor dispersión de la fase activa depende de las condiciones de preparación (método de preparación y temperatura de calcinación) y de la naturaleza del soporte. Así, en sólidos similares a los aquí obtenidos, pero utilizando un soporte comercial TiO_2 (P-25), con una S_{BET} de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, detectan la formación de MoO_3 cristalino alrededor del 17% en peso de MoO_3 ^[63], mientras que, otros la observan para contenidos en Mo inferiores, alrededor del 7% en peso de MoO_3 ^[64,65].

Con respecto a las muestras preparadas por sol-gel, en los difractogramas de rayos X, **Fig.III.30**, solamente se observan los picos de difracción característicos de la anatasa, y en el de la muestra 7MT-SG, además, aparecen unos picos poco intensos a 3.25 y 2.49 Å, correspondientes a los planos de difracción (110) y (101) del rutilo, respectivamente. La ausencia de líneas de difracción correspondientes a fases cristalinas de molibdeno indica que con el método sol-gel se consigue una mayor dispersión de la fase activa que con el de impregnación.

Por otra parte, se ha determinado a partir del ancho del pico de difracción de la anatasa, mediante la ecuación de Scherrer, el valor del tamaño de cristalito promedio, obteniéndose valores mayores para los catalizadores preparados por impregnación (23 nm) que para los obtenidos por sol-gel (15 nm).

El espectro láser Raman (LR) del soporte TiO_2 -SG en el intervalo comprendido entre 250 y 750 cm^{-1} se recoge en la **Fig.III.31**. En él se observan las bandas características del TiO_2 en su variedad anatasa ^[62], registradas a 396, 516 y 640 cm^{-1} .

⁶³ C. Louis, J.M. Tatibouet, M. Che; *J. Catal.* 109 (1988) 354

⁶⁴ R.B. Quincy, M. Hovalla, D.M. Hercules; *J.Catal.* 106 (1987) 85

⁶⁵ Y.C. Lium, G.L. Griffin, S.S. Chan, I.E. Wach; *J.Catal.* 94 (1985) 108

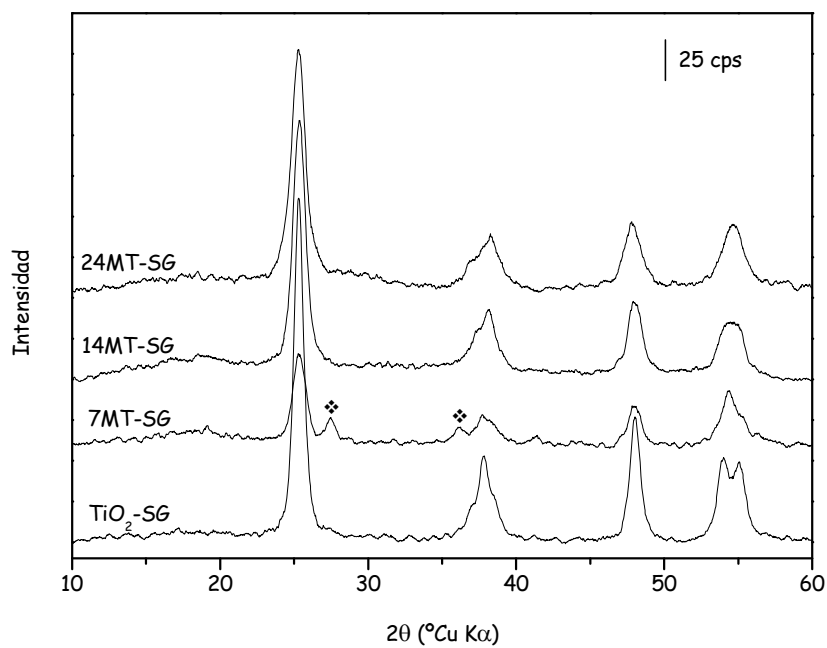


Fig.III.30. Difractogramas de rayos-X de los catalizadores XMT-SG.

(*) Rutilo

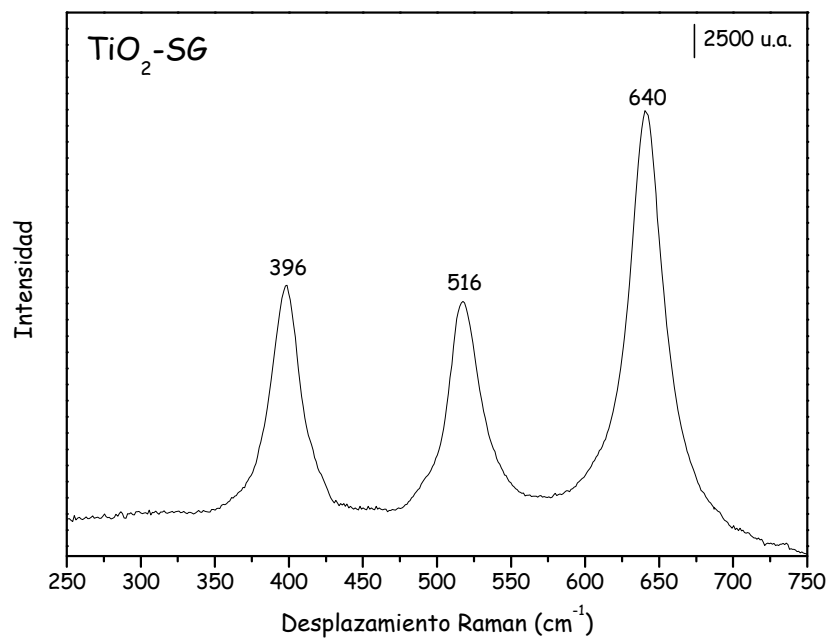


Fig.III.31. Espectros LR del TiO₂-SG

Los espectros LR en el intervalo comprendido entre 250 y 750 cm^{-1} de los sólidos $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, **Fig.III.32**, presentan las bandas correspondientes al TiO_2 en su variedad anatasa y rutilo ^[62] a 396, 430, 516 y 640 cm^{-1} , estas bandas son mucho más débiles y están menos definidas en los catalizadores preparados por sol-gel que en los XMT-I.

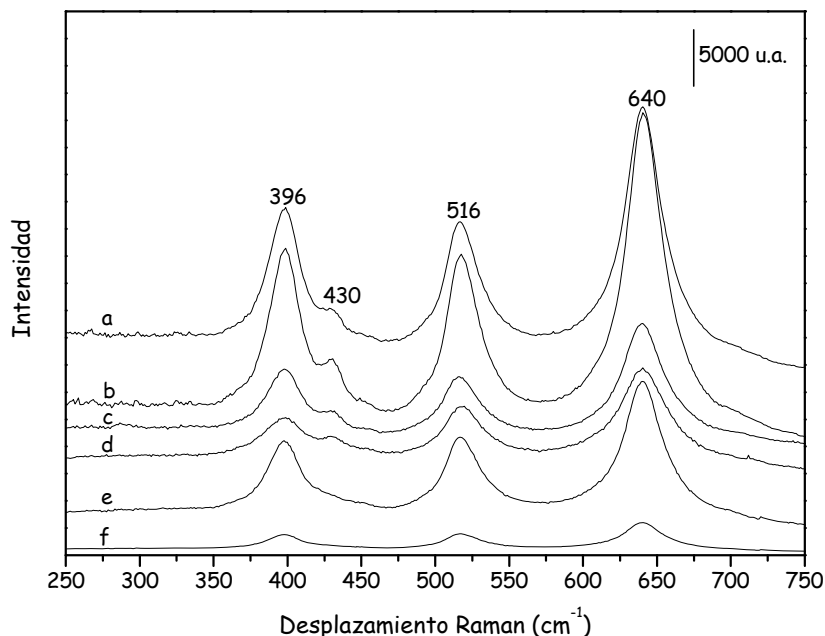


Fig.III.32. Espectros LR de los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$. (a) 7MT-I, (b) 14MT-I, (c) 24MT-I, (d) 7MT-SG, (e) 14MT-SG y (f) 24MT-SG

En el intervalo 750-1150 cm^{-1} , tanto los catalizadores preparados por impregnación, **Fig.III.33**, como los preparados por sol-gel, **Fig.III.34**, presentan una banda muy similar, alrededor de 970 cm^{-1} , que corresponde al modo $\nu(\text{Mo}=\text{O})_t$ de especies monoméricas y/o poliméricas ^[35,36] de óxidos de molibdeno dispersas en la superficie del soporte. La banda ancha entre 775 y 900 cm^{-1} se atribuye al modo de tensión Mo-O-Mo de especies óxido de molibdeno en diferente configuración (dímeros, cadenas poliméricas) ^[18,35]. Únicamente en la muestra 24MT-I se puede observar bandas a 820 y 996 cm^{-1} características del MoO_3 cristalino (ver **Fig.III.12**). Estos resultados confirman la alta dispersión de la fase activa conseguida en estos sistemas,

principalmente en las muestras preparadas por el método sol-gel, ya detectada mediante PXR. D.

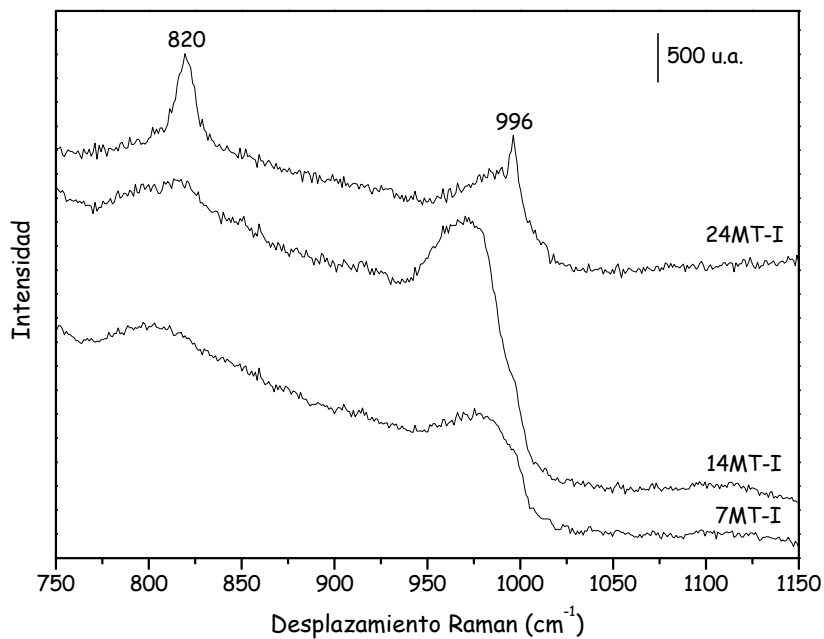


Fig. III. 33. Espectros LR de los catalizadores XMT-I

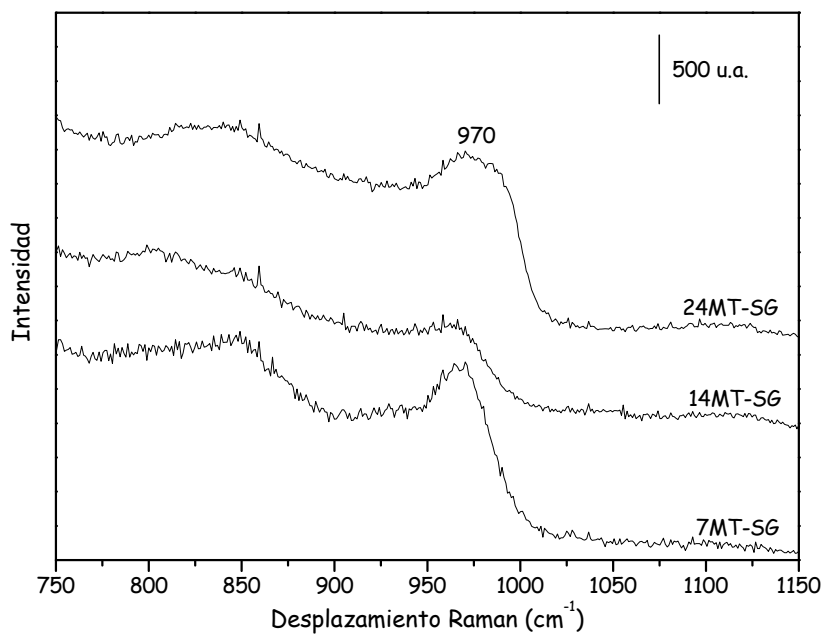


Fig. III. 34. Espectros LR de los catalizadores XMT-SG

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para la mayoría de los sólidos $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ corresponden al tipo II, **Fig.III.35**, de la clasificación de la IUPAC ^[42,43], lo que apunta a la inexistencia de microporos. Estas muestras presentan bucles de histéresis tipo H3 ^[43-45,66,67], debidos a agregados de partículas con poros tipo rendija de forma y/o tamaño no uniforme. Sin embargo, las muestras 7MT-SG y 14MT-SG exhiben isothermas del tipo IV, **Fig.III.35.B**, características de muestras mesoporosas; también presentan bucles de histéresis H2 ^[43-46], característicos de sólidos compuestos por partículas atravesadas por canales casi cilíndricos o formadas por agregados de partículas esféricas de forma y/o tamaño no uniforme.

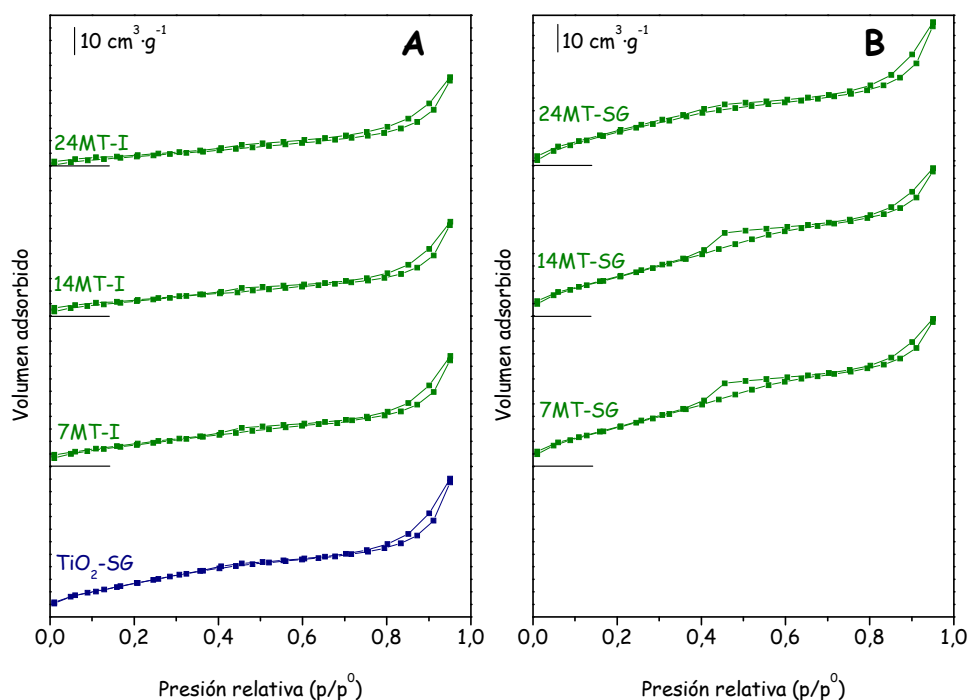


Fig.III.35. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ de los catalizadores preparados por: (A) impregnación, XMT-I, y (B) sol-gel, XMT-SG

En la **Fig.III.36**, se representan los valores de superficie específica, S_{BET} , calculados mediante la aplicación del método B.E.T ^[47], y el volumen de

⁶⁶ J.H. de Boer, "The Structure and Properties of Porous Materials", Butterworths, London, 1958

⁶⁷ M.R. Barrer, D.M. McLeod; *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 980

poro, V_p , de los diferentes sólidos, determinados a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

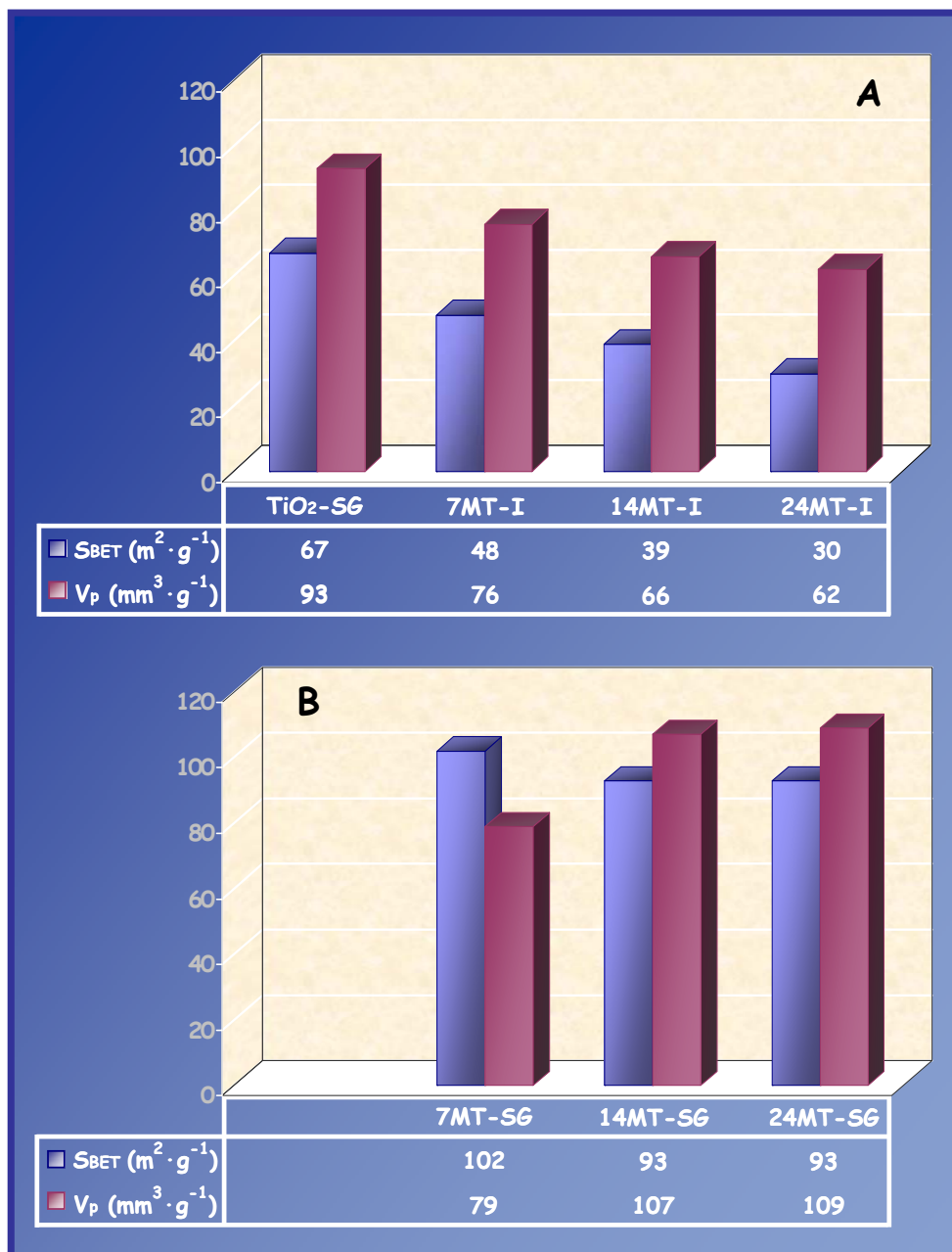


Fig. III. 36. Valores de superficie específica, S_{BET} , y volumen de poro, V_p , de los sólidos: (A) XMT-I y (B) XMT-SG

La adición de Mo al soporte $\text{TiO}_2\text{-SG}$ ($67 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), en los catalizadores XMT-I, provoca un descenso de la S_{BET} entre 28 y 55% conforme aumenta el porcentaje de Mo en los mismos, obteniéndose la menor S_{BET} en el sólido 24MT-I. Este descenso es debido a un proceso de sinterización producido por el mayor recubrimiento de la superficie del soporte y a la aparición de cristalitas de MoO_3 . Por el contrario, los catalizadores preparados por el método sol-gel presentan superficies específicas entre dos y tres veces superiores a las de los catalizadores con igual contenido en Mo preparados por impregnación.

El volumen total de poros varía en el mismo sentido que las superficies específicas, **Fig.III.36**, así, mientras que en las muestras XMT-I disminuye a medida que aumenta el contenido de Mo, en los sólidos XMT-SG aumenta al pasar de un contenido del 7 al 14% en peso de Mo, y para mayores porcentajes de Mo se mantiene constante.

La cantidad de gas adsorbido frente a los grosores t de la capa adsorbida por las muestras XMT-I y XMT-SG se representa en las **Fig.III.37** y **Fig.III.38**, respectivamente. Para todas ellas la extrapolación de las rectas t pasa, aproximadamente, por el origen de coordenadas, lo que confirma la ausencia de microporos.

Por último, las distribuciones diferenciales de tamaño de poros de los sólidos XMT-I y XMT-SG se recogen en las **Fig.III.39** y **Fig.III.40**, respectivamente. Las curvas de distribución de las muestras XMT-I, indican la presencia mayoritaria de poros con diámetros entre 2 y 6 nm, independientemente del porcentaje de Mo presente en los sólidos. En el caso de los sólidos XMT-SG las curvas son todas más estrechas e intensas que las registradas para las muestras preparadas por impregnación presentando máximos en el mismo rango que las muestras XMT-I.

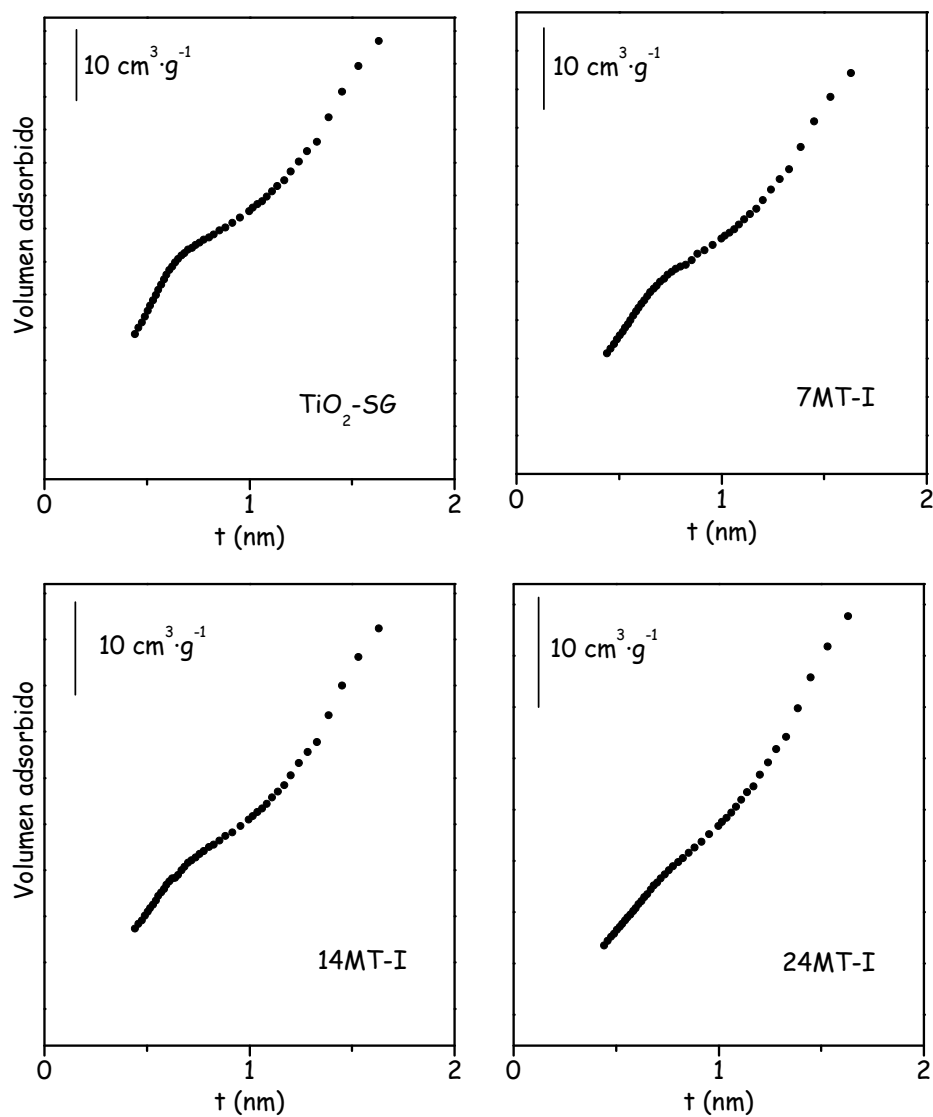


Fig. III. 37. Representaciones de las rectas t de los catalizadores preparados por impregnación, XMT-I

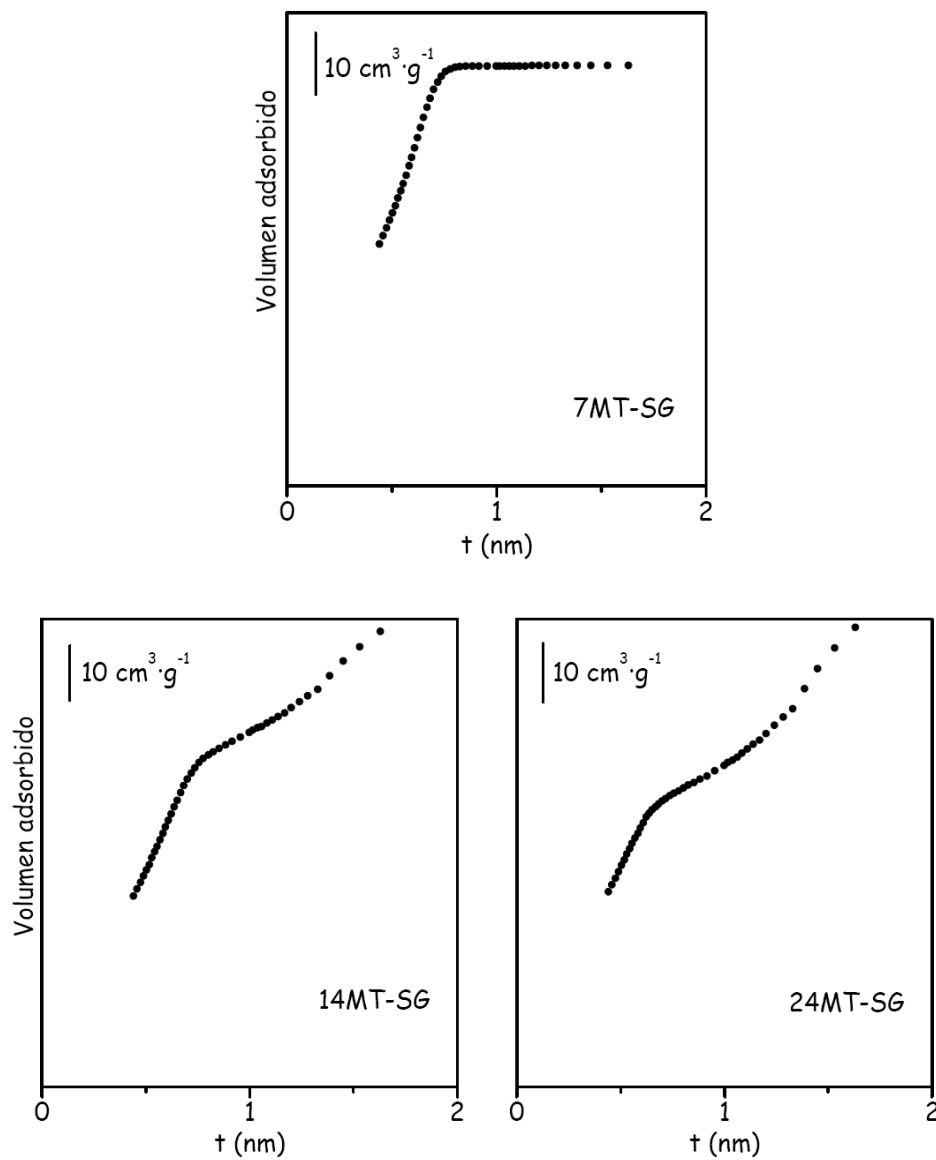


Fig. III. 38. Representaciones de las rectas t de los catalizadores preparados mediante el método sol-gel, XMT-SG

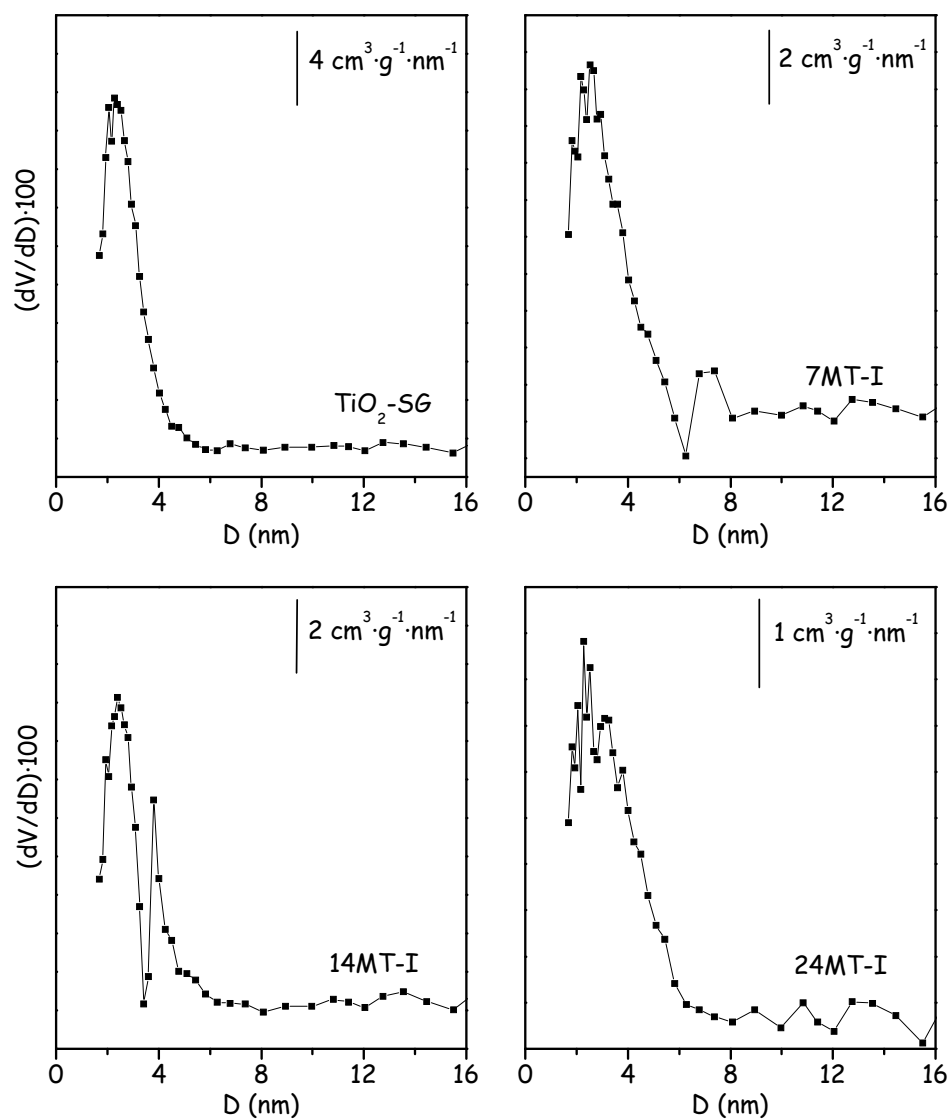


Fig. III. 39. Distribución de poros de los catalizadores preparados por impregnación, XMT-I

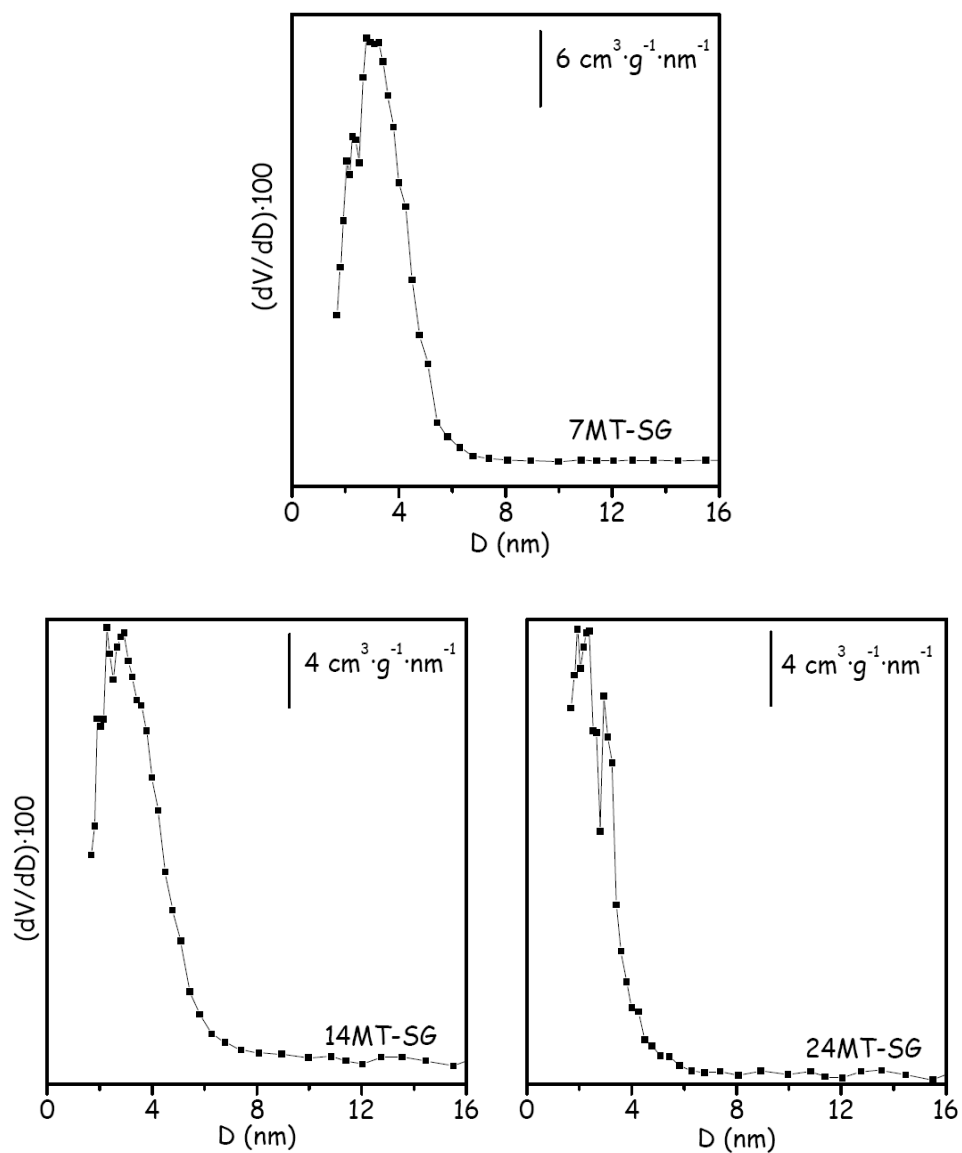


Fig.III. 40. Distribución de poros de los catalizadores preparados mediante el método sol-gel, XMT-SG

La topografía de los sólidos se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido, SEM.

Las microfotografías SEM del $\text{TiO}_2\text{-SG}$ muestran una estructura en la que pueden apreciarse canales longitudinales y transversales, **Fig.III.41**.

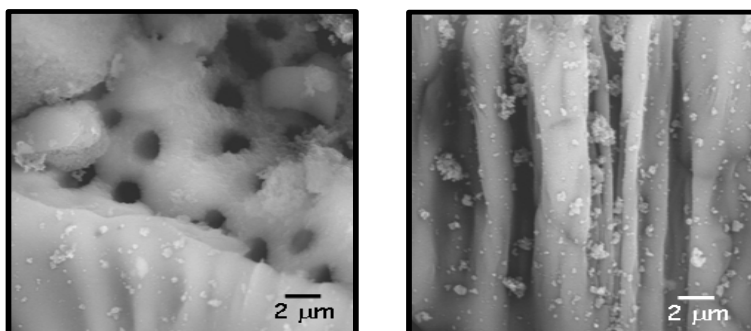


Fig.III.41. Microfotografías SEM del $\text{TiO}_2\text{-SG}$

En las microfotografías de los catalizadores con menor contenido en Mo preparados por impregnación, 7MT-I y 14MT-I (no mostradas), únicamente se observan agregados de partículas. Sin embargo, en la del sólido 24MT-I, **Fig.III.42**, se aprecian cristalitas en forma de láminas regulares que, probablemente, correspondan al MoO_3 cristalino, detectado mediante PXRD y LR. Sin embargo, en las microfotografías de los catalizadores preparados por sol-gel, **Fig.III.43**, se observa una estructura de canales longitudinales y transversales similar a la del $\text{TiO}_2\text{-SG}$, con la particularidad de que en este caso puede apreciarse pequeñas partículas, seguramente de especies de Mo.

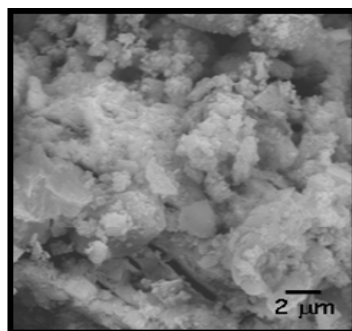


Fig.III.42. Microfotografía SEM del catalizador 24MT-I

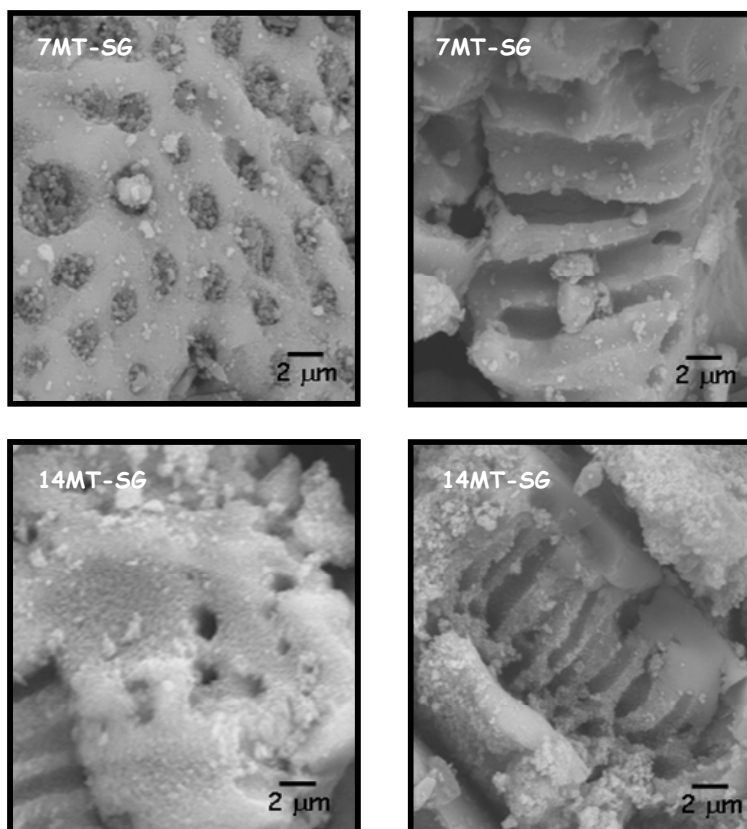


Fig.III.43. Microfotografías SEM de los sólidos preparados por sol-gel

III.3.3.1.4. Reducibilidad de los sólidos

La reducibilidad de los sólidos fue examinada mediante la técnica de reducción a temperatura programada, TPR.

El perfil de reducción del sólido referencia MoO_3 ya se ha descrito anteriormente, **Fig.III.17**.

Los perfiles de reducción de los sólidos $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ se muestran en la **Fig.III.44**. En todos ellos se observa dos regiones de reducción, una en el intervalo de temperatura comprendido entre 320 y 640 °C, y otra, entre 640 y 850 °C. Las medidas de la actividad catalítica de estos catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano (ver *Epígrafe III.3.3.2*) se llevó a cabo en el intervalo de temperaturas donde aparece el máximo del primer pico de reducción. Generalmente, el pico observado a menor

temperatura se asigna a la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} y el registrado a mayor temperatura a la reducción de Mo^{4+} a Mo^0 [17], aunque no siempre es así ya que la reducción es muy sensible a las condiciones experimentales utilizadas.

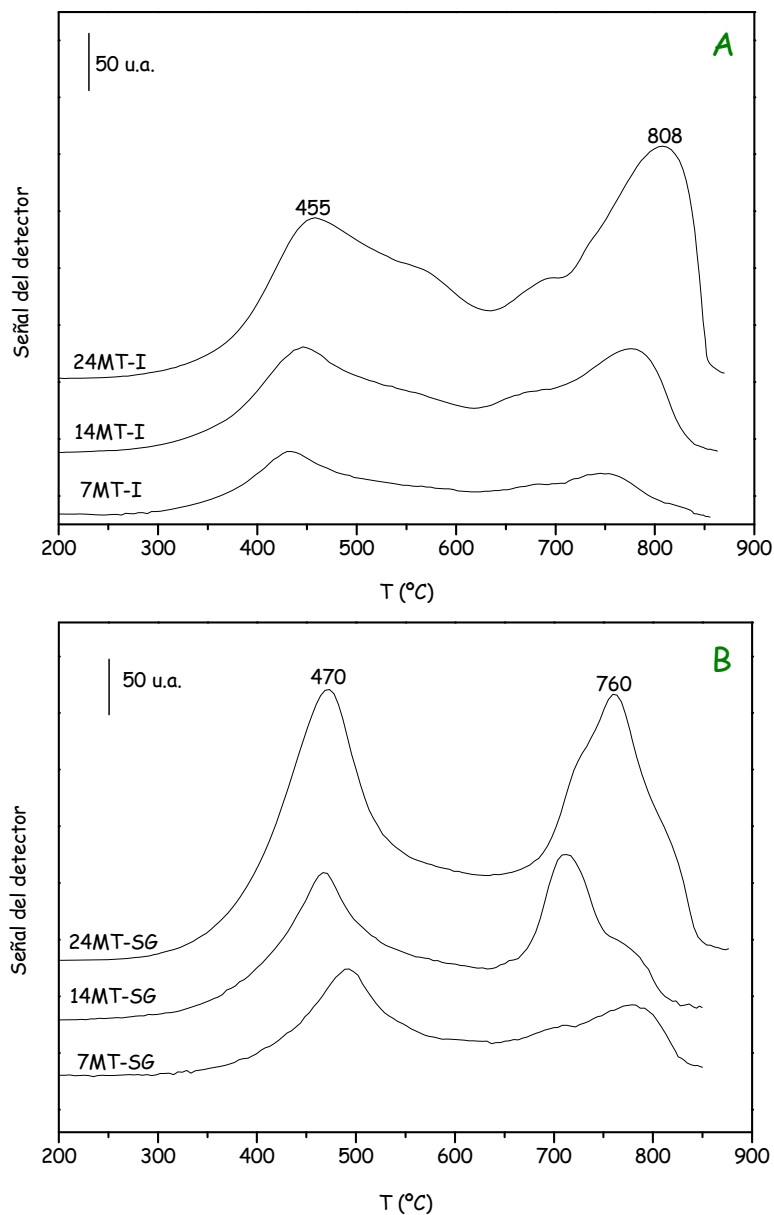


Fig. III. 44. Perfiles de TPR de los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ preparados por impregnación (A) y sol-gel (B)

En los catalizadores XMT-I, los valores de los máximos de reducción de las dos zonas se desplazan levemente a mayores temperaturas al aumentar el contenido en Mo, lo que indica una mayor interacción de las especies de Mo con el soporte a medida que éstas aumentan. Asimismo, cabe destacar como los valores del primer máximo de reducción para los sólidos preparados por impregnación se registran a menores temperaturas que los observados para los catalizadores preparados por sol-gel, lo que indica que las especies de molibdeno presentes en los sólidos XMT-I, como resultado de una menor interacción con el soporte $\text{TiO}_2\text{-SG}$, son más reducibles.

El consumo de H_2 determinado a partir de las áreas de los picos de reducción en el intervalo de temperatura estudiado, entre 100 y 900 °C, se recoge en la **Fig.III.45**. En los sólidos XMT-I, la relación molar H_2/Mo promedio es de 2.2, inferior a la esperada (3) para que se produzca la reducción total del Mo^{6+} a Mo^0 . Sin embargo, en las muestras preparadas por sol-gel se alcanza un porcentaje de reducción de Mo^{6+} a Mo^0 prácticamente del 100%.

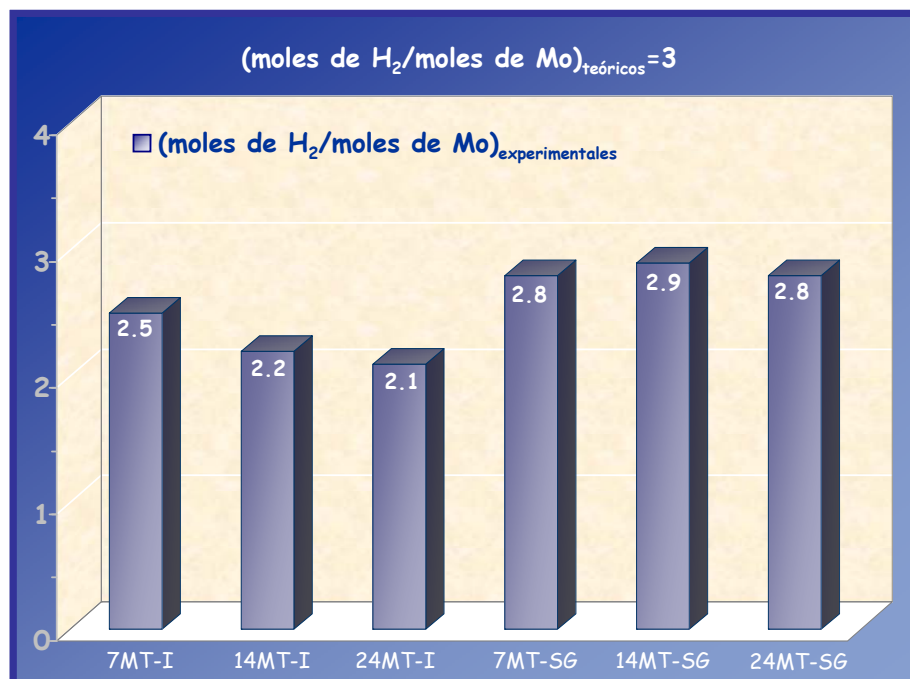


Fig.III.45. Datos correspondientes a la reducibilidad de las muestras $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$

III.3.3.1.5. Propiedades superficiales ácido-base y red-ox

Los espectros FT-IR de Py adsorbida para todas las muestras objeto de estudio se recogen en la **Fig.III.46**.

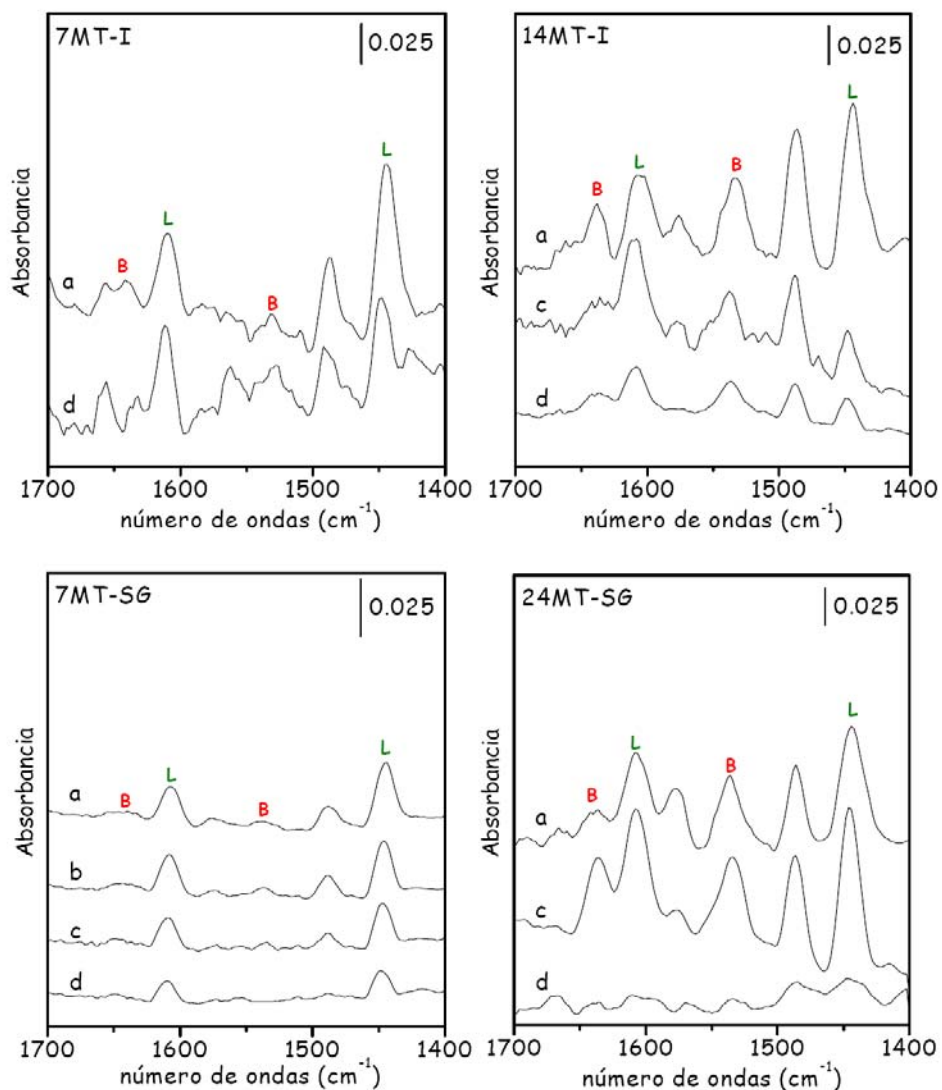


Fig.III.46. Espectros FT-IR de Py adsorbida a temperatura ambiente sobre los sólidos $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ y evacuada a: (a) temperatura ambiente, (b) 100°C , (c) 200°C y (d) 300°C . (L) Py coordinada a centros ácidos tipo Lewis y (B) Py coordinada a centros ácidos tipo Brønsted

La adsorción de Py sobre el soporte $\text{TiO}_2\text{-SG}$ a temperatura ambiente y posterior evacuación a igual temperatura produce un espectro FT-IR (no mostrado) con bandas centradas a 1603, 1574, 1490 y 1444 cm^{-1} , que corresponden a los modos de vibración de tensión 8a, 8b, 19a y 19b, respectivamente, de la Py coordinada a los centros ácidos tipo Lewis. Estas mismas bandas están presentes en todos los sólidos $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, difiriendo entre sí únicamente en la intensidad. El ligero desplazamiento observado en la banda correspondiente al modo de vibración de tensión 8a, desde 1603 cm^{-1} , en el soporte, hasta $1609 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ en las muestras $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, sugiere que los centros ácidos Lewis presentes en estos sólidos deben estar asociados con el Mo^{6+} y no con el Ti^{4+} . Por otro lado, la aparición de otras bandas a 1638 y 1536 cm^{-1} debidas a los modos de vibración 8a y 19b del ión piridinio, tras la incorporación del Mo al soporte, indica que las especies MoO_x son las responsables de la acidez superficial tipo Brønsted desarrollada por estos sólidos. Asimismo, independientemente del método de preparación, la intensidad de estas bandas aumenta cuando lo hace el contenido en Mo presente en las muestras, principalmente en los sólidos XMT-I. La desorción a temperatura creciente (desde temperatura ambiente hasta 400 °C) produce un desplazamiento de las bandas hacia mayores números de onda, desapareciendo todas ellas a 400 °C en los sólidos XMT-I y a 300 °C en los XMT-SG, lo que indica que los centros ácidos en estos catalizadores son fuertes, principalmente en las muestras preparadas por impregnación. Además, la Py coordinada a centros ácidos Brønsted se desorbe más fácilmente en las muestras preparadas por sol-gel que en las de impregnación, lo que indica que dichos centros son menos fuertes en los primeros que en los segundos.

Asimismo, se ha estudiado mediante FT-IR la descomposición de ISP sobre los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ [57,58].

Los espectros FT-IR registrados para los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, tras la adsorción de ISP a temperatura ambiente y evacuación a igual temperatura, son muy similares, **Fig. III.47**.

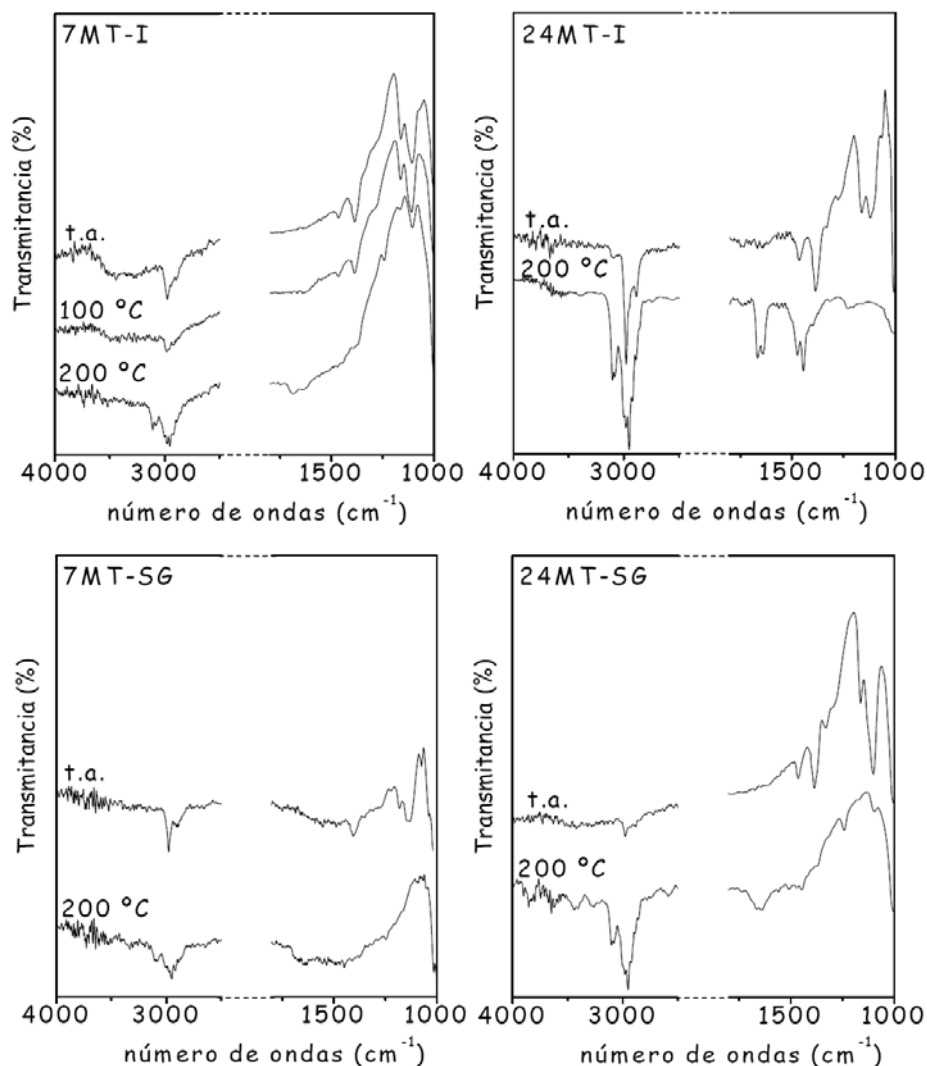


Fig.III.47. Espectros FT-IR de isopropanol adsorbido a temperatura ambiente (t.a.) sobre los sólidos MoO_x/TiO₂ y calentado a 100 °C y 200 °C

En ellos se aprecian las bandas características de especies isopropóxido, producto de la adsorción disociativa del alcohol, a 2997 y 2884 cm⁻¹ debidas a los modos $\nu(\text{CH}_3)$; 1464, 1386 y 1370 cm⁻¹ correspondientes a los modos $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ y $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 1328 cm⁻¹ asignada al movimiento fuera del plano $\delta(\text{CH})$ y 1164, 1130 y 1100 cm⁻¹ debidas al acoplamiento de los modos de tensión $\nu(\text{CC})$ y

$\nu(\text{CO})$. Junto a estas bandas, se observa otra, poco intensa, a 1272 cm^{-1} que es característica del ISP adsorbido en forma molecular, lo que quiere decir que, aunque tras la adsorción del alcohol se ha evacuado la celda a temperatura ambiente, algo de ISP sin disociar ha quedado coordinado. Tras calentar a $200\text{ }^\circ\text{C}$ se observan las mismas bandas descritas, aunque menos intensas, junto con otras nuevas a 1690 y 1240 cm^{-1} correspondientes a los modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{CCC})$ de acetona coordinada a los centros ácidos Lewis a través del oxígeno del grupo carbonilo. Otras bandas centradas a 1640 y 1618 cm^{-1} se asignan al modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ del propeno, más o menos fuertemente π -coordinado a los centros ácidos Lewis; la aparición de estas últimas bandas va acompañada de otra banda en la zona de alto número de ondas, a 3087 cm^{-1} correspondiente al modo $\nu(\text{CH})$ de alquenos.

En ningún caso se han detectado especies carboxilato a las temperaturas ensayadas, desorbiéndose el propeno y la acetona a bajas temperaturas.

Los resultados FT-IR obtenidos mediante adsorción de ISP indican que todos los sólidos sintetizados, independientemente del método utilizado o contenido en Mo, son potencialmente activos en el proceso de deshidratación del ISP, debido a la presencia en todos ellos de centros ácidos tipo Brönsted y en la deshidrogenación oxidativa a acetona debido a la presencia de centros básicos y red-ox.

III.2.3.1.6. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X

La composición química superficial de los sólidos $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, determinada mediante XPS se muestra en la **Tabla III.3**.

Tabla III.3. Relaciones atómicas superficiales en los sólidos $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$. () después del test catalítico

Muestra	Mo/Ti	Mo/O
7MT-I	0.20 (0.14)	0.07 (0.05)
14MT-I	0.26 (0.22)	0.08 (0.07)
24MT-I	0.30 (0.33)	0.09 (0.10)

Las variaciones encontradas en las relaciones atómicas Mo/Ti y Mo/O pueden considerarse "significativas químicamente" debido a que las relaciones atómicas $C/(Ti+Mo)$, antes y después del test, se mantienen prácticamente constantes. En todos los sólidos MoO_x/TiO_2 , antes de llevar a cabo el test en la DOP, se detectó un aumento de la concentración del Mo superficial a medida que lo hacía el porcentaje de MoO_3 presente en las muestras (relaciones atómicas Mo/Ti y Mo/O, **Tabla III.3**). Tras realizar el test, se observa que estas relaciones se mantienen prácticamente constantes para todos los catalizadores.

En todos los catalizadores, tanto antes como después de realizar el test catalítico, únicamente se detectó Mo en estado de oxidación 6 (E.E. $Mo_{3d_{5/2}}=233$ eV).

III.3.3.2. Actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano

La actividad catalítica de los catalizadores MoO_x/TiO_2 en la deshidrogenación oxidativa de propano (DOP) se midió a 450 y 500 °C, **Tabla III.4**, en el dispositivo experimental y según las condiciones descritas en el *Epígrafe III.3.2.* del presente Capítulo. No se encontró actividad significativa a temperaturas inferiores a 500 °C para el reactor en el que transcurre la reacción, independientemente de que éste estuviera vacío o relleno de bolitas de cuarzo. El TiO_2-SG permaneció inactivo a las temperaturas estudiadas, siendo su conversión, aproximadamente, del 2%, y el CO_2 y el CO los principales productos de reacción.

En la **Fig. III.48** se muestran los valores obtenidos para la conversión de propano en los sólidos preparados por impregnación, XMT-I. Tras su análisis, se observa que la conversión aumenta al aumentar la temperatura de reacción. También, se detecta un leve aumento de la conversión, cuando el porcentaje de MoO_3 aumenta del 7 al 14% y una disminución del mismo cuando dicho porcentaje se incrementa del 14% al 24%. Así, el sólido 14MT-I es el que presenta mayor actividad a las dos temperaturas de reacción. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta la superficie específica de los catalizadores, los cálculos muestran que la conversión de los sólidos 14MT-I y 24MT-I,

expresada por unidad de superficie es bastante mayor que para el sólido 7MT-I.

Tabla III.4. Resultados de actividad catalítica de los catalizadores MoO_x/TiO_2 en la deshidrogenación oxidativa de propano (DOP)

Sólidos	$C C_3H_8$ (%)		$C C_3H_8$ ($\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)- 10^3	
	450 °C	500 °C	450 °C	500 °C
7MT-I	7.8	16.2	55	115
14MT-I	8.2	20.4	72	178
24MT-I	6.5	16.4	74	187
7MT-SG	4.5	8.5	18	35
14MT-SG	10.6	25.3	43	93
24MT-SG	20.5	40.4	82	164

Sólidos	$S C_3H_6$ (%)		$S CO_2$ (%)		$S CO$ (%)	
	450 °C	500 °C	450 °C	500 °C	450 °C	500 °C
7MT-I	17.7	14.4	38.8	32.2	43.5	53.3
14MT-I	14.5	9.6	37.1	27.3	48.4	63.1
24MT-I	14.4	9.1	42.6	28.4	43.0	62.5
7MT-SG	22.9	23.3	29.9	23.7	47.2	52.9
14MT-SG	14.3	10.5	35.6	31.1	50.1	54.8
24MT-SG	8.1	11.5	33.0	29.2	58.9	59.2

En la **Fig.III.49** se recogen los valores de la selectividad a la formación de propeno, CO_2 y CO , junto con la de conversión normalizada, de los sólidos XMT-I. La selectividad a propeno disminuye en los tres catalizadores al aumentar la temperatura de reacción. Los sólidos 14MT-I y 24MT-I presentan selectividades a propeno similares a las dos temperaturas de reacción. En los tres sólidos, la selectividad hacia la formación de CO_2 disminuye al aumentar la conversión normalizada, es decir, al aumentar la temperatura de reacción. Por el contrario, la selectividad a CO aumenta al aumentar la temperatura de reacción.

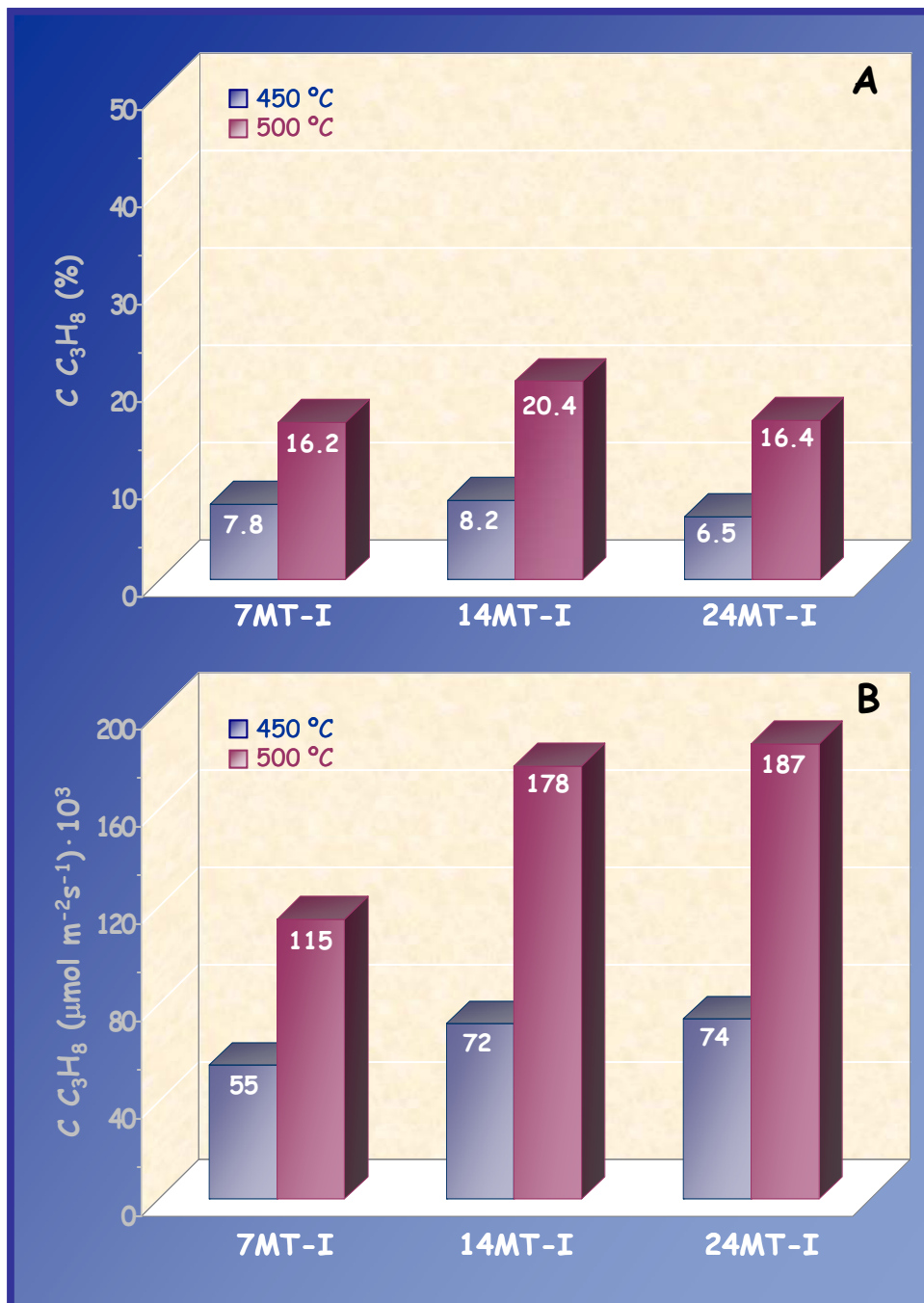


Fig. III. 48. Valores de conversión de propano en porcentaje (A) y normalizada por unidad de superficie específica (B) de los catalizadores XMT-I

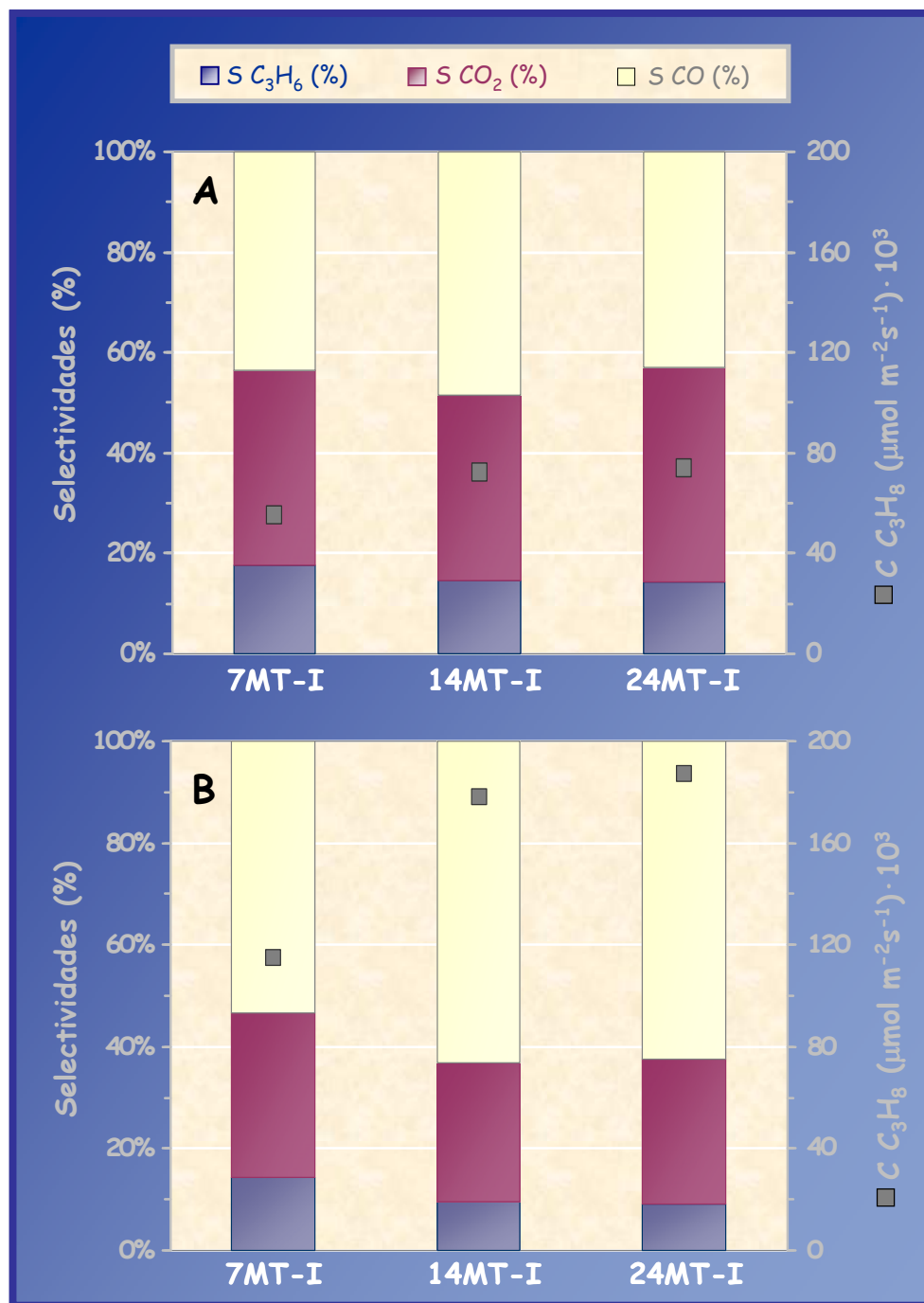


Fig.III.49. Valores de selectividad a la formación de propeno, CO_2 y CO , y conversión normalizada de los sólidos XMT-I a: (A) 450 °C y (B) 500 °C

Las tendencias observadas en los diagramas de resultados de conversión normalizada y selectividad, muestran que los procesos de oxidación total ganan en importancia a mayores conversiones normalizadas (mayores temperaturas) ^[6]. Las selectividades a CO son particularmente más altas para los catalizadores con mayor contenido de Mo, 14MT-I y 24MT-I, lo que sugiere que la oxidación consecutiva se hace más importante sobre estos catalizadores. Así, el catalizador más selectivo a la formación de propeno es el de menor contenido de Mo (sólido 7MT-I).

En los catalizadores preparados por el método sol-gel se observa que tanto la conversión (en %), como la conversión normalizada por unidad de superficie, **Fig.III.50**, aumentan cuando lo hace la temperatura de reacción en los tres sólidos. Además, las conversiones normalizadas de los catalizadores 7MT-SG y 14MT-SG son bastante más bajas que las de sus homólogos preparados por impregnación.

En la **Fig.III.51** se muestran los valores de las selectividades a propeno y óxidos de carbono, junto con los de conversión normalizada, de los sólidos XMT-SG. La selectividad a propeno disminuye al aumentar la temperatura de reacción, excepto para el catalizador 24MT-SG, que aumenta en un 30% con el aumento de temperatura. La selectividad hacia la formación de CO₂ disminuye al aumentar la temperatura de reacción en los tres sólidos. Esa disminución es mayor para el catalizador 7MT-SG. Por el contrario, la formación de CO aumenta al aumentar la temperatura de reacción, al igual que ocurría en las muestras preparadas por impregnación. Estos resultados sugieren que sobre los catalizadores preparados por sol gel, XMT-SG, los procesos de oxidación total son más importantes a mayores temperaturas y que la oxidación consecutiva de propeno origina principalmente la formación de CO, al igual que en los catalizadores preparados por impregnación. Por lo tanto, el catalizador más selectivo a propeno es el de menor contenido en Mo, sólido 7MT-SG, a las dos temperaturas de reacción.

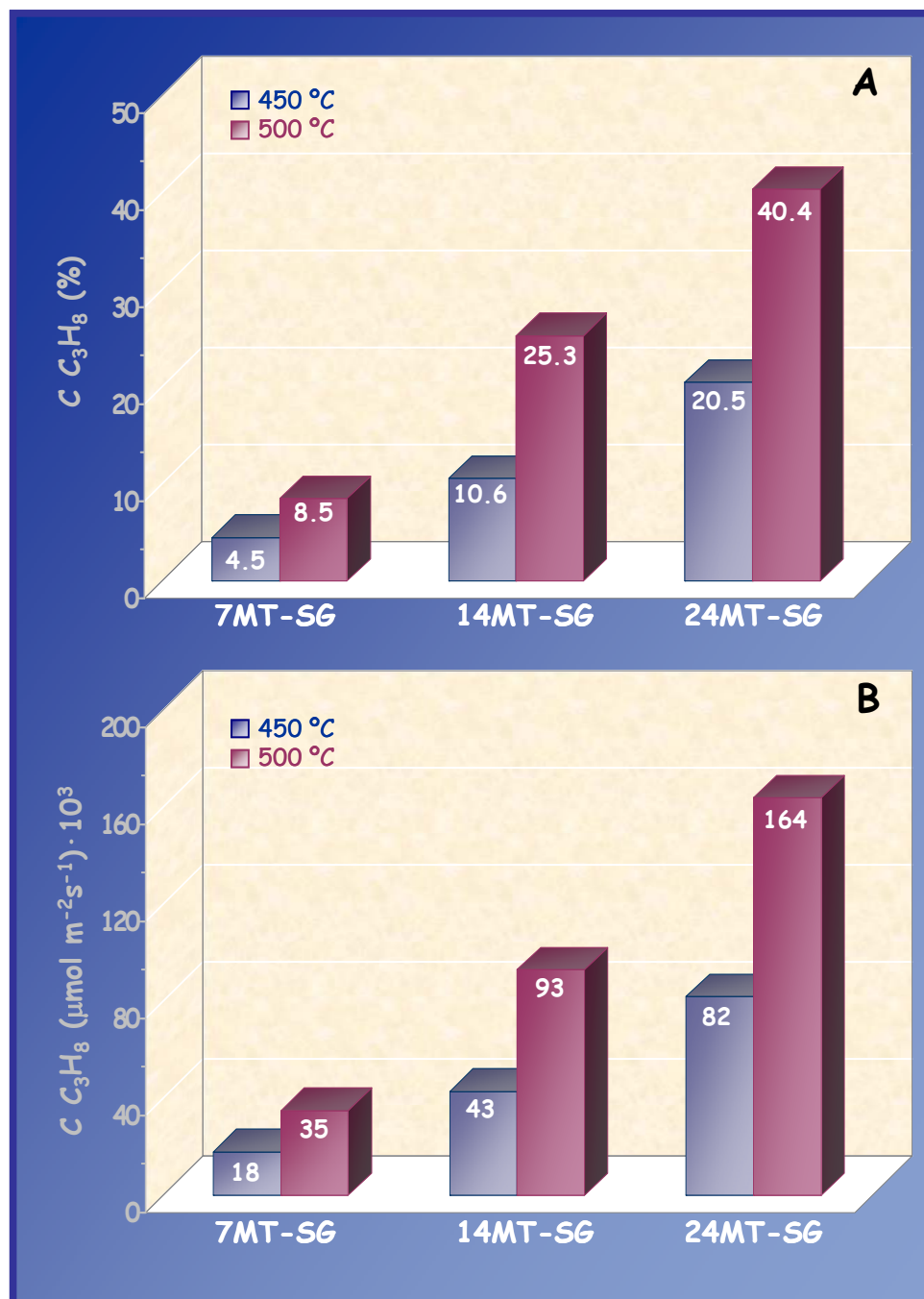


Fig. III.50. Valores de conversión de propano en porcentaje (A) y normalizada por unidad de superficie específica (B) de los catalizadores XMT-SG

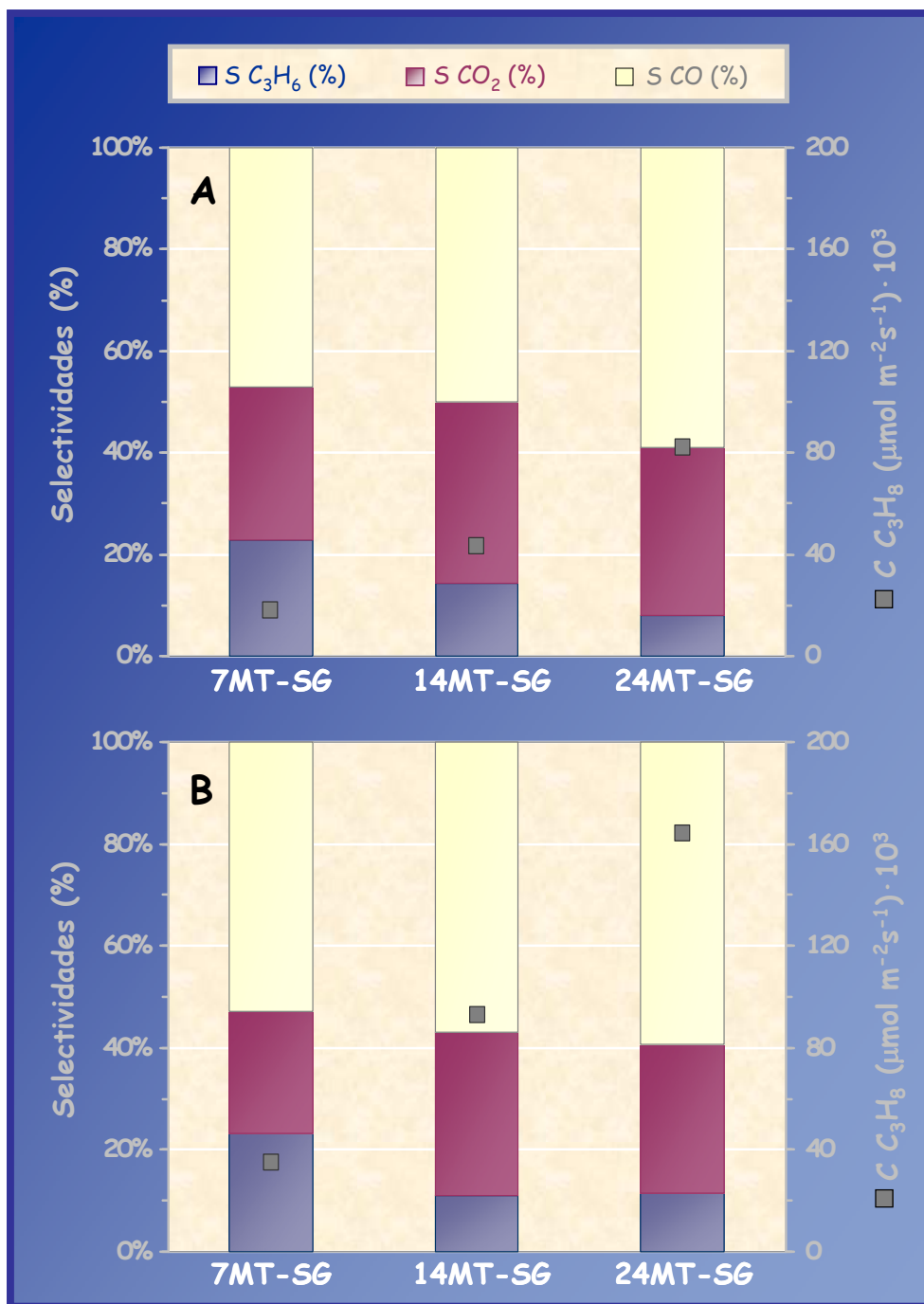


Fig.III.51. Valores de selectividad a la formación de propeno, CO₂ y CO, y conversión normalizada de los sólidos XMT-SG a: (A) 450 °C y (B) 500 °C

Los resultados de conversión normalizada y de selectividad obtenidos en este estudio, son similares a los obtenidos por Heracleous y col. ^[12] sobre un catalizador $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, preparado por impregnación con HMA de un TiO_2 comercial, con un contenido de 5% de MoO_3 y calcinado durante 4 h, aunque en este caso, la reacción se llevó a cabo en una atmósfera más reductora (relación $\text{O}_2/\text{propano}= 1$) a la utilizada en este trabajo ($\text{O}_2/\text{propano}= 2.4$). Esta observación sugiere que si los catalizadores preparados en este trabajo, se probasen en esas condiciones de reacción mejorarían su rendimiento y selectividad a propeno, particularmente los de bajo contenido en Mo.

III.3.4. Discusión

Catalizadores preparados por impregnación del $\text{TiO}_2\text{-SG}$, XMT-I

Tras el análisis de los datos de actividad normalizada por unidad de superficie específica para los catalizadores preparados por impregnación del $\text{TiO}_2\text{-SG}$ con HMA, XMT-I, se observa que el sólido 24MT-I es el que presenta mayor actividad. Cuando se comparan los valores obtenidos para la conversión normalizada por unidad de superficie específica, se han de tener en cuenta dos factores, uno es la densidad de centros activos superficiales y otro la reactividad intrínseca de los mismos ^[68].

Los valores de las relaciones atómicas Mo/O determinadas por XPS muestran que la densidad de centros Mo superficiales, medidos respecto al oxígeno superficial, aumenta en un 12% al aumentar la concentración de MoO_3 de 7% a 14% en peso y de 14% a 24% en peso, respectivamente. Sin embargo, las diferencias observadas en las conversiones normalizadas son mayores, aproximadamente del 27%, al pasar del catalizador 7MT-I al 14MT-I. Esto significa que la mayor densidad de centros Mo superficiales sólo influye, en parte, en el aumento de la conversión normalizada. El incremento total de la conversión por unidad de superficie en el sólido 14MT-I sólo se puede explicar en términos de la mayor reactividad intrínseca de los centros Mo superficiales creados sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, la conversión normalizada tiene aproximadamente el mismo valor al pasar del catalizador

14MT-I al 24MT-I, a pesar del aumento en un 12% de los centros Mo superficiales. Esto indica que no se crean nuevos centros activos Mo superficiales.

Los resultados observados para los sólidos XMT-I en los diagramas de selectividad a propeno, CO_2 y CO vs. temperatura sugieren que el propeno sufre un proceso de oxidación consecutiva, principalmente a la formación de CO . Además, la formación de CO es, particularmente, más alta en los catalizadores con mayor contenido de MoO_3 . Una posible explicación a este hecho, la podemos encontrar si tenemos en cuenta las propiedades superficiales ácido-base de estos sólidos. La acidez superficial, determinada mediante adsorción de Py e ISP, pone de manifiesto la presencia en todos ellos de centros ácidos tipo Lewis, Brønsted y centros básicos; siendo las muestras con menor contenido de Mo, 7MT-I, las menos ácidas (más básicas). Esta puede ser la causa de la mayor selectividad a la formación de propeno detectada, ya que al presentar menor acidez, la interacción con el alqueno es menor y se produce menor degradación. Otros autores ^[58,69,70] también han detectado mayor selectividad al alqueno en catalizadores VO_x/TiO_2 y $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ cuando disminuye la acidez.

Catalizadores preparados por sol-gel, XMT-SG

Los valores de las conversiones normalizadas de los catalizadores 7MT-SG y 14MT-SG son menores, respecto a la de sus homólogos preparados por impregnación, a las dos temperaturas de reacción. La densidad de centros Mo superficiales medida en estos catalizadores mediante XPS, respecto a los oxígenos superficiales (relaciones atómicas Mo/O), fue entre un 28% y un 12% menor, que para los catalizadores preparados por impregnación. Sin embargo, la conversión normalizada disminuyó entre un 70% y un 45%. Esto significa que no sólo la menor densidad de centros Mo superficiales debe influir en la disminución de la conversión normalizada. La disminución de conversión por

⁶⁸ K. Bahrnowski, G. Bueno, V. Cortés Corberán, F. Kooli, E.M. Serwicka, R.X. Valenzuela, K. Wcislo; *Appl. Catal A* 185 (1999) 65

⁶⁹ I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan, C. Chersich; *Appl. Catal.* 15 (1985) 339

⁷⁰ C. Mazzocchia, C. Aboumradi, C. Diagne, E. Tempesti, J.M. Herrman, G. Thomas; *Catal. Lett.* 10 (1991) 181

unidad de superficie se puede explicar en términos de la menor reactividad intrínseca de estos centros. El aumento de la densidad de centros Mo superficiales en un 30% al pasar del catalizador 14MT-SG al 24MT-SG y su mayor reactividad intrínseca explicarían el aumento de la actividad normalizada cuando aumenta el contenido de MoO_3 del 14% al 24%.

Los resultados observados a partir de los gráficos de selectividad a propeno, CO_2 y CO vs. la temperatura de reacción muestran que el catalizador 7MT-SG tiene una selectividad mayor a propeno que su homólogo preparado por impregnación. Sin embargo, la densidad de centros Mo superficiales en este catalizador es un 30% inferior a la del sólido 7MT-I, esta disminución podría explicarse por la inclusión de Mo dentro de la matriz de TiO_2 , o bien en el interior de sus poros detectado por SEM. Los resultados observados en estos gráficos muestran que el propeno sufre un proceso de oxidación consecutiva, principalmente a la formación de CO , al igual que en los catalizadores preparados por impregnación.

III.3.5. Conclusiones

Los sólidos preparados por sol-gel tienen mayor superficie específica que los obtenidos por impregnación. Este mayor desarrollo superficial se debe a que el pH ácido utilizado en este método incrementa la velocidad de hidrólisis.

La conversión normalizada en ambos tipos de catalizadores aumenta con la temperatura de reacción y la densidad de centros Mo superficiales.

Los valores de las conversiones normalizadas son menores para los catalizadores 7MT-SG y 14MT-SG que para sus homólogos preparados por impregnación, debido a la menor densidad de los centros Mo superficiales y a la menor reactividad intrínseca de estos centros en los primeros que en los segundos.

Los valores de conversiones normalizadas son similares para los catalizadores 24MT-I y 24MT-SG debido, no sólo, a que ambos tienen una densidad de centros Mo superficiales similares, sino al aumento de reactividad intrínseca de estos centros en el catalizador 24MT-SG.

No se ha encontrado correlación entre la reducibilidad del sólido, determinada por TPR, y actividad, ya que todos los sólidos exhiben una reducción similar y, sin embargo, presentan diferente actividad.

La caracterización de los sólidos indica que las especies MoO_x superficiales (aisladas o poliméricas), presentes en todas ellas, son amorfas y están bien dispersas sobre la superficie del soporte; solamente se ha detectado MoO_3 cristalino en la muestra 24MT-I. La similitud de las vibraciones M-O confirma la presencia de especies Mo que no presentan diferencias significativas en su estructura, tanto en los catalizadores preparados por impregnación como en los obtenidos por sol-gel.

La acidez superficial determinada mediante la adsorción de Py e ISP, ponen de manifiesto la presencia en todos los catalizadores de centros ácidos tipo Lewis, Brönsted y centros básicos, siendo los catalizadores con menor contenido de Mo superficial, 7MT-I y 7MT-SG, los más selectivos a propeno debido a que son los que tienen menor acidez superficial.

Los resultados de los diagramas conversión normalizada-selectividad vs. temperatura indican que el propeno formado en la reacción de DOP sufre un proceso de oxidación consecutiva, principalmente a CO. Este proceso se ve favorecido en los catalizadores con mayor densidad de centros Mo superficiales y está relacionado con la mayor acidez y menor basicidad de estos sólidos, dificultando, de esta forma, la desorción del propeno (molécula básica) y favoreciendo su oxidación a CO.



Capítulo IV

"Influencia de la estructura de la fase activa Bi-Mo-O en la oxidación selectiva de propeno a acroleína"

IV.1. INTRODUCCIÓN

La oxidación selectiva (OS) de compuestos orgánicos está considerada hoy en día como uno de los procesos químicos más importantes a nivel industrial debido a que, aproximadamente, el 25% de todos los productos químicos orgánicos sintetizados se obtienen mediante este proceso, y a que, por otra parte, se observa un alto crecimiento de ventas de los catalizadores utilizados en estos procesos, respecto al detectado para otras categorías de catalizadores ^[1].

Una familia importante de reacciones de oxidación selectiva es la "oxidación alílica" u oxidación de alquenos.

Desde que en 1959 fue descubierto por la Standard Oil de Ohio (SOHIO) el molibdato de bismuto (BM) como catalizador para la obtención de acroleína y acrilonitrilo a partir de propeno ^[2,3], se han desarrollado numerosos catalizadores comerciales multicomponentes del tipo: M^{2+} - M^{3+} -P-Bi-Mo (M^{2+} = Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} ; M^{3+} = Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.), cuyo componente principal es el Bi-Mo ^[4-8].

¹ F. Cavani, F. Trifiro; *Appl. Catal.* 88 (1992) 115

² J.L. Callaghan, R.W. Foreman, F. Veacht; *Standard Oil Company, US Patent 2 941 007*, 1960

³ J.D. Idol; *Standard Oil Company, US Patent 2 940 580*, 1959

⁴ F. Veacht, J.L. Callahan, E.C. Milberger, R.W. Foreman; "*Catalytic Oxidation of Propylene to Acrolein*" in *2nd Int. Congr. Catal.*, Paris, 2nd edn, (1960) 2647

⁵ J.L. Callaghan, B. Gertisser; *US Patent 3 198 750*, 1965

Las investigaciones sobre este tipo de catalizadores multicomponentes han sido muy intensas y fructíferas en las tres últimas décadas gracias al desarrollo de nuevas técnicas de caracterización físico-química ^[9-15] .

El objetivo primordial de los trabajos de investigación antes mencionados, así como los que se realizan en la actualidad, es el de comprender por qué los catalizadores multicomponentes y/o multifásicos (con más de dos elementos metálicos y/o varias fases) son más eficaces en estos procesos que los catalizadores monofásicos.

Dado que los molibdatos de bismuto con relaciones Bi:Mo de 2:3, 2:2 y 2:1 correspondientes a las fases $\alpha(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})$, $\beta(\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9)$ y $\gamma(\text{Bi}_2\text{MoO}_6)$, respectivamente, son las fases activas de estos catalizadores, se ha prestado especial interés al estudio de las mismas y al de sus mezclas, intentando correlacionar sus propiedades texturales, estructurales, superficiales red-ox y ácido-base, así como el diferente método de preparación, con su actividad catalítica en procesos de oxidación selectiva de alquenos; sobre todo en la amoxidación de propeno a acrilonitrilo ^[3], la deshidrogenación oxidativa de butano a butadieno ^[16] y la oxidación selectiva de propeno a acroleína ^[2,11-15,17,18] .

En estos estudios se concluye que la oxidación de alquenos sobre estos catalizadores transcurre a través de un mecanismo de óxido-reducción tipo de

⁶ T. Yoshino, S. Saito, B. Sobukawa; *Jpn. Patent 7 103 438*, 1971

⁷ J.R. Bethell, D.J. Hadley; *US Patent 3 094 565*, 1963

⁸ R.K. Graselli, G.H. Heights, H.F. Hardman; *US Patent 3 642 930*, 1972

⁹ B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit; "Chemistry of Catalytic Processes", *Chem. Eng. Ser.*, McGraw-Hill, Londres, 1979

¹⁰ T.A. Garibyan, L.Ya. Margolis; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1990) 335

¹¹ R.K. Graselli; *Catal. Today* 49 (1999) 141

¹² J.C. Vedrine, G. Coudurier, M. Forissier, J.C. Volta; *Catal. Today* 1 (1987) 261

¹³ R.K. Graselli, J.D. Burrington; *Adv. Catal.* 30 (1981) 133

¹⁴ Y. Moro-Oka, W. Ueda; *Adv. Catal.* 40 (1994) 233

¹⁵ M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J.C. Lavalley; *Appl. Catal. A* 145 (1996) 1

¹⁶ G.W. Hearne, K.E. Furman; *Shell Oil Co, US Patent 2 991 320*, 1961

¹⁷ R.K. Graselli; "Handbook of Heterogeneous Catalysis" (Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Vol. 5, p. 2302, Wiley/VCH, Weinheim, 1997

¹⁸ B.R. Sant, S.B. Rao, J.R. Rao, R.S. Thakur, K.M. Parida; *J. Sci. Ind. Res.* 43 (1984) 542

Mars y van Krevelen ^[13,19-21] mediante el cual el oxígeno reticular, a temperaturas superiores a 350 °C, se incorpora al hidrocarburo originando el producto oxigenado. Por lo tanto, para que ocurra este mecanismo es necesario que exista la transferencia tanto de protones como de electrones entre el alqueno y el catalizador. Por ello, el catalizador no sólo debe tener propiedades red-ox adecuadas, sino también buenas propiedades ácido base ^[22]; el oxígeno molecular en fase gaseosa es el responsable de la re-oxidación del catalizador ^[19,23-26].

Aunque se sabe que las propiedades red-ox de los catalizadores constituidos por molibdatos de bismuto juegan un papel importante en los procesos de oxidación selectiva de alquenos, hoy en día aún no se comprende totalmente el proceso de reducción y re-oxidación del Bi³⁺ y Mo⁶⁺ ^[17,27]. Hasta la fecha, los estudios sobre este tema son escasos; cabe mencionar los realizados mediante XPS por Grzybowska y col. ^[28] y Uchida y col. ^[29] en catalizadores α y γ molibdato de bismuto sometidos a procesos de reducción (en presencia de H₂ o mezcla de propeno y Ar) a temperatura ambiente y re-oxidación *in situ* a 100 °C, los cuales han puesto de manifiesto que tanto la reducción del Mo⁶⁺ a Mo⁵⁺ como su re-oxidación es más rápida que la reducción del Bi³⁺ a Bi⁰ y su re-oxidación.

Utilizando esta misma técnica, Ayame y col. ^[30] han encontrado Mo⁴⁺, además de Mo⁵⁺, cuando se exponen el α y γ molibdato de bismuto en atmósfera de propeno e hidrógeno a 450 °C. Por el contrario, sólo detectan Bi⁰

¹⁹ P. Mars, D.W. Van Krevelen; *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41

²⁰ J.R. Ebner, J.T. Gleaves, T.C. Keuchler, T.P. Li; *Petroleum Chem., Reprints* 31 (1) (1986) 54

²¹ R.K. Graselli, J.D. Burrington, J.F. Brazdil; *J. Chem. Soc., Faraday Disc.* 72 (1982) 203

²² J. Haber; *Proc. 8th Inter. Congr. Catal.*, Berlin, Verlag Chemie-Dechema, Frankfurt, 1 (1984) 85

²³ J.L. Callaghan, R.K. Graselli, E.C. Milberger, H.A. Strecker; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 9 (1970) 134

²⁴ R.D. Wragg, P.G. Ashmore, J.A. Hockey; *J. Catal.* 22 (1971) 49

²⁵ K.M. Sancier, P.R. Wentrcek, H. Wise; *J. Catal.* 39 (1975) 141

²⁶ L.D. Krenzke, G.W. Keulks; *J. Catal.* 61 (1980) 316 y 64 (1980) 295

²⁷ J.F. Brazdil, D.D. Suresh, R.K. Graselli; *J. Catal.* 66 (1980) 347

²⁸ B. Grzybowska, J. Haber, W. Marczewski, L. Ungier; *J. Catal.* 42 (1976) 327

²⁹ K. Uchida, A. Ayame; *Surf. Sci.* 357 (1996) 170

³⁰ A. Ayame, K. Uchida, M. Iwataya, M. Miyamoto; *Appl. Catal. A* 227 (2002) 7

en estas fases cuando han sido reducidas en atmósfera de H_2 durante un tiempo prolongado a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Asimismo, observan que el Mo^{5+} se re-oxida más fácilmente que el Mo^{4+} a $100\text{ }^\circ\text{C}$, ocurriendo lo contrario a temperatura superior a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, sus resultados indican que el ión óxido de la red unido al Bi^{3+} y Mo^{6+} es más activo y móvil que el ión óxido doblemente unido al Mo^{6+} .

También se ha estudiado la influencia de las propiedades ácido base superficiales de las fases de molibdato bismuto sobre la actividad y selectividad en las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos ^[31,32]. Así, Grzybowska y col. ^[31] probaron que la adsorción y activación de hidrocarburos sobre estos sistemas se pueden explicar como una reacción tipo ácido-base en la cual el radical π -alilo, resultado de la adsorción disociativa del alqueno, se adsorbe sobre los centros ácidos tipo Lewis (cationes coordinativamente insaturados), siendo responsables de la abstracción del H^+ los centros básicos (iones óxido superficiales). Esta aproximación correlaciona claramente la actividad con las propiedades ácido-base superficiales del catalizador.

Otro de los parámetros que influye, de forma significativa, en la actividad de las fases de molibdato de bismuto, es el método de preparación. Los molibdatos de bismuto han sido preparados, principalmente, por los métodos de precipitación y fusión en estado sólido utilizando diferentes temperaturas de calcinación ^[33-35]. Así, por ejemplo, las fases puras, α y γ , se han sintetizado generalmente entre $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ y la fase β a temperaturas superiores a $550\text{ }^\circ\text{C}$, ya que por debajo de esta temperatura se descompone en las fases α y γ ^[36]. Sin embargo, los distintos fenómenos que ocurren durante el proceso de calcinación no se conocen exactamente; por ello, no han sido todavía

³¹ B. Grzybowska-Swierkosz; *Mater. Chem. Phys.* 17 (1987) 121

³² H.H. Kung; *Ind. Eng. Chem. Product Res. Dev.* 25 (1986) 171

³³ Ph.A. Batist, J.F.H. Bouwens, G.C.A. Schuit; *J. Catal.* 25 (1972) 1

³⁴ F. Trifiro, H. Hoser, R.D. Scarle; *J. Catal.* 25 (1972) 12

³⁵ B. Grzybowska, J. Haber, J. Komorek; *J. Catal.* 25 (1972) 25

³⁶ M. Egashira, K. Matsuo, S. Kagawa, T. Seiyama; *J. Catal.* 58 (1979) 409

establecidas las condiciones ideales para la obtención de las distintas fases puras de molibdatos de bismuto.

De ahí, el gran interés de varios grupos de investigación ^[37-39] por desarrollar nuevos métodos para obtener las fases puras o sus mezclas. Así, Le y col. ^[39] han utilizado el método de "spray drying" para la obtención de las fases puras α , β y γ consiguiendo algunas ventajas, respecto a los métodos de síntesis convencionales, como mayor rapidez, alta pureza y reproducibilidad de las fases de molibdato obtenidas.

La revisión bibliográfica demuestra que hasta la fecha se ha realizado una intensa investigación sobre los catalizadores monofase de molibdato de bismuto y ésta continúa en la actualidad, a pesar que los catalizadores comerciales utilizados en la oxidación selectiva de hidrocarburos (en este caso de alquenos) son catalizadores multicomponentes. Esto se debe a la dificultad que tiene la caracterización de un sistema multifásico, debido a su gran complejidad y a lo difícil que es explicar la contribución de cada fase al rendimiento catalítico de un determinado producto.

A pesar de estos inconvenientes, algunos grupos de investigación han prestado especial atención a la cooperación entre fases. En 1970, Batist y col. ^[40] encontraron que las propiedades catalíticas del γ -Bi₂MoO₆ en la oxidación selectiva de olefinas se podía incrementar cuando se adicionaban pequeñas cantidades de MoO₃, debido a un cubrimiento parcial de las capas Bi₂O₂ superficiales de la fase γ por el MoO₃. También un efecto de cooperación del MoO₃ sobre las propiedades catalíticas de la fase γ ha sido observado por Matsuura y col. ^[41], que lo han adscrito a la formación de una capa activa superficial con relación Bi:Mo de 1:1.

³⁷ E. Godard, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, B. Delmon; *Catal. Today* 61 (2000) 279

³⁸ D. Cauzzi, M. Deltratti, M. Devillers, G. Pedrieri, O. Tirions, A. Tripicchio; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 118 (1998) 699

³⁹ M.T. Le, J. Van Craenenbroeck, I. Van Driessche, S. Hoste; *Appl. Catal. A.* 249 (2003) 355

⁴⁰ P.A. Batist; *J. Chem. Biotechnol.* 29 (1979) 451

⁴¹ I. Matsuura, R. Shuit, K. Hirakawa; *J. Catal.* 63 (1980) 152

Carson y col. ^[42] han encontrado que una mezcla mecánica equimolecular de fases α y γ de molibdato de bismuto es más activa y selectiva que las fases puras en la oxidación selectiva de propeno e isobuteno. La cooperación entre esas fases también ha sido observada por Jamal y col. ^[43]. La sinergia se atribuyó, igual que en el caso anterior, a la formación de una especie activa superficial con relación Bi:Mo de 1:1.

El fuerte aumento de la actividad y rendimiento, en la oxidación de propeno a acroleína, encontrado por Legendre y col. ^[44] cuando se utilizan catalizadores de molibdato de bismuto y/o Co y/o Fe, en condiciones próximas a las industriales, se atribuye a la presencia de diferentes fases molibdato. Para explicar el comportamiento catalítico de los catalizadores con dos fases molibdato proponen el efecto de "ajuste entre fases" ^[45], el cual produce un aumento de concentración de los iones oxígeno y de la conducción electrónica en la interfase. El comportamiento catalítico de los catalizadores con más de tres fases se explica en base al mecanismo de control a distancia ^[46].

Un mecanismo de control a distancia fue propuesto, también, por Carrazán y col. ^[47] para explicar los efectos de sinergia observados en la oxidación de isobutileno con catalizadores multifásicos de molibdato de bismuto y cobalto.

Otro parámetro que se ha intentado correlacionar con las propiedades catalíticas ha sido el grado de dispersión de la fase activa. Wildberger y col. ^[48] han preparado catalizadores de molibdato de bismuto dispersos sobre dióxido de titanio con relación Bi:Mo de 1:1 por el método sol-gel. Observan especies Bi^0 cuando someten estos catalizadores a vacío a temperatura

⁴² D. Carson, G. Coudrier, M. Forissier, J.C. Vedrine; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 79 (1983) 1921 y 80 (1983) 1017

⁴³ M. El Jamal, M. Forissier, G. Coudrier, J.C. Vedrine; *Proc. 9th Congr. Catal.* (Eds. M. Phillips, M. Ternan), Calgary, Canada 4 (1988) 1617

⁴⁴ O. Legendre, Ph. Jaeger, P.J. Brunelle; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1992) 387

⁴⁵ A. Vejoux, E. Bordes, P. Courtine; *Mater. Sci. Forum* 25 (1988) 143

⁴⁶ B. Delmon; *Bull Soc. Chim. Belg.* 88 (1979) 979

⁴⁷ S.R.G. Carrazán, C. Martín, V. Rives, R. Vidal; *Appl. Catal. A* 135 (1996) 95

⁴⁸ M.D. Wildberger, J.D. Grundwaldt, M. Maciejewski, T. Mallat, A. Baiker; *Appl. Catal. A* 175 (1998) 11

ambiente en la cámara de pretratamiento de un espectrómetro de fotoelectrones de rayos-X, XPS. Esta fácil reducción del bismuto superficial es característica de fases de molibdato de bismuto altamente dispersas preparadas por el método sol-gel, ya que ni el Bi de las fases de molibdato de bismuto puras, ni soportadas sobre TiO_2 son reducibles en tales condiciones.

El efecto de la dispersión del molibdato de bismuto también ha sido investigado por Yo-Han Han y col.^[49] en catalizadores de molibdato de bismuto soportado sobre SiO_2 , con relaciones Bi:Mo= 2:3 y de porcentaje en peso Bi_2O_3 - 3MoO_3 en Bi_2O_3 - $3\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ de 0.2 a 5.5, preparados por impregnación y coprecipitación. El comportamiento catalítico de estos catalizadores fue investigado en la oxidación de propeno a acroleína, encontrándose que los catalizadores altamente cristalinos, preparados por el método de coprecipitación, son más activos y selectivos que los obtenidos por el método de impregnación.

De la amplia revisión bibliográfica realizada y expuesta anteriormente, se deduce que el estudio de los catalizadores que contienen molibdato de bismuto (monofase y multifase) sigue siendo hoy en día un tema de interés, de ahí que diversos grupos de investigación todavía estén intentando dilucidar cual de las fases de molibdato de bismuto (α , β o γ) es la más activa y selectiva en la oxidación alílica, lo cual está íntimamente relacionado con la estructura de las mismas, debido a que el ión óxido de la red es el responsable de la oxidación selectiva de los alquenos^[26,30,39,50].

Con el fin de profundizar en el conocimiento de los sistemas multifásicos de Bi y Mo y en su aplicación en procesos de oxidación selectiva, en este trabajo se ha llevado a cabo la preparación de catalizadores constituidos por molibdato de bismuto soportado o incluido en TiO_2 y estudiado la modificación que experimenta la estructura de la fase activa molibdato de bismuto por dos factores: el método de preparación y la presencia de una matriz de TiO_2 , así como el efecto que ejerce dicha modificación en la actividad catalítica de la OS de propeno a acroleína.

⁴⁹ Y.H. Han, W. Ueda, Y. Moro-Oka; *Appl. Catal. A* 176 (1999) 11

⁵⁰ H. Fansuri, G.H. Pham, S. Wibawanta, D. Zhang, D. French; *Surf. Rev. Lett.* 10 (2003) 549

IV.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores Bi-Mo-Ti-O se prepararon mediante tres métodos: coprecipitación, impregnación y sol-gel, Fig.IV.1, y han sido designados como XBMT-Y, donde X= 14 ó 25% en peso de molibdato de bismuto e Y= método de preparación utilizado: C (coprecipitación), I (impregnación) y SG (sol-gel). Además, se obtuvo $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ estequiométrico, utilizado como referencia.

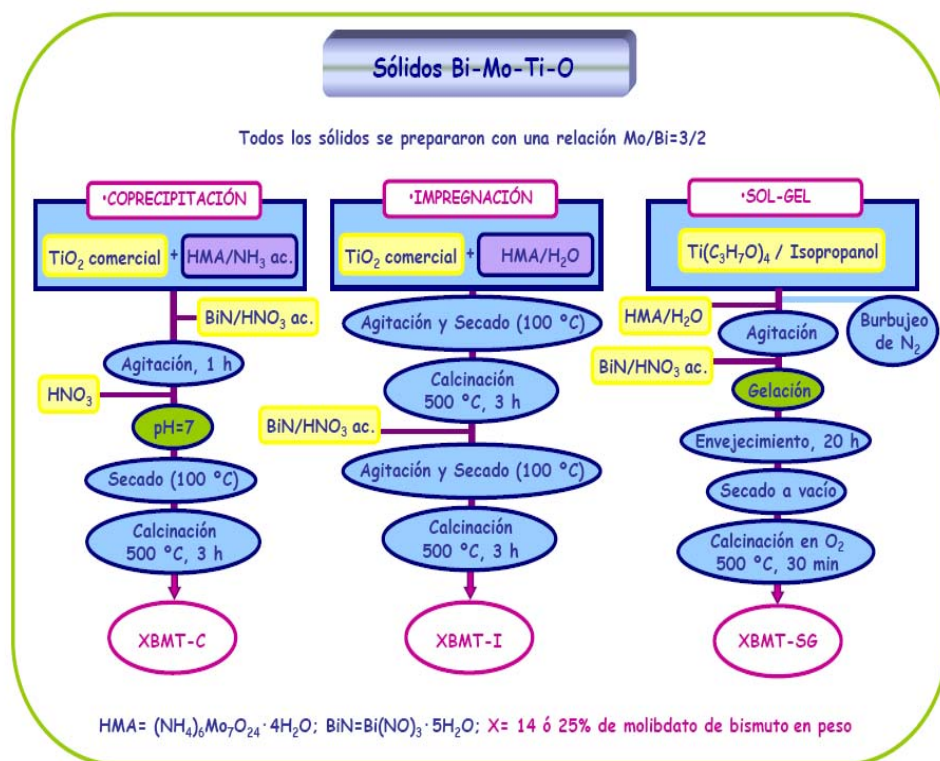


Fig.IV.1. Esquema de preparación de los catalizadores XBMT-Y (X= 14 ó 25% en peso de molibdato de bismuto; Y= método de preparación: C (coprecipitación), I (impregnación) y SG (sol-gel))

El sólido 14BMT-C se obtuvo mediante la adición de una disolución de 0.35 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (BiN) en HNO_3 4M, a una suspensión formada por 2 g de TiO_2 comercial (DEGUSSA, P-25, 80% anatasa, $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y una disolución de 0.1949 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA) en NH_3 acuoso al 5%; la concentración de BiN en la disolución fue la adecuada para conseguir una relación Mo/Bi de 3/2. La mezcla se agitó durante 1 h y el pH final fue

ajustado a 7, mediante la adición de NH_3 acuoso al 5%, para conseguir la precipitación del molibdato de bismuto (BM). El sólido así obtenido se secó en un horno al aire a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 19 h y, posteriormente, se calcinó a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los sólidos XBMT-I se prepararon mediante la adición en primer lugar de una disolución acuosa de HMA (conteniendo 0.1954 ó 0.3908 g) a 2 g de TiO_2 comercial; después de la evaporación del disolvente, los sólidos se calcinaron en un horno al aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h. A continuación, las muestras $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ obtenidas se suspendieron en una disolución BiN/HNO_3 (con un contenido de 0.35 ó 0.71 g de BiN). La eliminación del disolvente en la etapa de secado y la calcinación se llevaron a cabo mediante el procedimiento descrito anteriormente. De esta forma se obtuvieron los sólidos 14BMT-I y 25BMT-I.

Otro sólido se sintetizó siguiendo el método sol-gel, muestra 25BMT-SG. A una disolución de isopropóxido de Ti (IV) (7.34 g) en isopropanol (27.5 ml), sometida a agitación vigorosa (500 r.p.m.) en atmósfera de N_2 , se adicionaron simultáneamente las cantidades apropiadas de una disolución acuosa de HMA y otra de BiN/HNO_3 (4M). La relación alcóxido:agua:ácido fue de 1:6:0.5 y la relación atómica Mo/Bi de 3/2. La gelación se produjo en 2-3 min a temperatura ambiente y el gel resultante fue envejecido durante 20 h y, posteriormente, secado en un desecador a vacío. El xerogel resultante se calcinó en atmósfera de oxígeno ($50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min, para eliminar la mayoría de los residuos orgánicos, y se prosiguió la calcinación hasta alcanzar $500\text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndose a esta temperatura durante 30 min (velocidad de calentamiento $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Finalmente, el sólido se enfrió hasta temperatura ambiente en atmósfera de oxígeno.

Con el fin de conocer como influye el tiempo de calcinación en la naturaleza y reactividad de la fase activa, una parte de los sólidos 25BMT-I y 25BMT-SG se calcinó, de nuevo, en atmósfera de oxígeno a $500\text{ }^\circ\text{C}$ hasta completar un total de 8 y 20.5 h, respectivamente, dando lugar a los sólidos designados como 25BMT-Ic y 25BMT-SGc.

El $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ estequiométrico ($\alpha\text{-BM}$) se preparó por coprecipitación a partir de una disolución acuosa de HMA y BiN/HNO_3 de la siguiente forma ^[33]:

10g de BiN disueltos en 42 ml de disolución de HNO_3 (4M), para evitar la hidrólisis del bismuto, se añadieron gota a gota sobre una disolución formada por HMA en la cantidad estequiométrica deseada, y 84 ml de NH_3 acuoso al 5%. La mezcla resultante se agitó durante 1 h y el pH de la disolución se llevó a 7 mediante la adición de NH_3 acuoso al 5%. Posteriormente, el precipitado se secó y calcinó durante 3 h en las mismas condiciones que los sólidos obtenidos mediante coprecipitación e impregnación.

IV.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA CATÁLISIS

El dispositivo experimental utilizado en esta reacción se muestra en la Fig.IV.2.

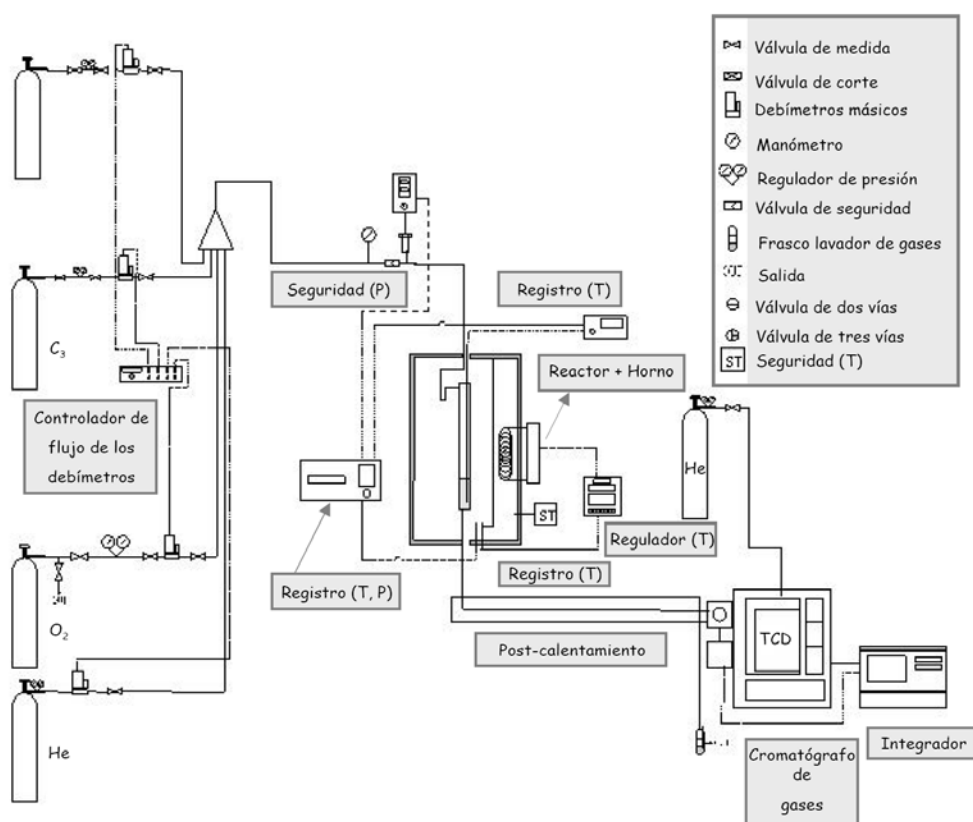


Fig.IV.2. Esquema de la instalación utilizada en el test catalítico de OS de propeno a acroleína

El reactor de lecho fijo en forma de U, está dispuesto verticalmente dentro de un horno tubular y la temperatura se controló mediante un termopar alojado en el interior del horno, conectado, a su vez, a un regulador de temperatura. El diámetro interior y la longitud del reactor son de 0.8 y 38 cm, respectivamente. Las medidas catalíticas se realizaron a presión atmosférica. El catalizador (50 mg) se dispersó dentro de una masa equivalente de bolitas de vidrio con un diámetro comprendido entre 200 y 315 μm . El tamaño de tamizado es de entre 100 y 200 μm . Los tests se realizaron entre 400 y 420 $^{\circ}\text{C}$. El flujo total fue de 30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. El flujo de cada gas se controló mediante caudalímetros apropiados a cada especie gaseosa. El flujo de alimentación fue una mezcla de $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2:\text{He}= 10:10:80$ correspondientes a las presiones parciales de 76, 76 y 608 mm Hg, respectivamente (relación oxígeno/propeno= 1/1). El dispositivo posee sistemas de seguridad constituidos por válvulas para la detección de sobrepresión y sensores de sobrecalentamiento. El análisis de los gases que salen del reactor se realizó en un cromatógrafo INTERSMAT IGC 121 ML, equipado con un detector catarométrico (Detector de Conductividad Térmica, TCD). Dos columnas empaquetadas fueron dispuestas en serie: la primera, de tipo HAYESEP Q de 1.5 m de longitud y 1/8" de diámetro (100-120 μm), permite la separación de las moléculas CO_2 , H_2O y propeno, mientras que la segunda, del tipo TENAX de 2.5 m de longitud y 1/8" de diámetro, permite analizar la acroleína. El gas portador de las dos columnas fue He.

IV.4. RESULTADOS

IV.4.1. Caracterización físico-química

IV.4.1.1. Composición másica de los sólidos

Debido a que los sólidos Bi-Mo-Ti-O no fueron filtrados durante el proceso de síntesis, el análisis químico elemental indica que los porcentajes de Bi, Mo y Ti, así como la relación molar Mo/Bi (3/2), coinciden con los valores esperados.

IV.4.1.2. Propiedades estructurales y texturales

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores se determinaron mediante PXRD.

El difractograma del molibdato de bismuto másico, α -BM, **Fig.IV.3**, corresponde al α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ monoclinico (ficha ASTM 21-0103) cuyos picos más intensos a 3.19, 3.06 y 2.88 Å se asignan a los planos de difracción (221), (023) y (040), respectivamente.

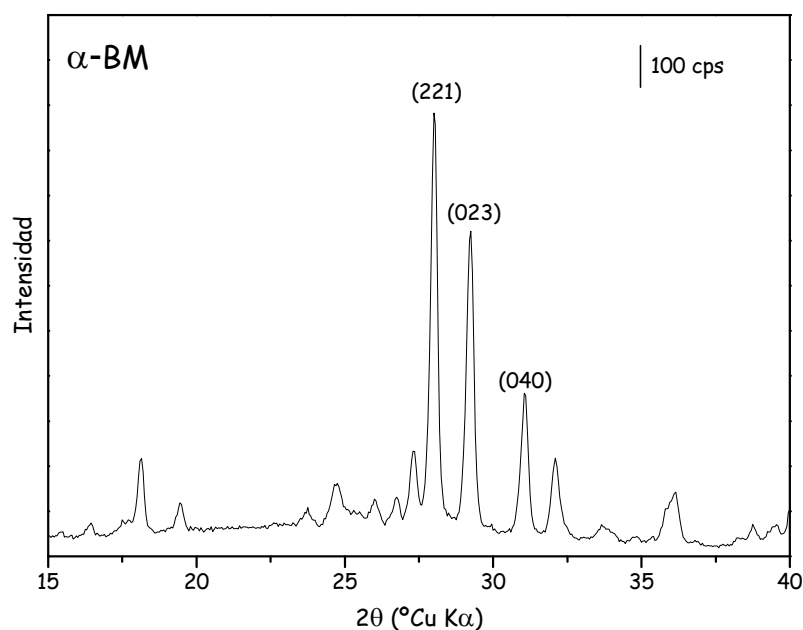


Fig.IV.3. Difractograma de rayos X del sólido referencia α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (α -BM)

Dichos picos están presentes también en los difractogramas de los sólidos preparados por coprecipitación e impregnación, **Fig.IV.4**, excepto en la muestra 14BMT-I, lo que indica que en este sólido hay una mayor dispersión de la fase soportada. Además, se observa que cuando aumenta el tiempo de calcinación, muestra 25BMT-Ic, se favorece la transformación parcial de la fase α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ a γ - Bi_2MoO_6 (Koechlinita, ficha ASTM 21-0202), cuyo pico de difracción más intenso, correspondiente a los planos de difracción (131), se registra a 3.15 Å. Sin embargo, tanto en los difractogramas de los sólidos preparados por coprecipitación como por impregnación los picos de difracción

más intensos, registrados a 3.52 Å y 3.25 Å, corresponden a los planos de difracción (101) y (110) del TiO₂, en sus dos variedades cristalográficas más estables, anatasa (ficha ASTM 21-1272) y rutilo (ficha ASTM 21-1276). A partir de las áreas de estos dos picos se calcula, aplicando la ecuación de Criado y Real ^[51], el contenido porcentual de anatasa presente en todas las muestras preparadas. De esta forma, se encuentra que en dichos sólidos se mantiene una relación anatasa:rutilo similar a la calculada para el TiO₂ utilizado como soporte, en el que se calculó un contenido porcentual de anatasa del 80%. Por lo tanto, la incorporación de la fase de Bi-Mo-O no provoca la rutilización del soporte.

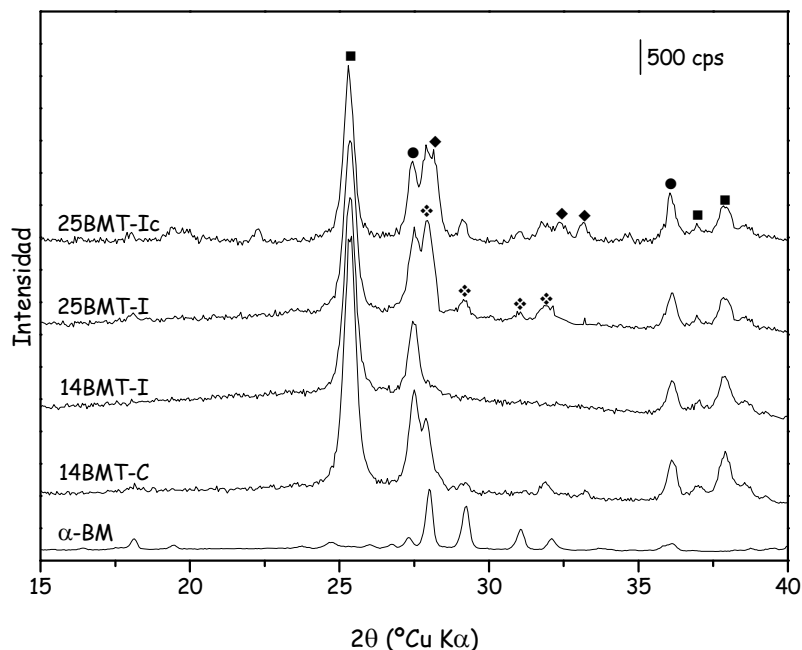


Fig.IV.4. Difractogramas de rayos X de las muestras Bi-Mo-Ti-O preparadas por coprecipitación (C) e impregnación (I). (*) α -Bi₂Mo₃O₁₂, (◆) γ -Bi₂MoO₆, (■) anatasa y (●) rutilo

En el difractograma del sólido preparado por sol-gel, 25BMT-SG, no se detectan señales de difracción correspondientes a fases BM, incluso cuando se aumentó el tiempo de calcinación durante 20 h, 25BMT-SGc, **Fig.IV.5**:

⁵¹ J.M. Criado, C. Real; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 79 (1983) 2765

únicamente exhiben el pico de mayor intensidad característico del TiO_2 en su variedad cristalográfica anatasa.

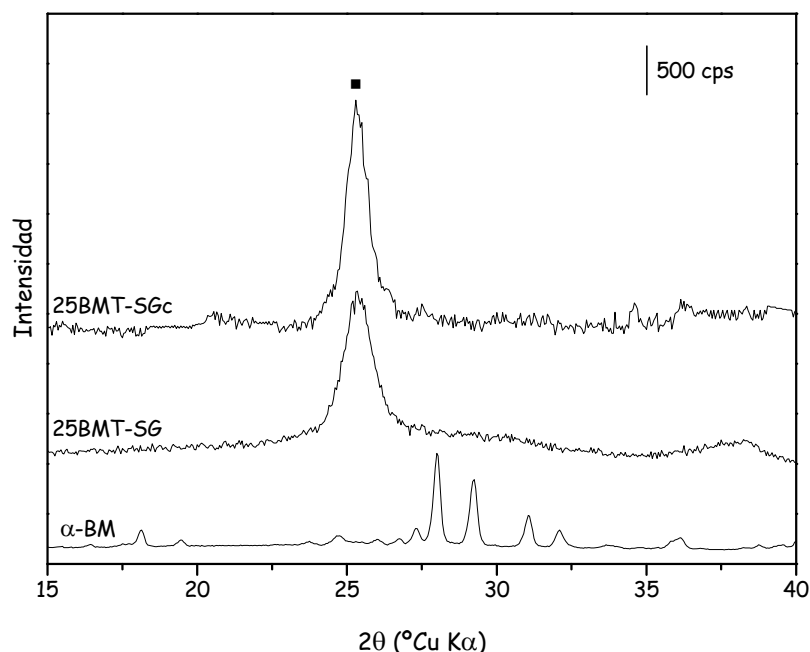


Fig. IV.5. Difractogramas de rayos X de los sólidos Bi-Mo-Ti-O preparados por sol-gel (SG). (■) anatasa

El tamaño de cristalito promedio (D), determinado mediante difracción de rayos X, para la fase α -BM, **Fig. IV.6**, presenta un valor próximo a los 23 nm en las muestras 14BMT-C, 25BMT-I y 25BMT-Ic. Mientras que el calculado para las partículas de TiO_2 , depende tanto del método de preparación como del tiempo de calcinación al que hayan sido sometidos los sólidos. Así, se obtienen valores entre 16 y 19 nm en las muestras preparadas mediante impregnación y coprecipitación, y de 12 nm en la preparada por sol-gel, aumentando su tamaño cuando lo hace el tiempo de calcinación.

Los espectros FT-Raman de los sólidos α -BM y Bi-Mo-Ti-O se registraron en el intervalo comprendido entre 250 y 1050 cm^{-1} . El espectro de la muestra α -BM, **Fig. IV.7**, exhibe bandas a 957, 926, 902, 859, 842, 818, 669 y 652 cm^{-1}

que se atribuyen a las vibraciones de tensión Mo-O de tres grupos [MoO₄] cristalográficamente diferentes de la fase α -Bi₂Mo₃O₁₂ [52,53].

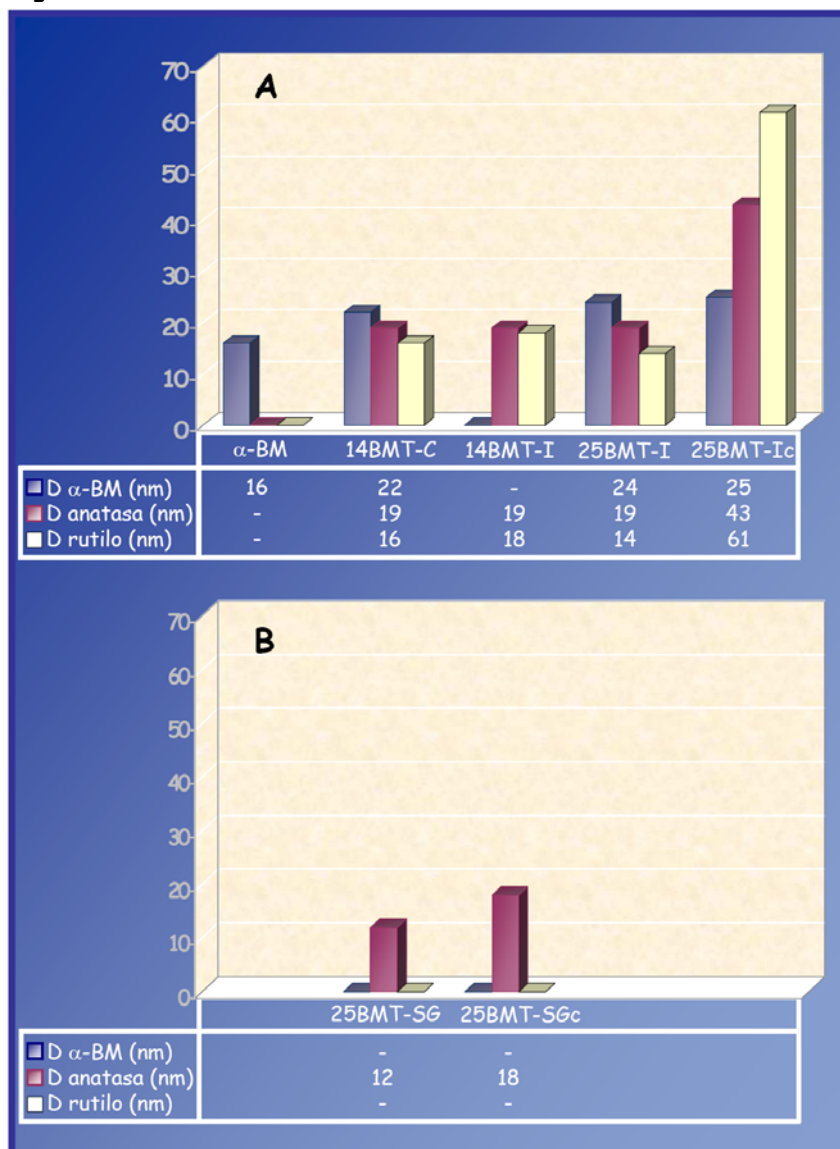


Fig.IV.6. Tamaño de cristalito promedio (D), determinado mediante difracción de rayos-X, de las muestras α -BM y Bi-Mo-Ti-O: (A) preparados por coprecipitación e impregnación y (B) preparados mediante sol-gel

⁵² A.F. Van Den Elzen, G.D. Rieck; *Acta Crystallgr.* B29 (1973) 2433

⁵³ F.D. Hardcastle, I.E. Wachs; *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10763

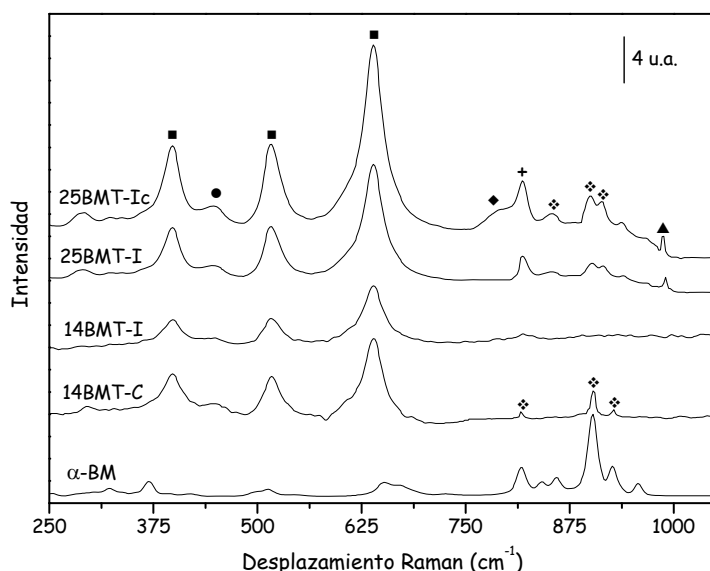


Fig. IV.7. Espectro FT-Raman de los sólidos Bi-Mo-Ti-O preparados mediante coprecipitación e impregnación. (✱) α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (◆) γ - Bi_2MoO_6 , (■) anatasa, (●) rutilo, (▲) MoO_3 y (+) α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ + MoO_3

Los sólidos Bi-Mo-Ti-O preparados por coprecipitación e impregnación exhiben bandas intensas a 398, 516 y 640 cm^{-1} correspondientes al TiO_2 ^[54] en su variedad anatasa y otra, más débil, a 448 cm^{-1} que se asigna al rutilo. Además, el catalizador 14BMT-C presenta bandas débiles correspondientes al α -BM, sin embargo, están ausentes en la muestra preparada por impregnación con igual contenido de BM, 14BMT-I. Sólomente cuando aumenta el porcentaje de BM en la muestra, sólidos 25BMT-I y 25BMT-Ic, aparecen las bandas del α -BM, junto a otras características del MoO_3 (820 y 990 cm^{-1}). El aumento de intensidad que experimenta la banda registrada a 820 cm^{-1} en estos sólidos, respecto a la de 902 cm^{-1} (banda más intensa debida al α -BM), se debe a la superposición de los modos normales de vibración del MoO_3 y el α -BM. También se puede observar en el espectro de la muestra calcinada durante mayor tiempo, 25BMT-Ic, la presencia de una banda a 793 cm^{-1} debida al γ - Bi_2MoO_6 , lo que confirma la transformación parcial de la fase α a γ , ya detectada mediante PXRD ^[47].

⁵⁴ S. Music, M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Turkovic, R. Trojko, A. Sekulic, K. Furic; *Mater. Sci. Eng.* B47 (1997) 33

Sin embargo, en el espectro del sólido preparado por el método sol-gel, 25BMT-SG, **Fig.IV.8**, únicamente se registran las bandas correspondientes a la anatasa. Al aumentar el tiempo de calcinación, muestra 25BMT-SGc, junto a estas bandas, se observa otra ancha y desestructurada entre 700 y 950 cm^{-1} , probablemente atribuible a la presencia de BM amorfo.

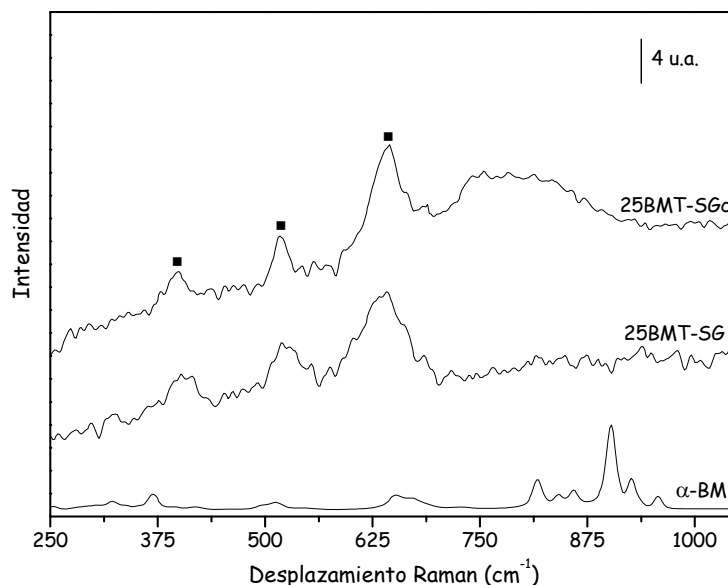


Fig.IV.8. Espectro FT-Raman de los sólidos Bi-Mo-Ti-O preparados mediante sol-gel. (■) anatasa

Las propiedades texturales de los sólidos preparados se estudiaron mediante la adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para la mayoría de los sólidos XBMT-Y, **Fig.IV.9**, corresponden al tipo II de la clasificación de la IUPAC ^[55,56], lo que apunta a la inexistencia de microporos en las muestras objeto de estudio. Estas muestras presentan también bucles de histéresis tipo H3 ^[56-60], característicos de agregados de partículas con poros tipo rendija de

⁵⁵ S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723

⁵⁶ S.J. Gregg, K.S.W. Sing; *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982

⁵⁷ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603

⁵⁸ K. Kaneko; *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 59

forma y/o tamaño no uniforme. Sin embargo, la muestra 25BMT-SG exhibe una isoterma del tipo IV, **Fig.IV.9.B**, correspondiente a muestras mesoporosas, con bucle de histéresis del tipo H2 ^[56-58,61], característico de sólidos formados por partículas atravesadas por canales casi cilíndricos o a agregados de partículas esféricas de forma y/o tamaño no uniforme.

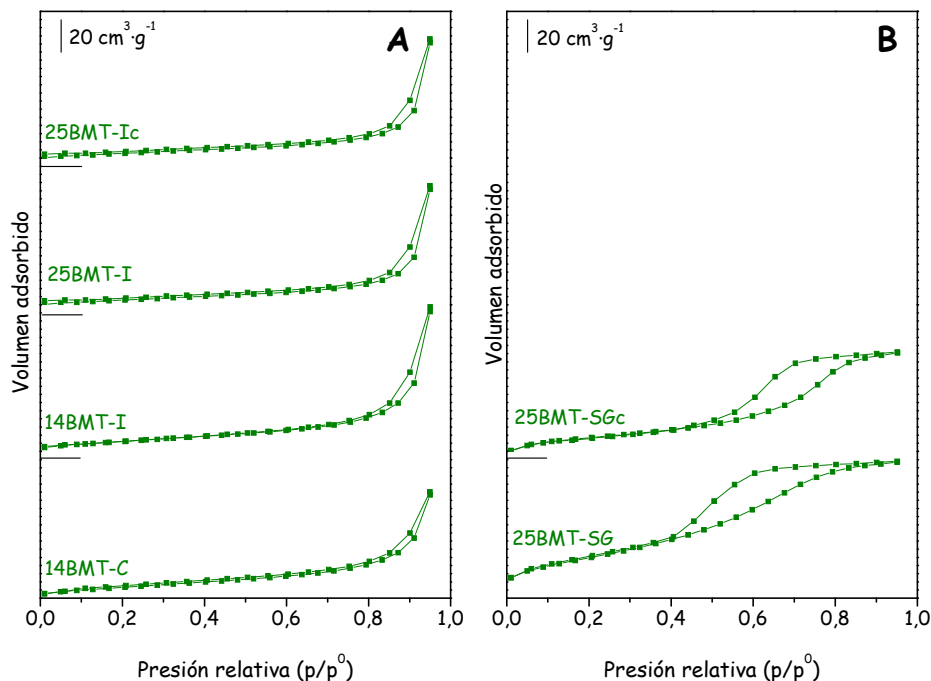


Fig.IV.9. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de los catalizadores preparados: (A) por coprecipitación e impregnación y (B) mediante el método sol-gel

Los valores de las superficies específicas, S_{BET} , calculados mediante la aplicación del método B.E.T ^[62] se recogen en la **Fig.IV.10**; la mayor parte están comprendidos en el intervalo de 29 a $40\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ excepto en la muestra 25BMT-SG, para la que se ha medido un valor de $108\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, sin embargo, sufre un descenso del 73% cuando aumenta el tiempo de calcinación, sólido

⁵⁹ J.H. de Boer, "The Structure and Properties of Porous Materials", Butterworths, London, 1958

⁶⁰ M.R. Barrer, D.M. McLeod; *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 980

⁶¹ L.H. Cohan; *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 98

25BMT-SGc. Este fuerte descenso no afecta a las fases de molibdato de bismuto presentes en el catalizador ya que permanecen altamente dispersas según lo observado mediante PXRD.

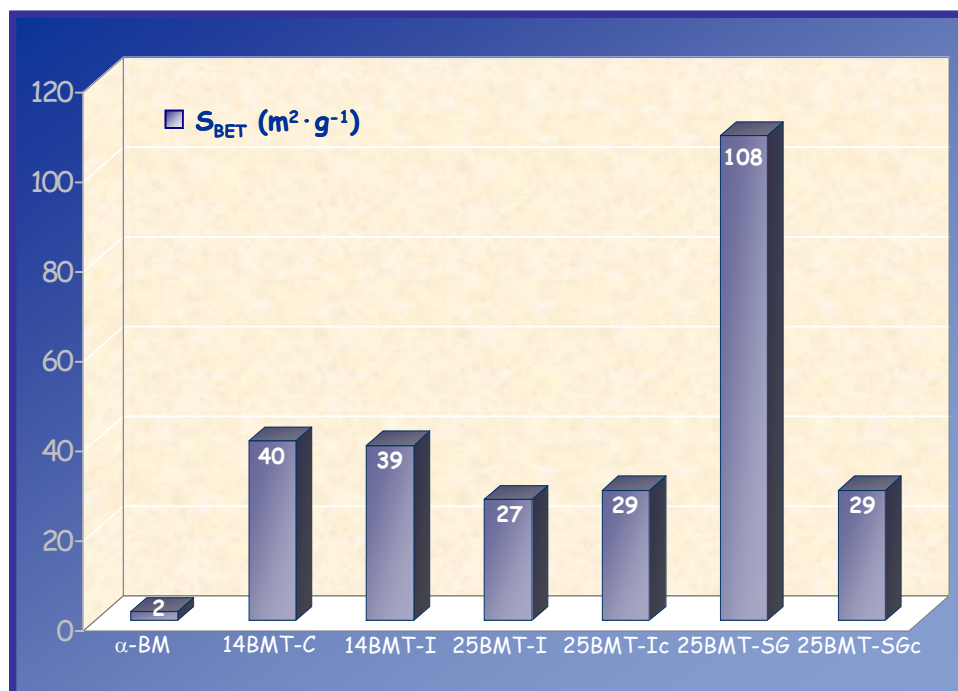


Fig.IV.10. Valores de las superficies específicas, S_{BET} , de las muestras α -BM y Bi-Mo-Ti-O

IV.4.1.3. Reducibilidad de los sólidos

Tras el análisis de los perfiles de reducción de los sólidos referencia MoO_3 y α -BM, **Fig.IV.11**, se observa que el MoO_3 ^[63] empieza a reducirse a temperaturas superiores a 600 °C, detectándose un hombro aproximadamente a 700 °C y un pico a 746 °C. En el perfil de reducción del molibdato de bismuto, α -BM, se observa un hombro muy débil y ancho, mal definido, alrededor de 590 °C, seguido de un máximo a 670 °C y de una banda ancha con un máximo de reducción a 810 °C.

⁶² S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309

⁶³ M. Del Arco, S.R.G. Carrazán, V. Rives, F.J. Gil-Llambías, P. Malet; *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 47

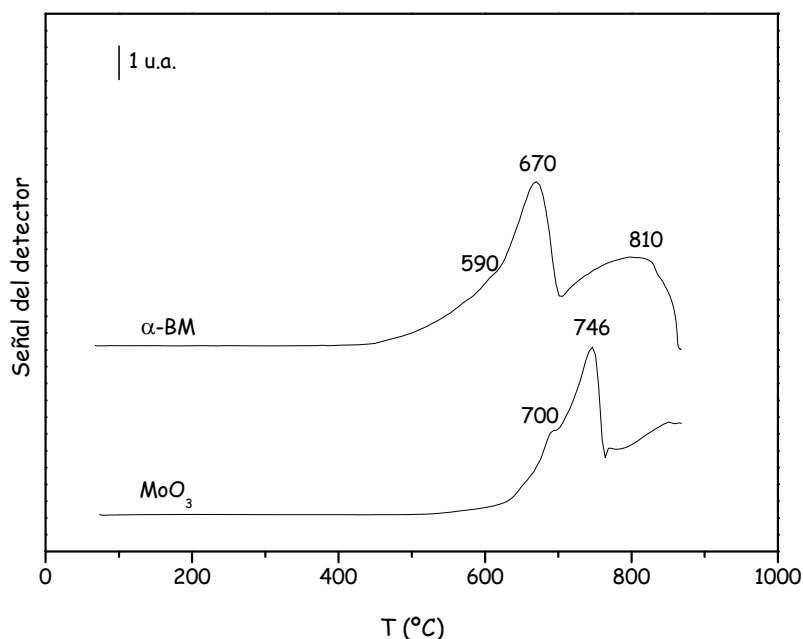


Fig. IV.11. Perfiles de reducción de los sólidos MoO_3 y $\alpha\text{-BM}$

La reducción de los sólidos Bi-Mo-Ti-O, **Fig. IV.12**, comienza a temperaturas muy inferiores a las necesarias para reducir a los sólidos MoO_3 y $\alpha\text{-BM}$. En todas las muestras el primer pico de reducción presenta un máximo en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 550 °C. Esto indica que las fases de Mo y/o Bi presentes en estos catalizadores se encuentran más dispersas y, por tanto, son más reducibles. La oxidación selectiva de propeno a acroleína sobre estas muestras (*Epígrafe IV.4.2.*) se llevó a cabo en el mismo intervalo de temperaturas donde aparece el máximo del primer pico de reducción.

En los sólidos 25BMT-I y 25BMT-Ic se observa una segunda banda de reducción que comienza aproximadamente a 630 °C y que puede asignarse a la reducción de partículas de $\alpha\text{-BM}$ y de MoO_3 , cuya presencia fue detectada mediante PXR y FT-Raman.

También, para los sólidos 25BMT-SG y 25BMT-SGc aparece una segunda banda de reducción, en este caso centrada a 682 °C, que se puede atribuir a la reducción de óxidos de Mo y/o Bi dispersos.

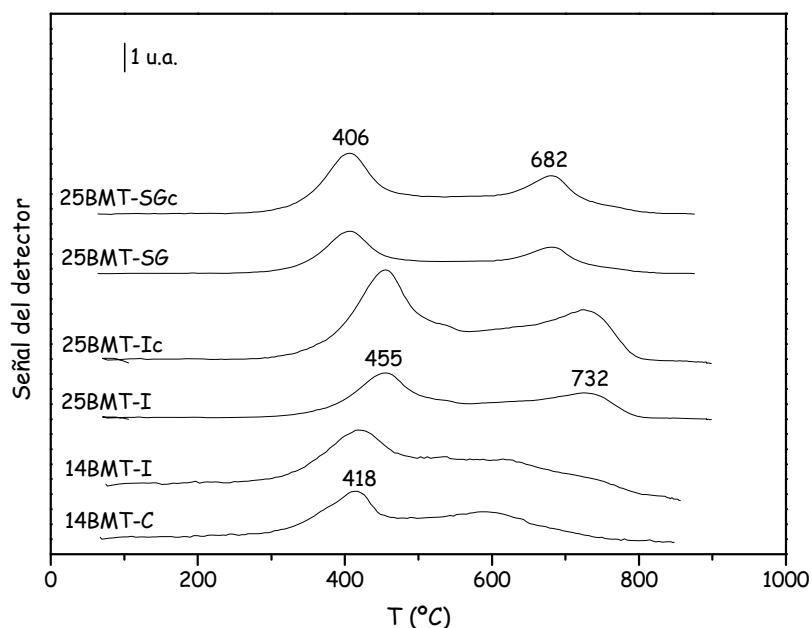


Fig.IV. 12. Perfiles de reducción de los sólidos Bi-Mo-Ti-O

Los consumos de H_2 , determinados a partir de las áreas de los picos de reducción en el intervalo de temperatura estudiado, entre 100 y 900 °C, se recogen en la Fig.IV.13. Los valores calculados, tanto para el molibdato de bismuto cristalino, α -BM, como para el de las muestras preparadas por coprecipitación e impregnación, son coincidentes, dentro del error experimental, con los valores teóricos (determinados suponiendo una reducción total del Mo^{6+} a Mo^0 y del Bi^{3+} a Bi^0), mientras que en el caso de la muestra preparada por el método sol-gel, independientemente del tiempo de calcinación, presenta valores de reducción inferiores al teórico.

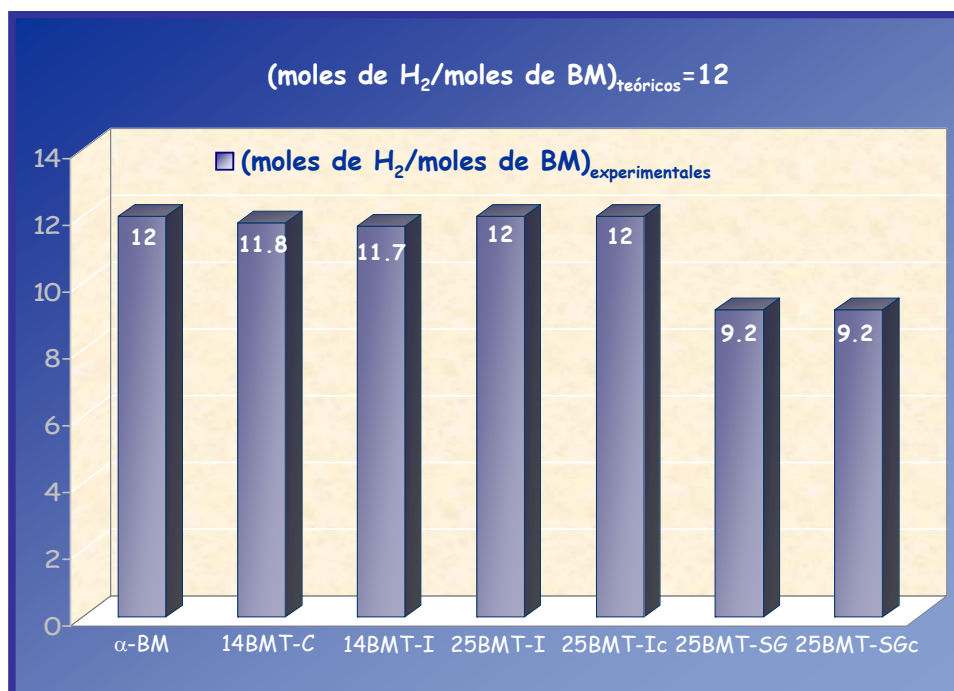


Fig. IV. 13. Datos correspondientes a la reducibilidad de las muestras α -BM y Bi-Mo-Ti-O

IV.4.1.4. Propiedades superficiales ácido-base y red-ox

La acidez superficial de los sólidos se determinó, al igual que en los sistemas anteriores, mediante el estudio FT-IR de la adsorción de piridina (Py) [64,65].

Todos los espectros FT-IR se registraron en el intervalo comprendido entre 4400 y 1000 cm^{-1} , sin embargo, en las gráficas únicamente se muestra la zona del espectro entre 1700-1300 cm^{-1} .

Los espectros FT-IR correspondientes a la adsorción de Py sobre las distintas muestras son muy semejantes, difiriendo entre sí únicamente en cuanto a su intensidad; en la **Fig. IV. 14** se recoge el de la muestra 25BMT-I.

⁶⁴ H. Knözinger; *Adv. Catal.* 25 (1976) 184

⁶⁵ H.A. Benes, B.H.C. Winqvist; *Adv. Catal.* 27 (1978) 97

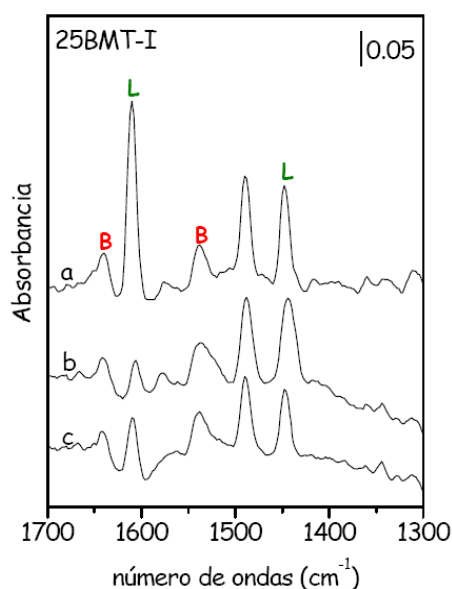


Fig.IV.14. Espectros FT-IR de Py adsorbida a temperatura ambiente sobre el sólido 25BMT-I y evacuada a: (a) temperatura ambiente, (b) 100°C y (c) 300°C. (L) Py coordinada a centros ácidos tipo Lewis y (B) Py coordinada a centros ácidos tipo Brønsted

Cuando la adsorción de Py se lleva a cabo a temperatura ambiente y posterior evacuación a igual temperatura, se registran bandas a 1609, 1575, 1490 y 1447 cm^{-1} que corresponden a los modos normales de vibración de tensión 8a, 8b, 19a y 19b, respectivamente, de Py coordinada a centros ácidos tipo Lewis; junto con estas bandas se observan otras a 1639 y 1540 cm^{-1} que se asignan a los modos de vibración de tensión 8a y 19b del ión piridinio. Estas últimas bandas están ausentes en el espectro registrado tras la adsorción de Py sobre el soporte comercial TiO_2 , lo que pone de manifiesto que la fase activa Bi-Mo-O es la responsable de la acidez superficial tipo Brønsted que presentan estos sólidos.

La evacuación a temperatura creciente (desde temperatura ambiente a 400°C), Fig.IV.14, provoca un desplazamiento de las bandas hacia mayores número de ondas, al mismo tiempo que disminuyen de forma progresiva su intensidad hasta que se produce la desorción total de la molécula básica a

400°C (no mostrada), lo que indica que los centros ácidos tipo Lewis y Brønsted presentes en estas muestras son fuertes.

Los dos tipos de centros ácidos están también presentes en el molibdato de bismuto cristalino, utilizado como referencia, aunque, debido a su baja superficie específica y nula transmitancia, sus espectros, tras la adsorción de Py, son muy poco definidos.

La adsorción de isopropanol a temperatura ambiente sobre las distintas muestras da lugar a espectros muy parecidos que únicamente se diferencian en la intensidad de las bandas; en la **Fig.IV.15** se recoge el correspondiente a la muestra 25BMT-SGc.

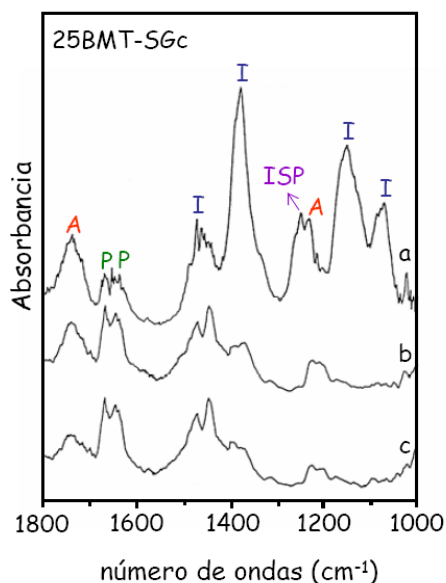


Fig.IV.15. Espectros FT-IR de isopropanol adsorbido sobre el catalizador 25BMT-SGc a temperatura ambiente (a) y calentado a: (b) 100 °C y (c) 300 °C. (I) isopropóxido, (ISP) isopropanol, (A) acetona y (P) propeno

En él se aprecian, además de las bandas a 1471, 1381, 1153 y 1075 cm^{-1} que se asignan a los modos $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CC})$ y $\nu(\text{CO})$ de especies isopropóxido, producto de una adsorción disociativa del alcohol, otras que corresponden al ISP adsorbido en forma molecular (modo $\delta(\text{OH})$ a 1260 cm^{-1}), a la acetona (modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{CCC})$ a 1738 y 1250 cm^{-1} , respectivamente) y al

propeno (modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ a 1655 y 1630 cm^{-1}) coordinado más o menos débilmente a centros ácidos tipo Lewis.

Al calentar entre 100 y 300°C se observa un descenso de la intensidad de las bandas características de las especies isopropóxido y desaparece la del ISP no disociado, manteniéndose las correspondientes a la acetona y al propeno. Asimismo, no se detecta a ninguna de las temperaturas ensayadas la formación de carboxilatos y, además, la desorción de las especies formadas, acetona y propeno, se produce fácilmente tras evacuar a bajas temperaturas (200 °C, espectro no mostrado).

Los resultados espectroscópicos obtenidos tras la adsorción del alcohol están de acuerdo con el mecanismo propuesto por otros autores para la deshidratación y oxidación de alcoholes ^[66] sobre óxidos metálicos, descrito anteriormente para el sistema $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$.

Por lo tanto, se puede concluir que los sólidos Bi-Mo-Ti-O, independientemente del método utilizado para su preparación, son activos tanto en el proceso de deshidratación como en el de deshidrogenación oxidativa del ISP, lo que se debe a que presentan, además de centros red-ox, centros ácidos tipo Lewis y Brönsted (detectados por adsorción de Py), y centros básicos tipo Brönsted ^[67,68].

Los espectros registrados tras la adsorción del propeno a temperatura ambiente sobre los distintos catalizadores preparados son, al igual que en la adsorción de del ISP, muy similares. En la **Fig.IV.16** se recoge el correspondiente a la muestra 25BMT-SGc; en él se puede apreciar bandas de mediana intensidad localizadas a 1655, 1630, 1468, 1445 y 1370 (h cm^{-1}) características del propeno adsorbido en forma molecular π -coordinado a centros ácidos Lewis. Al calentar *in situ* a temperaturas superiores, hasta 300 °C, no se observa ninguna variación en el espectro, lo que indica que no se ha producido ningún tipo de oxidación.

⁶⁶ H. Knözinger, A. Scheylilla; *J. Catal.* 17 (1970) 252

⁶⁷ M. Ai; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 1328

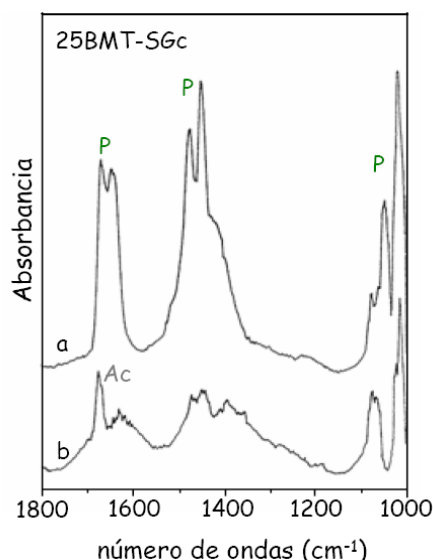


Fig.IV.16. Espectros FT-IR de propeno adsorbido sobre el catalizador 25BMT-SGc a temperatura ambiente (a) y calentado a 400 °C (b). (P) propeno y (Ac) acroleína

Sólamete a partir de 400°C se registra una banda débil a 1665 cm⁻¹ que se asigna al modo $\nu(\text{C}=\text{O})$ de acroleína, producto de la oxidación del propeno con el oxígeno reticular del catalizador, al mismo tiempo que disminuyen de intensidad las bandas correspondientes al propeno. El bajo valor de la posición de la banda correspondiente al modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1665 cm⁻¹, respecto al que se obtiene en fase gaseosa ^[69] (1724 cm⁻¹), parece indicar que la molécula está coordinada a centros ácidos superficiales tipo Lewis a través del oxígeno.

Esta última banda, así como las del propeno desaparecen rápidamente cuando se evacua a bajas temperaturas. A ninguna de las temperaturas ensayadas se observa la formación de especies carboxilato.

⁶⁸ A. Ouquor, G. Coudurier, J.C. Vedrine; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 3151

⁶⁹ R.K. Harris; *Spectrochim. Acta* 20 (1964) 1129

La ausencia de formación de acroleína a temperaturas inferiores a 400°C se debe a que la cesión del oxígeno reticular por parte de estos sólidos a la olefina se produce generalmente por encima de 350°C.

Los resultados espectroscópicos observados tras la adsorción del propeno sobre estos catalizadores están de acuerdo con el mecanismo de oxidación propuesto por otros autores para la oxidación selectiva del propeno ^[70,71], **Fig. IV.17**, sobre el molibdato de bismuto másico.

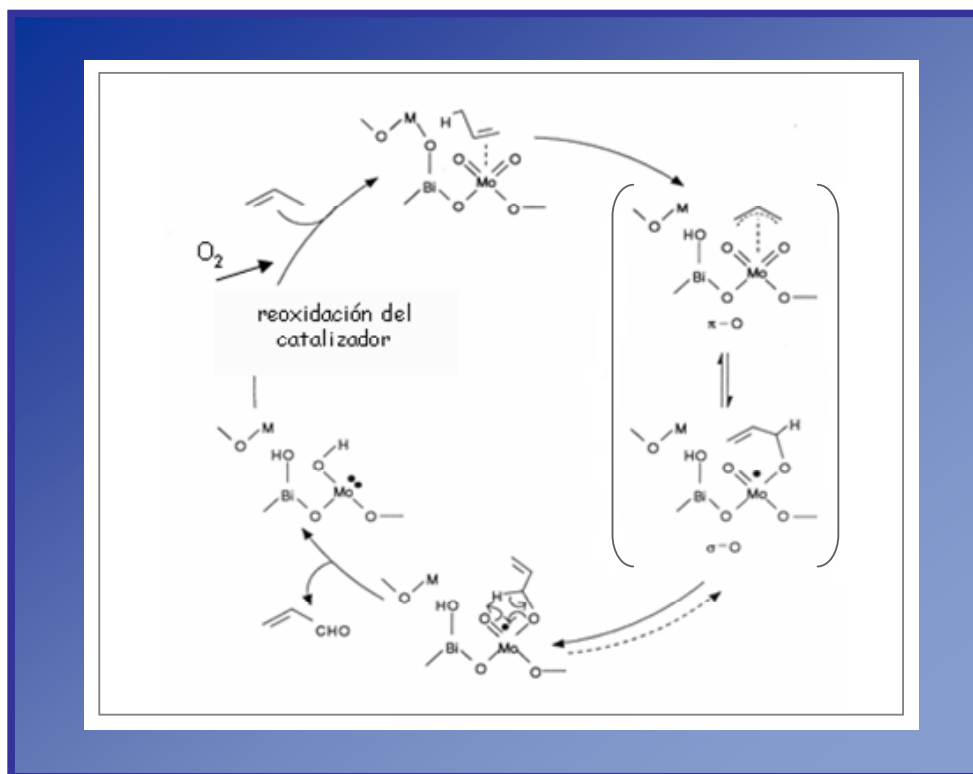


Fig.IV.17. Mecanismo de oxidación de propeno a acroleína para el molibdato de bismuto. $M= Bi$ o Mo

En una primera etapa tiene lugar una quimisorción disociativa del alqueno. Se produce la abstracción del hidrógeno en α del propeno por el oxígeno unido al Bi^{3+} y el radical π -alilo originado se coordina a los centros ácidos tipo Lewis

⁷⁰ J.D. Burrington, C.T. Kartisek, R.K. Grasselli; *J. Catal.* 87 (1984) 363

⁷¹ R.K. Grasselli; "Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (Eds. M. Che, G.C. Bond.); p.21, Ed. Elsevier, Ámsterdam, 1985

Mo⁶⁺ puenteados a Bi-O. A continuación, mediante un mecanismo red-ox tipo Mars y Van Krevelen, el oxígeno reticular es cedido a la olefina y los centros redox Mo⁶⁺ se reducen a Mo⁵⁺. Por último, el catalizador es reoxidado por el oxígeno molecular presente en la fase gaseosa.

IV.4.2. Actividad catalítica en la oxidación selectiva (OS) de propeno a acroleína

La actividad catalítica de los sólidos α -BM y Bi-Mo-Ti-O en la oxidación selectiva de propeno a acroleína se midió a 400 °C y 420 °C, en el dispositivo experimental y según las condiciones descritas en el *Epígrafe IV.3.* del presente capítulo. Los resultados se recogen en la **Tabla IV.1.**

Tabla IV.1. Resultados de actividad catalítica de los sólidos α -BM y Bi-Mo-Ti-O en la oxidación selectiva de propeno a acroleína

Sólidos	C C ₃ H ₆ (%)		R C ₃ H ₄ O (%)		S C ₃ H ₄ O (%)	
	400 °C	420 °C	400 °C	420 °C	400 °C	420 °C
α -BM	4.2	7.7	1.4	1.8	33.3	23.4
14BMT-C	13.1	17.2	7.1	9.4	54.0	54.6
14BMT-I	16.7	23.8	6.5	9.1	38.9	38.2
25BMT-I	17.5	18.9	9.3	11.4	54.7	60.3
25BMT-Ic	18.0	23.0	7.6	10.4	42.2	45.2
25BMT-SG	21.8	27.8	4.0	5.5	18.3	19.8
25BMT-SGc	29.3	31.7	13.2	17.9	45.0	56.5

Sólidos	R ($\mu\text{mol g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) ^a		R ($\mu\text{mol g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) ^b		R ($\mu\text{mol m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) $\cdot 10^2$	
	400 °C	420 °C	400 °C	420 °C	400 °C	420 °C
α -BM	0.6	0.7	0.6	0.7	30.0	35.0
14BMT-C	2.9	3.8	20.5	27.2	7.2	9.5
14BMT-I	2.7	3.7	18.8	26.3	6.9	9.5
25BMT-I	3.8	4.7	15.2	18.7	14.1	17.4
25BMT-Ic	3.1	4.3	12.5	17.1	10.7	14.8
25BMT-SG	1.6	2.3	6.6	9.0	1.5	2.1
25BMT-SGc	5.4	7.3	21.6	29.4	18.6	25.2

C, conversión de propeno; R, rendimiento en acroleína; S, selectividad hacia acroleína

^aRendimiento normalizado por unidad de masa (g) de catalizador

^bRendimiento normalizado por unidad de masa (g) de fase activa

No se encontró una actividad significativa a temperaturas inferiores a 420 °C para el reactor en el que transcurre la reacción, independientemente de que éste estuviera vacío o relleno de bolitas de cuarzo. El TiO₂ comercial permaneció inactivo a las temperaturas estudiadas.

Con objeto de facilitar el análisis de los resultados catalíticos obtenidos, éstos se han agrupado en función de la influencia que ejercen en ellos diversos factores, tales como:

a) Presencia de TiO₂ en los catalizadores

Tanto a 400 °C como a 420 °C, la incorporación del soporte TiO₂ al molibdato de bismuto (fase activa), muestras Bi-Mo-Ti-O, produce un aumento espectacular del rendimiento y la selectividad, **Fig.IV.18**, detectándose incrementos en el rendimiento de acroleína comprendidos entre 2.9 y 9.9, y en la selectividad hacia la formación de acroleína entre 1.2 y 2.6, respecto a los registrados para el α -BM.

El efecto beneficioso que ejerce la presencia de TiO₂ (componente mayoritario en los catalizadores) en la actividad de estos sólidos, también se pone de manifiesto al comparar el rendimiento normalizado de acroleína por unidad de masa de catalizador de los sólidos Bi-Mo-Ti-O y el α -BM másico, siendo éste entre 3 y 10 veces superior en los primeros. Por otra parte, si se compara los rendimientos normalizados por unidad de masa de fase activa, las diferencias son mucho más pronunciadas.

b) Método de preparación de los catalizadores

Con el fin de observar la influencia que ejerce el método de preparación en las propiedades catalíticas de los sólidos es necesario aislar ésta de otras posibles variables tales como el porcentaje de BM, **Fig.IV.19**. Así, si comparamos catalizadores con un 14% de BM, encontramos que el preparado por coprecipitación presenta mayor rendimiento y selectividad a acroleína, a las dos temperaturas ensayadas, que el 14BMT-I. Si lo hacemos entre catalizadores con un 25% de BM, observamos que el sintetizado por impregnación exhibe mayor rendimiento y selectividad a acroleína que el 25BMT-SG.

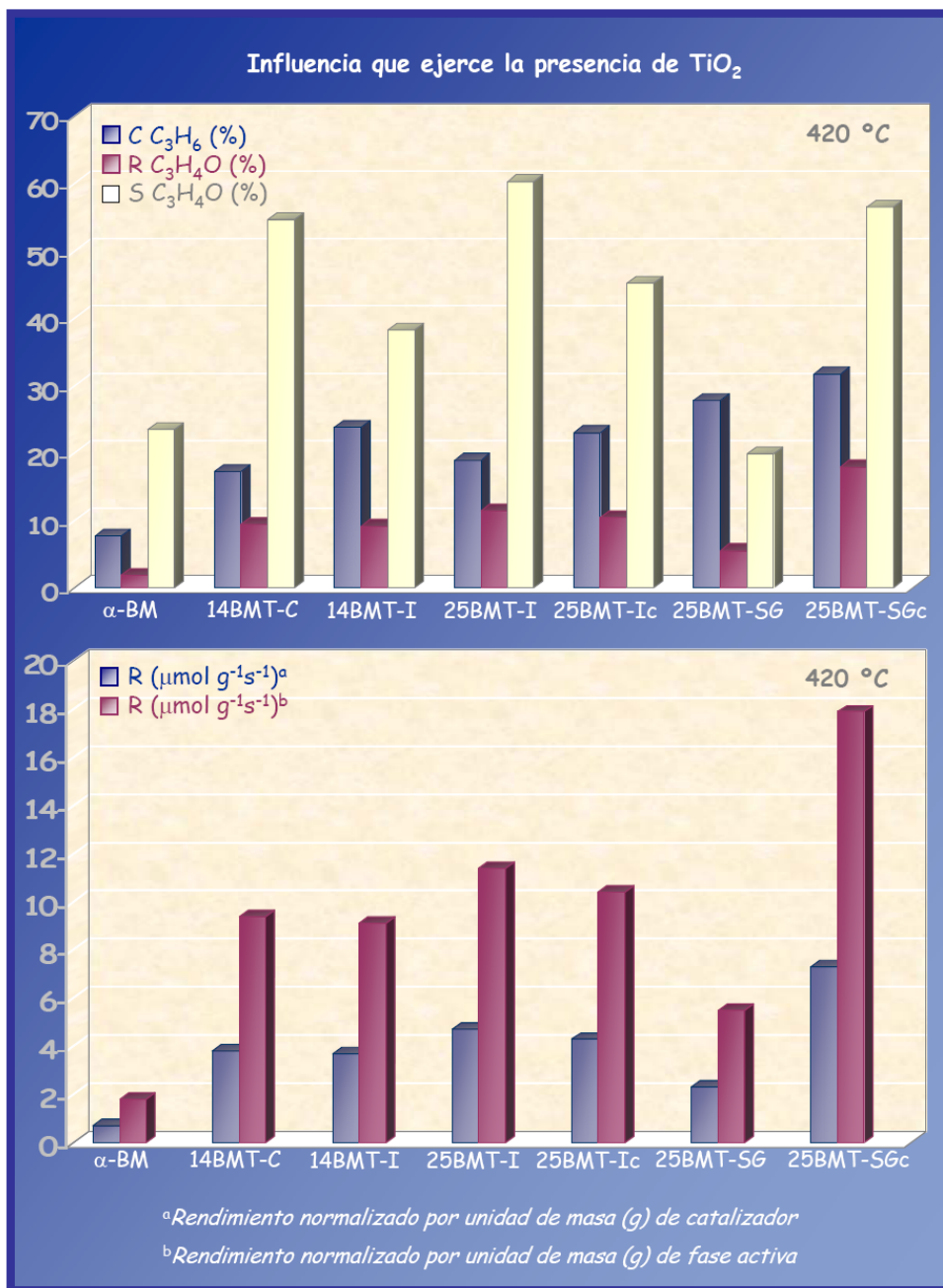


Fig.IV.18. Influencia que ejerce la presencia de TiO_2 en la actividad catalítica de los catalizadores Bi-Mo-Ti-O a 420 °C

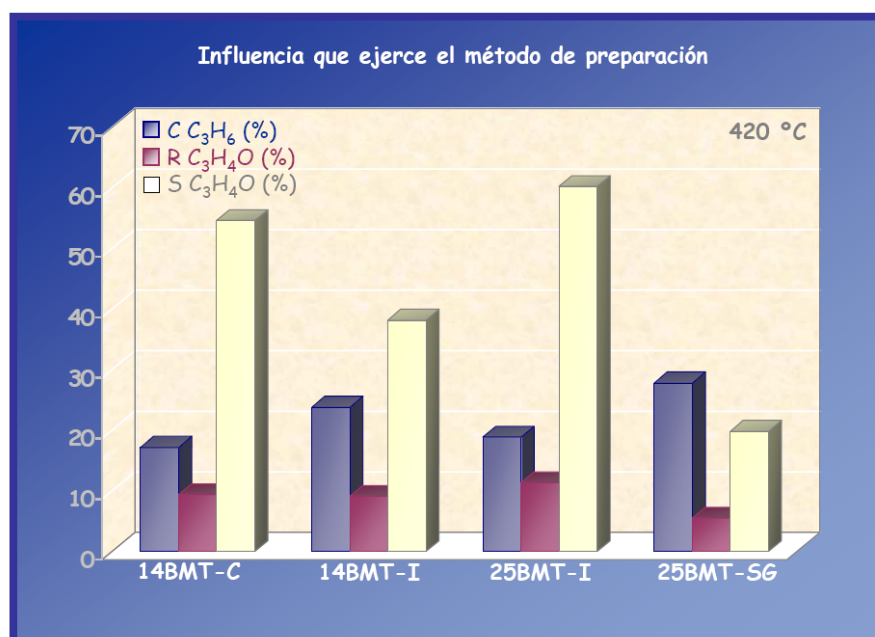


Fig.IV.19. Influencia que ejerce el método de preparación en la actividad catalítica de los sólidos Bi-Mo-Ti-O a 420 °C

c) Porcentaje de BM presente en los sólidos

La concentración de fase activa presente en los catalizadores es también un factor determinante en las diferencias observadas en los resultados de actividad catalítica de las muestras objeto de estudio, **Fig.IV.20**. Así, en los sólidos preparados por impregnación se detectan incrementos en el rendimiento y selectividad a acroleína a las temperaturas estudiadas de 1.4 ± 0.2 , cuando aumenta el contenido de BM en la muestra del 14 al 25%.

d) Tiempo de calcinación al que fueron sometidos los catalizadores

El tiempo de calcinación influye de forma diferente en las propiedades catalíticas de sólidos con idéntico contenido en BM, dependiendo del método de preparación, **Fig.IV.21**. Así, las muestras preparadas por impregnación sufren un descenso, tanto del rendimiento como de la selectividad a acroleína, cuando aumenta el tiempo de calcinación, mientras que, en el sólido preparado por sol-gel provoca el efecto contrario.

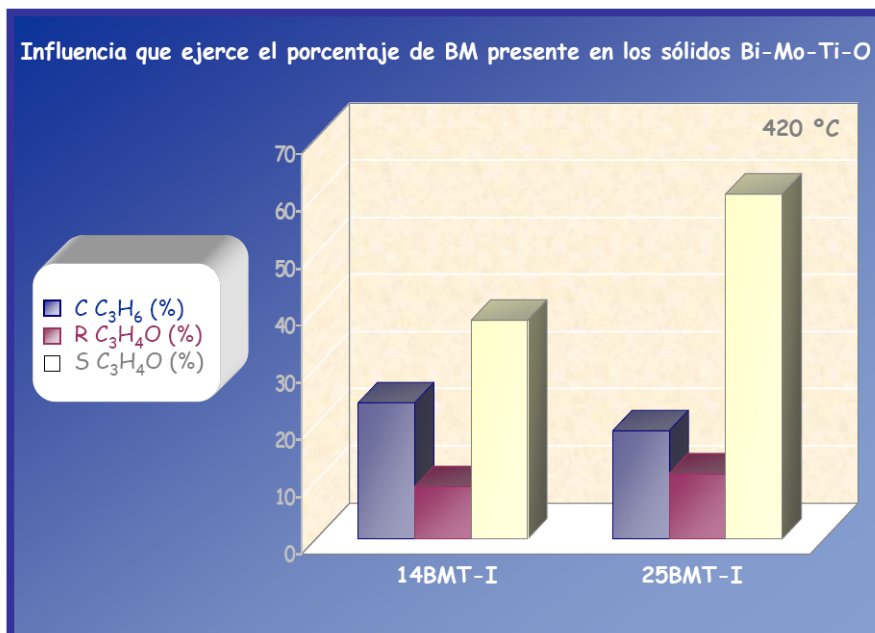


Fig.IV.20. Influencia que ejerce el porcentaje de BM presente en la actividad catalítica de los sólidos Bi-Mo-Ti-O a 420 °C

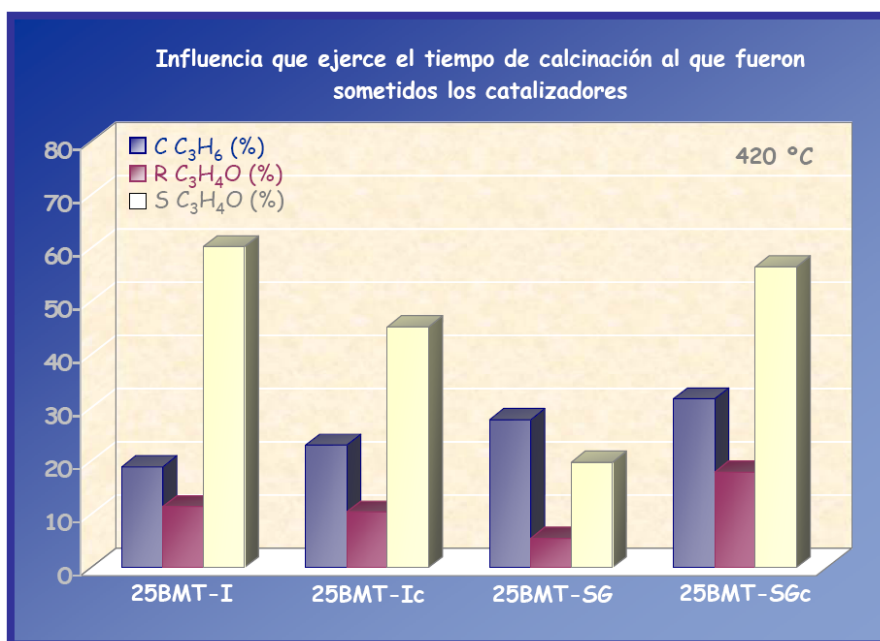


Fig.IV.21. Influencia que ejerce el tiempo de calcinación al que fueron sometidos los sólidos Bi-Mo-Ti-O en su actividad catalítica a 420 °C

IV.5. DISCUSIÓN

La presencia del TiO_2 como componente mayoritario (75-86%) en las muestras Bi-Mo-Ti-O provoca un aumento en la actividad catalítica de la fase BM en la oxidación selectiva de propeno. Por otro lado, las diferencias observadas en el rendimiento y la selectividad a acroleína en las muestras estudiadas, se pueden explicar en base a los cambios que imprimen variables tales como método de preparación, porcentaje de BM y tiempo de calcinación en la superficie específica de los sólidos y, por tanto, en la naturaleza de la fase activa.

Así, la menor selectividad mostrada por el catalizador 14BMT-I, respecto al 14BMT-C, a pesar del idéntico contenido en BM y la práctica coincidencia de sus superficies específicas, debe estar relacionada con la cristalinidad de la fase activa en éste último, como se desprende de los resultados PXRD y FT-Raman ya expuestos anteriormente. La movilidad de los iones óxido a través de los canales que se forman en estructuras regulares presentes en la fase cristalina, **Fig.IV.22**, es mucho mayor que en fases amorfas. Estos resultados son similares a los publicados previamente por Han Han y col. ^[49] al estudiar los catalizadores de $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ soportados sobre SiO_2 y preparados por coprecipitación e impregnación; estos autores sostienen que tal efecto es el resultado de un incremento de movilidad de los iones óxido en la estructura regular de los catalizadores de óxidos metálicos.

Esta podría ser también la explicación para las diferencias catalíticas observadas entre las muestras preparadas por impregnación, 14BMT-I y 25BMT-I. De esta forma, el mayor rendimiento y selectividad a acroleína que presenta el sólido con mayor contenido de BM estaría relacionado con la presencia de $\alpha\text{-BM}$ detectado mediante PXRD y FT-Raman.

Por otra parte, las diferencias en el rendimiento y selectividad a acroleína observadas para los catalizadores 25BMT-I y 25BMT-Ic, pueden estar relacionadas probablemente con la presencia de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, junto con $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, en la muestra calcinada durante mayor tiempo. La explicación la encontraríamos en el hecho de que las estructuras cristalinas de los tres fases

de molibdato de bismuto, α , β y γ , están formadas por capas alternas de MoO_2^{2+} (A), BiO_2^{2+} (B) y O_2^{2-} (O) ^[52,72], distribuidas en la siguiente forma:

- Fase α : (BOAOAOAO)m
- Fase β : (BOAOAO)m
- Fase γ : (BOAO)m

de lo cual se deduce, que las fases α y β presentan una mayor concentración de unidades de dioxomolibdeno enlazadas a unidades Bi-O que la fase γ ; consecuentemente, y puesto que tales grupos son responsables de la quimisorción de los radicales π -alilo ^[68,73], la muestra que contenga fase γ mostraría menor actividad que las otras en la producción de acroleína.

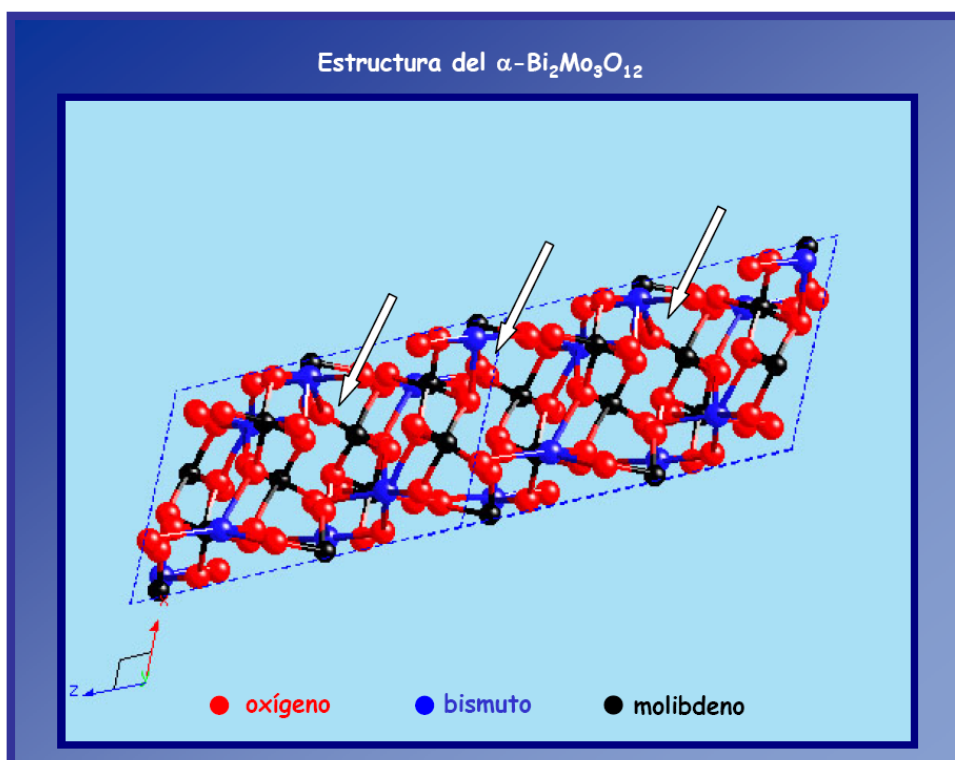


Fig.IV.22. Estructura del $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

⁷² F. Theobald, A. Laarif; *Mat. Res. Bull.* 20 (1985) 653

⁷³ J.D. Burrington, C.T. Kartisek, R.K. Grasselli; *J. Catal.* 81 (1983) 489

Por otra parte, a la luz de los resultados obtenidos parece que para que las propiedades catalíticas de estos sólidos se vean favorecidas se hace necesario un tamaño umbral de cristalito de α -BM en torno a los 23 nm, como se detecta en las muestras preparadas por coprecipitación e impregnación.

La menor selectividad observada en la muestra 25BMT-SG, respecto a las preparadas por coprecipitación e impregnación, debe de estar relacionada con la gran dispersión de la fase molibdato de bismuto observada en esta muestra, otra posible causa sería la presencia de fases no identificadas de Bi y/o Mo poco selectivas a la oxidación selectiva de propeno a acroleína.

Por último, el gran incremento en la selectividad que exhibe la muestra 25BMT-SG cuando se calcina durante más tiempo, muestra 25BMT-SGc, se puede asignar a que, durante la calcinación, se produce un fuerte descenso de la superficie específica, alrededor del 73%, lo que provoca un incremento en el tamaño de cristalito de las partículas de anatasa del 50% y puede dar lugar a pequeños aglomerados o dominios de fases óxido de Bi y/o Mo en determinados puntos de las partículas de TiO_2 , que no alcanzan el tamaño necesario para ser detectados mediante PXRD.

IV.6. CONCLUSIONES

El estudio de la influencia que tiene el método de preparación y el efecto que produce la presencia de TiO_2 en la estructura de la fase activa, molibdato de bismuto, y en las propiedades catalíticas de sólidos Bi-Mo-Ti-O en la reacción de oxidación selectiva de propeno a acroleína, ha puesto de manifiesto que:

- La presencia de TiO_2 , como componente mayoritario, en los catalizadores Bi-Mo-Ti-O, preparados por coprecipitación, impregnación y sol gel, ejerce un efecto positivo espectacular en la actividad catalítica de la fase activa (α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$). Se consiguen en la mayoría de los catalizadores selectividades y rendimientos a acroleína muy superiores, a los que presenta el catalizador másico α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

- El aumento de la actividad catalítica en los catalizadores Bi-Mo-Ti-O, preparados por coprecipitación y por impregnación con mayor contenido de fase activa, respecto al α -Bi₂Mo₃O₁₂ másico, requiere que la fase α -Bi₂Mo₃O₁₂ tenga un tamaño de cristalito óptimo de, aproximadamente, 23 nm.
- En el sólido preparado por sol gel se detecta un aumento del rendimiento y selectividad a acroleína al aumentar el tiempo de calcinación. Este aumento está relacionado con la formación de agregados Bi-Mo-O que no llegan a desarrollar un tamaño de cristalito suficiente para ser detectados por PXRD.
- El diseño de los catalizadores Bi-Mo-Ti-O, ya sea soportando (métodos de coprecipitación e impregnación) o incluyendo (método sol gel) el molibdato de bismuto en TiO₂, constituye una herramienta para ajustar el tamaño de cristalito del α -Bi₂Mo₃O₁₂, encontrándose que los cristalitos no deben ser ni demasiado pequeños ni demasiado grandes, sino que tienen que tener un tamaño óptimo de, aproximadamente, 23 nm, para incrementar la actividad catalítica en la oxidación selectiva de propeno a acroleína.



Capítulo V

“Actividad de los catalizadores Pd/MO_x y Pd/ZrO_x-MO_x (M= Al, Ti) en la combustión catalítica de metano”

V.1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la sociedad ha tomado conciencia de los efectos negativos de la polución ambiental y de la importancia de su control. Así, uno de los mayores desafíos de este siglo está dirigido a la disminución del nivel de emisión de gases nocivos y/o gases con efecto invernadero a la atmósfera. Por otro lado, la demanda energética aumenta cada día más, a expensas de la reserva finita de combustibles fósiles. Estos problemas han recibido la atención del sector energético y de la comunidad científica con objeto de aportar soluciones, haciéndose imprescindible, para este fin, el desarrollo de nuevas vías de obtención de energía más baratas y que, al mismo tiempo, aseguren altos rendimientos con menor emisión de gases contaminantes a la atmósfera.

Una de las formas de alcanzar esta meta, es mediante el perfeccionamiento del proceso de combustión catalítica (CC), puesto que, en comparación con la combustión térmica (CT), requiere temperaturas de reacción más bajas, lo que se traduce en la producción de energía y calor con menor coste, mayor rendimiento y niveles de emisión más bajos de CO, NO_x e hidrocarburos ^[1-16] .

¹ L.D. Pfefferle, W.C. Pfefferle; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29 (1987) 219

² R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 1

³ R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman; *Appl. Catal. A* 81 (1992) 227

La CC es una reacción química que consiste en el paso de mezclas de combustible y aire sobre un catalizador, a una temperatura lo suficientemente alta como para favorecer la oxidación total, con la consiguiente liberación de energía y de productos de combustión^[6]. Así, al asegurar la oxidación completa del combustible y permitir que ésta sea estable a concentraciones de reactantes muy inferiores a las necesarias en la CT, se previene la formación de hollín, a la vez que se disminuye el consumo de combustible y se asegura un mayor rendimiento energético^[1-4,6,10,11,17]. Por otra parte, al precisar de una temperatura de reacción inferior a la de la CT, disminuye de forma considerable la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire y, por ende, la formación de NO_x, los cuales son unos de los principales contaminantes de la atmósfera^[1-6,8,10,11,13,16,17].

En un reactor de CC la reacción se lleva a cabo mediante la combinación de tres tipos de catalizadores: un *catalizador de baja temperatura* que asegure el comienzo de la reacción, en torno a 300 °C, y su continuación hasta 650 °C, seguido de otro *catalizador de temperatura media* que permita que la reacción continúe hasta los 900 °C, y, por último, un *catalizador de alta temperatura* que posibilite que los gases de la alimentación alcancen una temperatura de 1300 °C, a la cual todos los reactantes se transforman en H₂O y CO₂.

El principal requisito que debe cumplir un catalizador de baja temperatura en un reactor de CC, además de ser estable, es el de proporcionar

⁴ J.G. Mc Carty, M. Gusman, D.M. Lowe, D.L. Hildenbrand, K.N. Lan; *Catal. Today* 47 (1999) 5

⁵ R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee; *J. Catal.* 122 (1990) 280

⁶ D.L. Trimm; *Appl. Catal.* 7 (1983) 249

⁷ R. Burch, P.J. Urbano, P.K. Loader; *Appl. Catal. A* 123 (1995) 173

⁸ J.G. Mc Carty; *Nature* 403 (2000) 35

⁹ J.H. Lee, D.L. Trimm; *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 339

¹⁰ H. Arai, M. Machida; *Catal. Today* 10 (1991) 81

¹¹ W.C. Pfefferele; *J. Energy* 2 (1978) 142

¹² E. Garbowski, C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib, M. Primet; *Appl. Catal. A* 109 (1994) 277

¹³ R.A. Dalla Betta; *Catal. Today* 35 (1997) 129

¹⁴ F.H. Ribeiro, M. Chow, R.A. Dalla-Betta; *J. Catal.* 146 (1994) 537

¹⁵ R. Burch, M.J. Hayes; *J. Mol. Catal. A* 100 (1995) 13

¹⁶ A.J. Zarur, J.Y. Ying; *Nature* 403 (2000) 65

¹⁷ M.J. Dyer, L.D. Pfefferle, D.R. Crosley; *Appl. Optics* 29 (1990) 111

una alta actividad. Esta condición se satisface utilizando una formulación catalítica adecuada, que de lugar a sólidos en los que la fase activa, un metal noble, se encuentre altamente dispersa sobre un soporte con alta superficie específica [13]. Además, dado que una gran parte de las aplicaciones que presenta esta reacción se centran en motores que utilizan como combustible gas natural, compuesto en más de un 90% en volumen por metano [3,13,18,19], es interesante concentrarse en el diseño de catalizadores aptos para ser utilizados con este alcano. Sin embargo, hasta la fecha, la mayoría de los estudios realizados sobre oxidación total de compuestos orgánicos por vía catalítica, se basan en compuestos que son más reactivos que el CH₄, y que, por tanto, requieren temperaturas y tiempos de reacción más bajos que este hidrocarburo, motivos por los que la estabilidad térmica del soporte no es tan importante para aquellos, como lo es en la CC del metano (CCM). Además, el soporte debe cumplir otras funciones tales como incrementar la superficie específica y la actividad de la fase activa [2], aunque puede participar en la desactivación catalítica, bien mediante transformación de fase, sinterización, generalmente inevitable y acelerada a altas temperaturas, o reacción con la fase activa.

Como ya se indicó anteriormente, los catalizadores que presentan mayor actividad en las reacciones de oxidación total a bajas temperaturas son aquellos en los que la fase activa es un metal noble, en particular, Pt⁰ o Pd⁰, puesto que ambos son capaces de activar al H₂, al O₂ y a los enlaces C-H y O-H [2]. Así, es comúnmente aceptado que los catalizadores que contienen Pt⁰ proporcionan buenos resultados en la oxidación de hidrocarburos, especialmente en la de los más pesados [2,15,20-22], mientras que, aquellos que contienen Pd depositado sobre un soporte con alta superficie específica, son los más eficientes en la CCM a baja temperatura [5-10,12-14,18,23-44]. Sin embargo, el

¹⁸ R.J. Farrauto, M. Larkin, J. Fu, J. Feeley; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 344 (1994) 101

¹⁹ S.H. Oh, P.J. Mitchell, R.M. Siewert; *J. Catal.* 132 (1991) 287

²⁰ R. Burch, F.J. Urbano; *Appl. Catal. A* 124 (1995) 121

²¹ R. Burch, D.J. Crittelle, M.J. Hayes; *Catal. Today* 47 (1999) 229

²² Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S.I. Komai, A. Satsuma, T. Hattori; *Appl. Catal. B* 19 (1998) 261

²³ P. Briot, M. Primet; *Appl. Catal.* 68 (1991) 301

²⁴ T.R. Baldwin, R. Burch; *Appl. Catal.* 66 (1990) 337

Pd presenta la desventaja de ser más sensible al envenenamiento por azufre que el Pt ^[15,25], aunque, por otro lado, es el metal noble más estable hacia los procesos de vaporización ^[4,10,13]. A pesar de que es conocido, como hemos visto, que los catalizadores que contienen Pd son altamente eficaces en la CCM a baja temperatura, aún no existe acuerdo sobre cual es la naturaleza de la fase activa en esta reacción: Pd⁰, PdO o una fase mixta Pd⁰/PdO. Así, algunos autores sostienen que el PdO es más activo que el Pd⁰ ^[3,20,38,45]. En esta línea, Farrauto y col. ^[3] al estudiar la combustión de 1% de metano en aire con catalizadores de Pd soportado sobre Al₂O₃, trabajando con ciclos de enfriamiento/calentamiento, observaron que el catalizador no era activo a temperaturas altas, a las cuales se forma Pd metálico. Esta falta de actividad la asociaron con la incapacidad del Pd metálico de adsorber oxígeno de la fase gaseosa. Por otro lado, Sekizawa y col. ^[46] sometieron a tratamiento térmico un catalizador de Pd/Al₂O₃ desde 300 a 900 °C en una corriente de gas formada

²⁵ R.B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Feenan, L.J.E. Hofer; *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 809

²⁶ C.F. Cullis, B.M. Willatt; *J. Catal.* 83 (1983) 267

²⁷ R. Burch, P.K. Loader, F.J. Urbano; *Catal. Today* 27 (1996) 243

²⁸ S.R. Vatcha; *Energy Convers. Mgmt.* 38 (1997) 1327

²⁹ P. Forzatti, G. Groppi; *Catal. Today* 54 (1999) 165

³⁰ J. Saint-Just, J. der Kinderen; *Catal. Today* 29 (1996) 387

³¹ M. Lyubovsky, L. Pfefferle; *Catal. Today* 47 (1999) 29

³² R.J. Farrauto, J.K. Lampert, M.C. Hobson, E.M. Waterman; *Appl. Catal. B* 6 (1995) 263

³³ P. Euzen, J.H. Legal, B. Rebours, G. Martin; *Catal. Today* 47 (1999) 19

³⁴ K.I. Fujimoto, F.H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia; *J. Catal.* 179 (1998) 431

³⁵ R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee; *J. Catal.* 122 (1990) 295

³⁶ J.D. Grunwaldt, M. Maciejewski, A. Baiker; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1481

³⁷ K. Sekizawa, H. Widjaja, S. Maeda, Y. Ozawa, K. Eguchi; *Catal. Today* 59 (2000) 69

³⁸ K. Narui, K. Furuta, H. Yata, A. Nishida, Y. Kohtoku, T. Matsuzaki; *Catal. Today* 45 (1998) 173

³⁹ N.M. Rodríguez, S.G. Oh, R.A. Dalla-Betta, R.T.K. Baker; *J. Catal.* 157 (1995) 676

⁴⁰ L.F. Yang, C.K. Shi, X.E. He, J.X. Cai; *Appl. Catal. B* 38 (2002) 117

⁴¹ H. Zhang, J. Gromek, M. Augustine, G. Fernando, M. Rasamny, R.S. Boorse, H.L. Marcus; "Proc. Friction Stir Welding and Processing Symp.", 59, Indianapolis, IN, 4-8 November 2001

⁴² D. Ciuparu, P. Rosca, V. Matei, I. Onutu; *Prog. Catal.* 10 (2001) 11

⁴³ D. Ciuparu, E. Perkins, L. Pfefferle; *Appl. Catal. A* 263 (2004) 145

⁴⁴ S. Fessi, A. Ghorbel, A. Rives, R. Hubaut; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 3795

⁴⁵ M. Lyubovsky, L. Pfefferle; *Appl. Catal. A* 173 (1998) 107

⁴⁶ K. Sekizawa, M. Machida, K. Eguchi, H. Arai; *J. Catal.* 142 (1993) 655

por 1% de metano en aire y midieron la conversión de metano. Concluyen que la disminución de la conversión a temperaturas elevadas era debida a la transformación de PdO a Pd⁰. Sin embargo, Oh y col. ^[19] sugieren que el Pd metálico es el responsable de la actividad del catalizador, aunque otros autores ^[5,14,19,23,27,45] llegan a la conclusión que la forma activa del Pd es una capa delgada de PdO sobre un núcleo de Pd. De ahí, la dificultad que existe a la hora de determinar el estado de oxidación del metal superficial bajo condiciones de reacción, y que, según los diferentes estudios, depende de la naturaleza y el tamaño de partícula del metal, del tipo de soporte e hidrocarburo utilizado, de la presión parcial de oxígeno (relación O₂/hidrocarburo) y de la temperatura de reacción ^[15].

Los catalizadores de Pd soportados sobre Al₂O₃ o ZrO₂ y preparados mediante impregnación, como ya se indicó en el Capítulo I de esta Memoria, son, en la actualidad, los sistemas más eficaces en la CCM a baja temperatura ^[29,31,33,37,38]. Forzatti y col. ^[29] atribuyen esta eficacia a: (i) una actividad superior en la reacción de combustión, (ii) la capacidad de autocontrol de la temperatura asociada con la transformación reversible PdO-Pd, y (iii) la baja volatilidad de las especies de Pd que pueden estar presentes en las condiciones de la reacción. Es importante subrayar que el Pd se diferencia de otros metales nobles por su capacidad de formar un óxido másico estable entre 250 y 900 °C ^[26].

Cabe señalar que, a pesar de que los materiales del tipo óxido mixto empezaron a recibir especial atención desde finales de la década de los 80, preparándose por los métodos más variados para ser utilizados, no sólo como soportes, sino también, como catalizadores en una amplia variedad de reacciones, existen pocos estudios sobre soportes óxidos mixtos preparados mediante la técnica de "grafting" o injerto, y ninguno sobre su aplicación en la preparación de catalizadores aptos para ser utilizados en la CCM.

Por otra parte, a pesar de la gran importancia que tienen los procesos dinámicos que ocurren en la superficie de los catalizadores durante la reacción, ya que son los responsables de la variación de las propiedades catalíticas, poco se sabe de ellos hasta la fecha. Dichos fenómenos dinámicos involucran

reacciones de óxido-reducción que conllevan un continuo intercambio de átomos de oxígeno entre la fase gaseosa y la superficie del catalizador (ciclos de óxido-reducción Mars y van Krevelen) y la presencia de especies químicas superficiales que pueden tener un carácter móvil durante los ciclos catalíticos. A nivel macroscópico, el comportamiento dinámico de los catalizadores durante la reacción se manifiesta en una estructuración y reconstrucción de los centros catalíticos y en modificaciones de los estados de oxidación de los metales, los cuales comportan no sólo una modificación de la actividad catalítica y de la selectividad, sino también de la cinética de la reacción.

Resulta pues evidente, que mediante la adición controlada de *dopantes gaseosos* en la alimentación se podría regular la obtención del estado de oxidación deseado, con el objetivo de conseguir los mejores resultados catalíticos en la reacción de interés. Una muestra de ello la encontramos en la influencia que ejercen el CO_2 y el N_2O en la deshidrogenación oxidativa de propano con catalizadores que contienen Ni y Mo ^[47,48]. En estos estudios se encontró que la adición de CO_2 en la alimentación mantiene al molibdeno en su máximo estado de oxidación, lo que conlleva a incrementos en la conversión de propano, disminución en la formación de propeno (producto selectivo) y aumento del rendimiento de CO_2 (producto no-selectivo); mientras que, la incorporación de N_2O en la alimentación produce el efecto contrario. Además, la presencia de N_2O originaría una competencia de éste con el oxígeno molecular por los sitios de adsorción, inhibiendo la formación de especies electrofílicas de oxígeno a partir del oxígeno molecular, responsables de la no selectividad. Sin embargo, lo sorprendente, según se ha demostrado, es que el CO_2 a pesar de la baja temperatura de reacción no es inerte, como se admite a partir de cálculos termodinámicos, y su adsorción en la superficie del catalizador daría lugar a especies oxígeno que tendrían propiedades oxidantes más fuertes que el oxígeno molecular. La importancia de estos resultados radica en que el CO_2 debe ser tenido en cuenta en la evaluación del rendimiento catalítico, independientemente de que el estado de oxidación de los metales pueda ser regulado introduciendo promotores gaseosos en concentraciones

⁴⁷ F. Dury, M.A. Centeno, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz; *Appl. Catal. A* 247 (2003) 231

⁴⁸ F. Dury, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz; *Appl. Catal. A* 242 (2003) 187

adecuadas y, al mismo tiempo, el efecto de dichos dopantes dependerá de las condiciones de reacción, tales como: temperatura, concentración del gas promotor, del hidrocarburo o del oxígeno, naturaleza del hidrocarburo y velocidad espacial, entre otras [49-64].

La influencia de gases dopantes también ha sido estudiada en la CCM. Así, cuando se utilizaron catalizadores cerio-dióxido de zirconio [60], se observó que la presencia de CO₂, como dopante en la alimentación, producía una disminución de unos 30 °C en la temperatura de ignición de la combustión, lo que sería atribuible a que el CO₂ se disocia en la superficie del catalizador produciendo una especie atómica de oxígeno que es más reactiva que el oxígeno molecular y, en consecuencia, provocaría un aumento de la velocidad de combustión del metano. Por otra parte, en estudios realizados con

⁴⁹ C.F. Cullis, B. Willat; *J. Catal.* 86 (1984) 187

⁵⁰ F. Dury, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz; "Fourth Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, (TOCAT 4)", Tokyo, Japan, July 1-19, 2002

⁵¹ E.M. Gaigneaux, F. Dury, P. Ruiz; 223rd American chemical Society National Meeting Selective Oxidation of Alkanes, Orlando, Florida, USA, April 7-11, 2002

⁵² E.M. Gaigneaux, F. Dury, P. Ruiz; Symposium "Future Energy Systems and Technology for CO₂ Abatement", Antwerpen, Belgium, November 18-19, 2002

⁵³ O. Demoulin, M. Navez, J.L. Mugabo, P. Ruiz; "9th NICE (Network for Industrial Catalysis in Europe). Workshop on High Temperature Catalysis", Durdent Court, UK, 11-12 February, 2003

⁵⁴ O. Demoulin, F. Dury, M. Navez, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz; "Europacat VI, 7th European Workshop Meeting on Selective Oxidation. Innovative Selective Oxidations: Nanoscale and Dynamics Aspects, (ISO 2003)", Innsbruck, Austria, August 31-Sept 04, 2003

⁵⁵ F. Dury, M.A. Centeno, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz; *Catal. Today* 81 (2003) 95

⁵⁶ O. Demoulin, I. Seunier, F. Dury, M. Navez, R. Rachwalik, B. Sulikowski, S.R.G. Carrazán, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz; *Catal. Today* 99 (2005) 217

⁵⁷ G. Centi, S. Perathoner; *Catal. Today* 41 (1998) 457

⁵⁸ Y.L. Bi, K.J. Zhen, R.X. Valenzuela, M.J. Jia, V. Cortés Corberán; *Catal. Today* 61 (2000) 369

⁵⁹ E. Xue, J.R.H. Ross, R. Mallada, M. Menéndez, J. Santamaría, J. Perregard, P.E. Hojlund Nielsen; *Appl. Catal. A* 210 (2001) 271

⁶⁰ O. Demoulin, F. Dury, M. Navez, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz; *Catal. Today* 91-92 (2004) 27

⁶¹ O. Demoulin, M. Navez, F. Gracia, E.E. Wolf, P. Ruiz; *Catal. Today* 91-92 (2004) 85

⁶² R. Burch, P.J. Urbano, P.K. Loader; *Appl. Catal. A* 123 (1995) 173

⁶³ R. Burch, P.J. Urbano, P.K. Loader; *Appl. Catal. A* 124 (1995) 121

⁶⁴ O. Demoulin, M. Navez, F. Dury, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, A.S. Mamede, P. Grange, E. Payen; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4394

catalizadores de Pd soportado sobre Al_2O_3 , $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en esta reacción ^[14,61,62], se observó que la presencia de CO_2 provocaba la desactivación de dichos catalizadores, lo que se explicó por la formación en su superficie de carbonatos o hidrógeno-carbonatos. Cuando a esos catalizadores, en las mismas condiciones de reacción, se les añadió CeO_2 , catalizadores $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, se observó que no se desactivaban. Esto se debe a que la presencia del CeO_2 favorece la disociación de algunas moléculas de CO_2 en la superficie del catalizador, dando lugar a la formación de especies de oxígeno atómico activado (O^*), que evitarían la formación de carbonatos en la superficie de los catalizadores. Esto, a su vez, aumentaría la velocidad de oxidación del catalizador mediante la modificación del estado de oxidación del Pd y el incremento de la actividad.

En este Capítulo se describe la preparación y caracterización de catalizadores de Pd soportado o incluido en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o TiO_2 , y de catalizadores de Pd soportado sobre los mismos óxidos pero modificados mediante la inclusión de Zr por el método de grafting ($\text{ZrO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_x\text{-TiO}_2$), con el fin de analizar la influencia que ejercen en la actividad catalítica de dichos sólidos los siguientes factores: el pretratamiento de reducción, el método de preparación, la modificación de los soportes por el injerto con Zr y la presencia de CO_2 como gas dopante en la alimentación.

V.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

V.2.1. Catalizadores Pd/MO_x (M= Al, Ti)

Los catalizadores Pd/MO_x (M= Al, Ti), con un contenido de Pd de 2% en peso, fueron preparados mediante dos métodos: impregnación y sol-gel.

La impregnación de los soportes comerciales $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALFA AESAR) y TiO_2 (DEGUSSA, P25) con una disolución acuosa de cloruro de tetra-amin-paladio (II), $\text{Pd}[(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, se realizó de la siguiente forma: a una suspensión constituida por 250 ml de agua destilada y 1.9 g de soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o TiO_2) se le adicionó 0.1 g de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 70 ml de agua. Las mezclas resultantes se sometieron a agitación durante 1 h y,

posteriormente, se ajustó el pH, teniendo en cuenta que éste debe estar en torno a una o dos unidades por encima del pH correspondiente al punto isoeléctrico de cada soporte puro. Así, fue precisa la adición de NH₃ acuoso para alcanzar un pH de 10.6, en el caso de la γ -Al₂O₃, y de 8.6 en el del TiO₂. Después de 1 h de agitación a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó en rotavapor a 45 °C y los sólidos se secaron en estufa a 100 °C durante 12 h.

La síntesis de los catalizadores mediante el método sol-gel, se llevó a cabo de dos formas diferentes:

- *Sol-gel en una etapa.* El precursor de Pd se adicionó al medio antes de la formación de los geles que contenían Al o Ti. Así, los catalizadores se prepararon mezclando 17 ml de sec-butóxido de aluminio, [CH₃CH₂CH(CH₃)O]₃Al 97%, (sBAI), en 13 ml de sec-butanol, CH₃CH₂CH(OH)CH₃ 99%, (sB), y 14 ml de isopropóxido de Ti, Ti(C₃H₇O)₄, (IsTi) en 45 ml de isopropanol (ISP), agitando las mezclas obtenidas durante 20 min. A continuación, a cada una de ellas se les adicionó 0.218 g de bis-acetilacetato de Pd, Pd(acac)₂, disueltos en 28 ml de acetona. Seguidamente, se les agregó ácido acético, CH₃COOH (AAc), que es el responsable de la formación de agua *in situ*, con una concentración molar AAc/sBAI= 4 y AAc/IsTi= 4. Los geles obtenidos se envejecieron durante 20 h a temperatura ambiente y, posteriormente, se secaron a vacío a 70 °C durante 24 h. La calcinación se realizó en atmósfera de oxígeno (50 ml·min⁻¹) a 250 °C durante 30 min, para eliminar los residuos orgánicos, y se prosiguió la calcinación hasta alcanzar 500 °C, manteniéndose esta temperatura durante 30 min (la velocidad de calentamiento fue de 5 °C·min⁻¹).
- *Sol-gel en dos etapas.* En este caso el precursor de Pd se adicionó al medio después de la formación de los geles, que contenían Al o Ti. Los catalizadores fueron preparados partiendo de los mismos reactivos y en idénticas cantidades que los sólidos preparados por sol-gel en una etapa. Sin embargo, en esta ocasión se adicionó el AAc para producir la gelación de los respectivos soportes, previamente a la incorporación del complejo

$\text{Pd}(\text{acac})_2$. Las condiciones de secado y calcinación fueron idénticas a las empleadas con los sólidos preparados por sol-gel en una etapa.

La reducción del paladio en todas las muestras, independientemente del método utilizado en su preparación, se realizó en las siguientes condiciones de trabajo: 1 h con corriente de O_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min con corriente de N_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y 3 h bajo corriente de H_2/N_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, los sólidos fueron calcinados en un horno en atmósfera de aire a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h. Los sólidos han sido designados como PdM-Y, donde M= Al y Ti, e Y= método de preparación: (I) impregnación, (SG1) sol-gel en una etapa y (SG2) sol-gel en dos etapas, Fig. V.1.

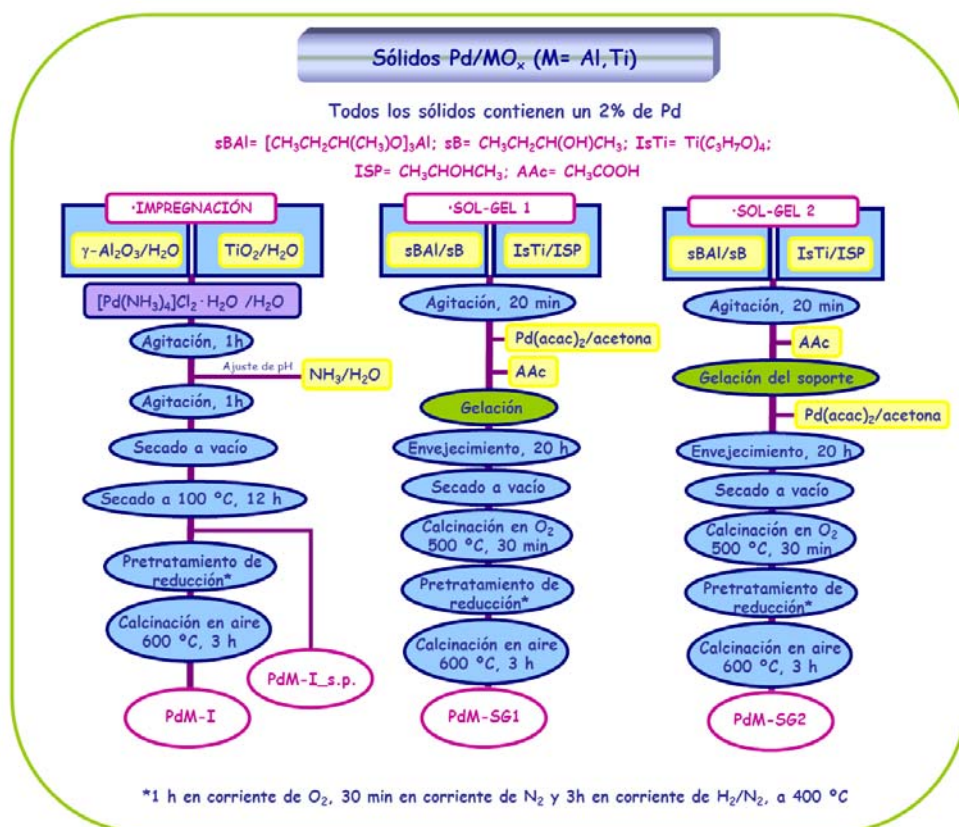


Fig. V.1. Esquema de preparación de los catalizadores PdM-Y y PdM-I_s.p. (M= Al y Ti, Y= método de preparación: (I) impregnación, (SG1) sol-gel en una etapa y (SG2) sol-gel en dos etapas y _s.p.= sin pretratamiento de reducción)

Una parte de los sólidos preparados por impregnación no se sometieron al pretratamiento de reducción y calcinación posterior, estos catalizadores se designan añadiendo al nombre indicado, las letras _s.p., (PdAl-I_s.p. y PdTi-I_s.p.), Fig.V.1.

V.2.2 Catalizadores Pd/ZrO_x-MO_x (M= Al, Ti)

Los catalizadores Pd/ZrO_x-MO_x (M= Al, Ti), con un contenido de Pd de 2% en peso, fueron preparados mediante impregnación de los soportes ZrO_x-MO_x (M= Al, Ti), con una disolución acuosa del complejo Pd[(NH₃)₄]Cl₂·H₂O, utilizando el mismo procedimiento descrito en las muestras sin Zr. En este caso, los catalizadores obtenidos se designan como PdZrM-I, donde M= Al, Ti; e I= método de preparación por impregnación, Fig.V.2.

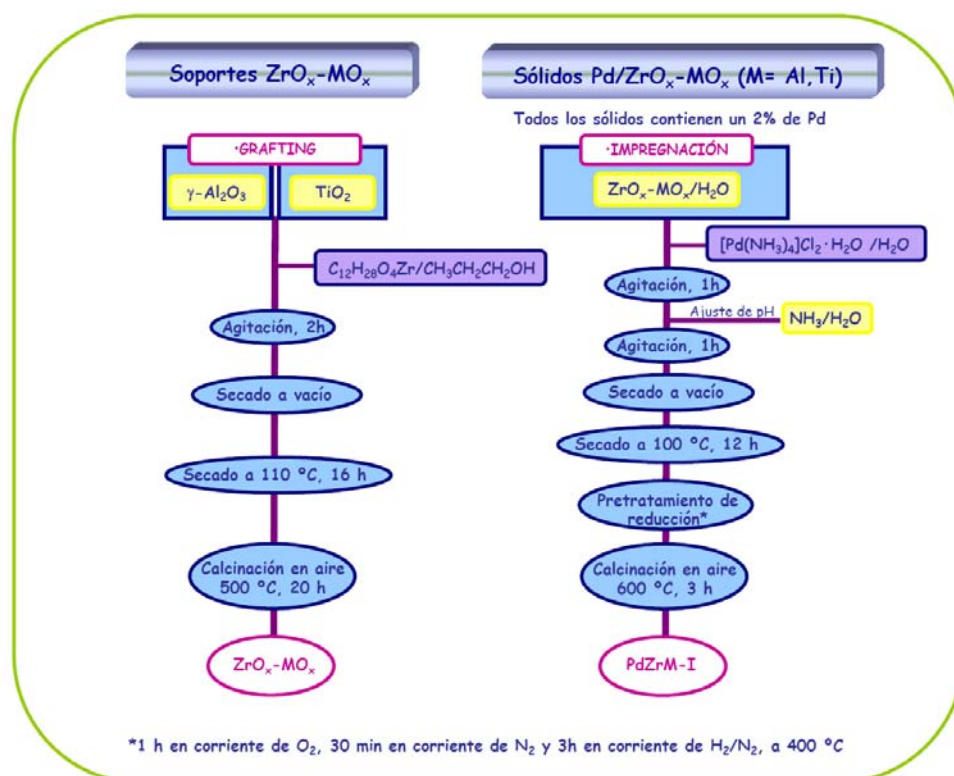


Fig.V.2. Esquema de preparación de los soportes ZrO_x-MO_x y de los catalizadores PdZrM-I (M= Al y Ti e I= método de preparación de impregnación)

Los soportes ZrO_x-MO_x , ($M= Al, Ti$), se prepararon mediante grafting de Zr a $\gamma-Al_2O_3$ y TiO_2 , **Fig.V.2**. Para ello se adicionó a 4g de soporte ($\gamma-Al_2O_3$ o TiO_2) una disolución de n-propóxido de zirconio (IV), $C_{12}H_{28}O_4Zr$, en 70 ml de n-propanol, con un contenido de Zr correspondiente a 0.7 monocapas de ZrO_2 . Esta cantidad se calculó teniendo en cuenta que la distancia media Zr-O es igual a 2.26 Å, que corresponde al radio de la proyección de una unidad de ZrO_2 sobre la superficie del soporte, suponiendo que la unidad de ZrO_2 tiene un entorno esférico. El valor de 2.26 Å se ha obtenido a partir del valor promedio de los dos enlaces Zr-O en el ZrO_2 tetragonal ^[23]. Después de 2 h de agitación el disolvente se evaporó en un rotavapor a 45 °C. El sólido se secó a 110 °C durante 16 h y se calcinó a 500 °C durante 20 h en un horno en atmósfera de aire. Los soportes modificados se designan como $ZrMO_x$, donde $M= Al, Ti$.

V.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA CATÁLISIS

El dispositivo experimental utilizado en esta reacción se muestra en la **Fig.V.3**.

Los test catalíticos se realizaron en un microrreactor de lecho fijo a presión atmosférica. El reactor es un tubo de acero inoxidable, con un diámetro interno de 8 mm en el cual se introduce el catalizador y se cubre con bolitas de vidrio de diámetro mayor de 800 μm (las bolitas son inactivas en las condiciones de la reacción). La cantidad de catalizador utilizada fue 320 mg con una granulometría comprendida entre 100 y 315 μm . La velocidad espacial fue de $18.75 \cdot 10^{-2} m^3 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ y los test fueron realizados entre 200 y 500 °C, con una rampa de calentamiento de $50 \text{ }^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$, permaneciendo 1 h en cada temperatura de reacción. Se realizaron dos tipos de test: uno con una mezcla compuesta de $CH_4:O_2:He=1:10:89$ vol. y otro en presencia, además, de un 3% vol. de CO_2 en la mezcla de reacción ($CH_4:O_2:CO_2:He=1:10:3:86$ vol.). Con objeto de mantener la velocidad espacial constante para todos los experimentos, se varió el flujo de He de forma tal que el flujo total permaneciera constante. El análisis de los reactivos y productos fue realizado mediante cromatografía en fase gaseosa (Variant CP-3800). Se utilizaron dos columnas cromatográficas: CP-PoraPLOT Q 25 m-0.53 mm, que puede separar H_2 , O_2 , CO y CH_4 (forman

todos ellos un pico ancho) del CO₂ y H₂O, y CP-Molsieve 5A 25m-0.53 mm, que permite separar H₂, O₂, CO y CH₄. La detección y cuantificación de los compuestos se realizó utilizando un conductor de conductividad térmica (TCD). Las curvas de conversión de metano se representan en función de la temperatura y los valores T_{MM} (temperaturas necesarias para obtener una conversión de metano de MM%) se obtuvieron por interpolación.

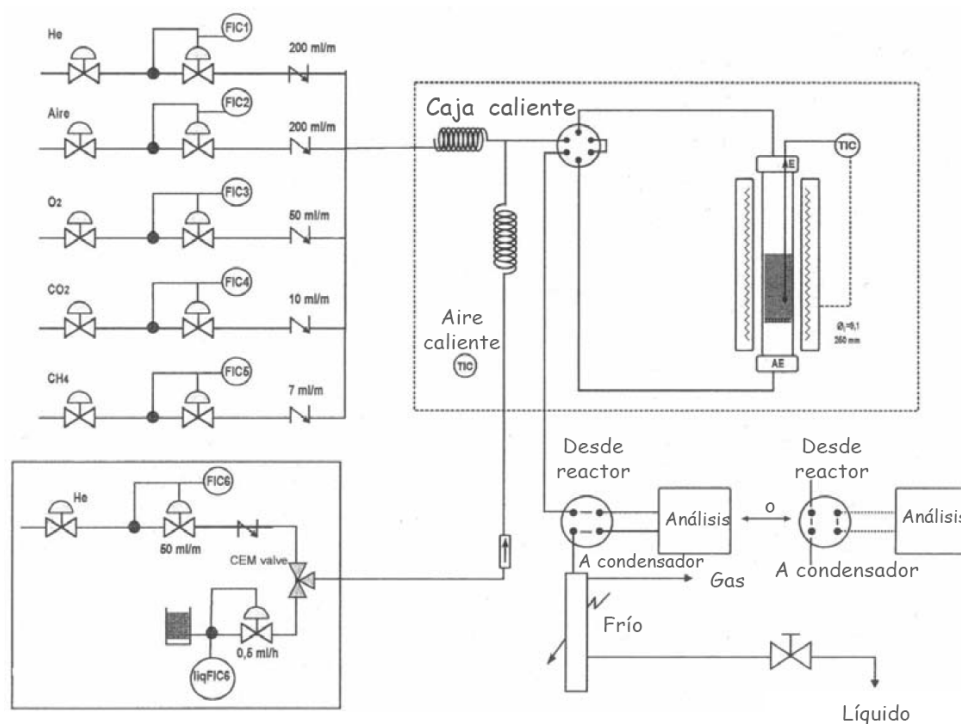


Fig.V.3. Esquema del dispositivo experimental utilizado en el test catalítico

V.4. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO DE REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/MO_x (M= Al, Ti) EN LA CCM

El estudio de la influencia que ejerce el pretratamiento de reducción en los resultados de actividad catalítica en la CCM, fue realizado con los catalizadores Pd/MO_x (M= Al, Ti) preparados mediante impregnación.

V.4.1. Resultados

V.4.1.1. Caracterización físico-química

V.4.1.1.1. Sólidos PdAl-I_s.p. y PdAl-I

Los difractogramas de rayos X para los sólidos PdAl-I_s.p. y PdAl-I, tanto antes como después del test catalítico se muestran en la **Fig.V.4**.

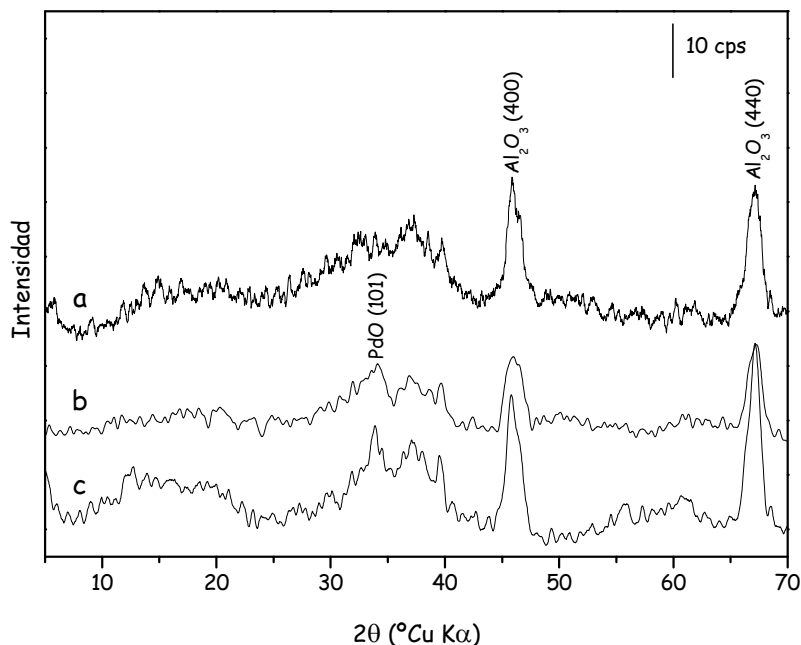


Fig. V.4. Difractogramas de rayos X de los sólidos PdAl-I_s.p. y PdAl-I, tanto antes como después del test catalítico. (a) PdAl-I_s.p. antes y después del test catalítico, PdAl-I antes (b) y después del test catalítico (c)

En todos ellos se observa la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha ASTM 4-0875) cuyos picos más intensos, correspondientes a los planos de difracción (400) y (440), se registran a 1.95 y 1.40 Å, respectivamente. En el difractograma del sólido PdAl-I_s.p. no se detectan los picos de difracción de la fase PdO, lo que implica que esta fase se encuentra altamente dispersa, mientras que, cuando se realizó el pretratamiento de reducción aparece una banda ancha a 2.64 Å asignable, seguramente, a una fase PdO amorfa, ya que el PdO cristalino, (ficha ASTM 6-0515), presenta su pico más intenso, correspondiente a los planos de difracción (101), a 2.64 Å. La cristalización de esta fase se produce,

únicamente en el sólido con pretratamiento de reducción, tras realizar el test catalítico, y presenta un tamaño promedio de cristalito (D) de 15 nm, **Tabla V.1**. Esto sugiere que la sinterización de la fase PdO en el catalizador prerreducido ocurre durante la reacción.

Tabla V.1. Tamaño de cristalito promedio (D) de la γ -Al₂O₃ y del PdO en los sólidos PdAl-I_s.p. y PdAl-I

Catalizador	D γ -Al ₂ O ₃ (nm)	D PdO (nm)
PdAl-I_s.p. ^a y ^d	12	-
PdAl-I ^a	12	-
PdAl-I ^d	18	15

^a antes y ^d después del test catalítico

La superficie específica del catalizador prerreducido PdAl-I, 57 m²·g⁻¹, no mostró ningún cambio después del test catalítico.

Los resultados XPS del catalizador PdAl-I, tanto antes como después del test catalítico, se muestran en la **Tabla V.2**. Se observa un descenso del 22% en la relación atómica Pd/Al después del test catalítico, lo que apunta a una sinterización de la fase PdO durante la reacción, ya observada por PXRD. Por otra parte, el contenido de C se mantiene constante tras realizar el test catalítico, lo que prueba que no hay depósito de C sobre la superficie del catalizador durante la reacción. Tampoco hay variación de la energía de enlace del Pd3d_{5/2}, con lo cual el estado de oxidación del paladio no cambia y permanece en estado oxidado (Pd²⁺).

Tabla V.2. Resultados XPS del catalizador PdAl-I

Catalizador	Pd/Al·10 ⁴	%C total	E.E. Pd3d _{5/2}
PdAl-I ^a	90	14.1	336.1
PdAl-I ^d	70	14.2	336.0

^a antes y ^d después del test catalítico

V.4.1.1.2. Sólidos PdTi-I_s.p. y PdTi-I

Los difractogramas de rayos X de los sólidos PdTi-I_s.p. y PdTi-I, tanto antes como después del test catalítico, se muestran en la **Fig.V.5**.

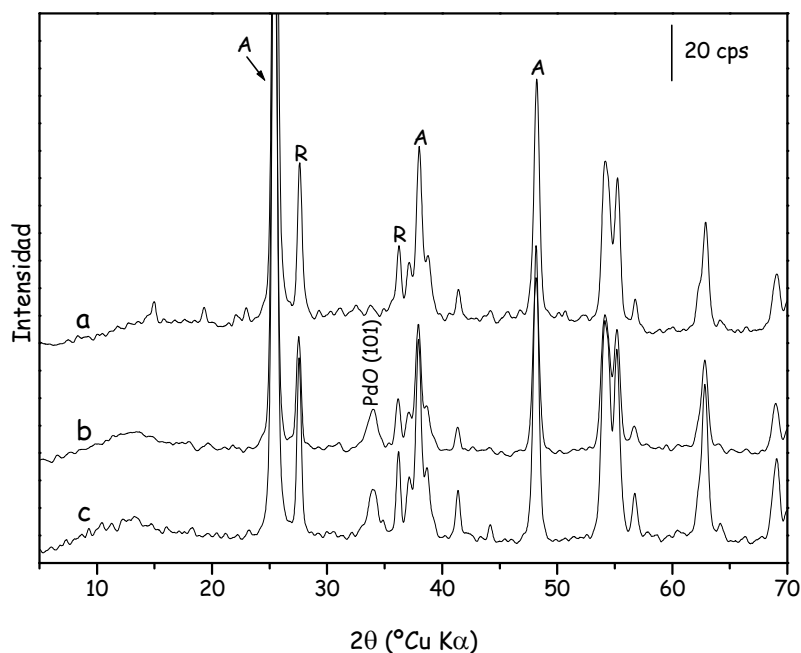


Fig. V.5. Difractogramas de rayos X de los sólidos $\text{PdTi-I}_{s.p.}$ y PdTi-I , tanto antes como después del test catalítico. $\text{PdTi-I}_{s.p.}$ antes y después del test catalítico (a), PdTi-I antes (b) y después del test catalítico (c). (A) Anatasa y (R) rutilo

En todos ellos, se observa las fases cristalinas del TiO_2 en su variedad anatasa (ficha ASTM 21-1272) y rutilo (ficha ASTM 21-1276). Los picos más intensos para la anatasa, correspondientes a los planos de difracción (101), (004) y (200), aparecen a 3.52, 2.38 y 1.89 Å, respectivamente, y para el rutilo, correspondientes a los planos de difracción (110) y (101), aparecen a 3.25 y 2.49 Å, respectivamente. Además, en el sólido prerreducido, tanto antes como después del test catalítico, se detecta la fase cristalina PdO , la cual presenta un tamaño promedio de cristalito (D) de 20 nm, **Tabla V.3**. También se observa un aumento del tamaño promedio de cristalito del rutilo tras realizar el test catalítico.

Tabla V.3. Tamaño de cristalito promedio (D) de la anatasa, del rutilo y del PdO en los sólidos PdTi-I_s.p. y PdTi-I

Catalizador	D (nm) Anatasa	D (nm) Rutilo	D (nm) PdO
PdTi-I_s.p. ^{a y d}	37	49	-
PdTi-I ^a	40	58	20
PdTi-I ^d	40	63	20

^a antes y ^d después del test catalítico

La superficie específica del catalizador PdTi-I, 42 m²·g⁻¹, no sufrió ningún cambio después del test catalítico.

Los resultados XPS del catalizador PdTi-I, tanto antes como después del test, se muestran en la **Tabla V.4**. Las variaciones en la relación atómica Pd/Ti después del test catalítico, del orden del 5%, no son significativas. El análisis XPS confirma que no hay depósito de C sobre la superficie del catalizador durante la reacción, y el valor de la energía de enlace del pico Pd3d_{5/2} se mantiene constante durante la misma, lo que indica que el paladio se encuentra en forma oxidada (Pd²⁺).

Tabla V.4. Resultados XPS del catalizador PdTi-I

Catalizador	Pd/Ti·10 ⁴	%C total	E.E. Pd3d _{5/2}
PdTi-I ^a	360	22.3	336.0
PdTi-I ^d	340	24.6	335.9

^a antes y ^d después del test catalítico

V.4.1.2. Actividad catalítica en la CCM

Los resultados de las medidas de actividad para los catalizadores preparados por impregnación sin pretratamiento de reducción, **Fig.V.6**, indican que el catalizador PdTi-I_s.p., es el más activo en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Tras el pretratamiento de reducción, los resultados de actividad, **Fig.V.6**, indican que el sólido PdTi-I continúa siendo el más activo, pero sólo a bajas temperaturas. Así, sus T₁₀ y T₃₀ (267 °C y 323 °C, respectivamente) son inferiores a las del sólido PdAl-I (304 °C y 340 °C, respectivamente), **Tabla V.5**. Sin embargo, a altas temperaturas el sólido PdAl-I es el más activo, ya que la temperatura necesaria para obtener un 50% de conversión de CH₄ es

menor que en el PdTi-I (370 °C vs. 381 °C), y su conversión a 500 °C es superior a la del PdTi-I (97% vs. 88%).

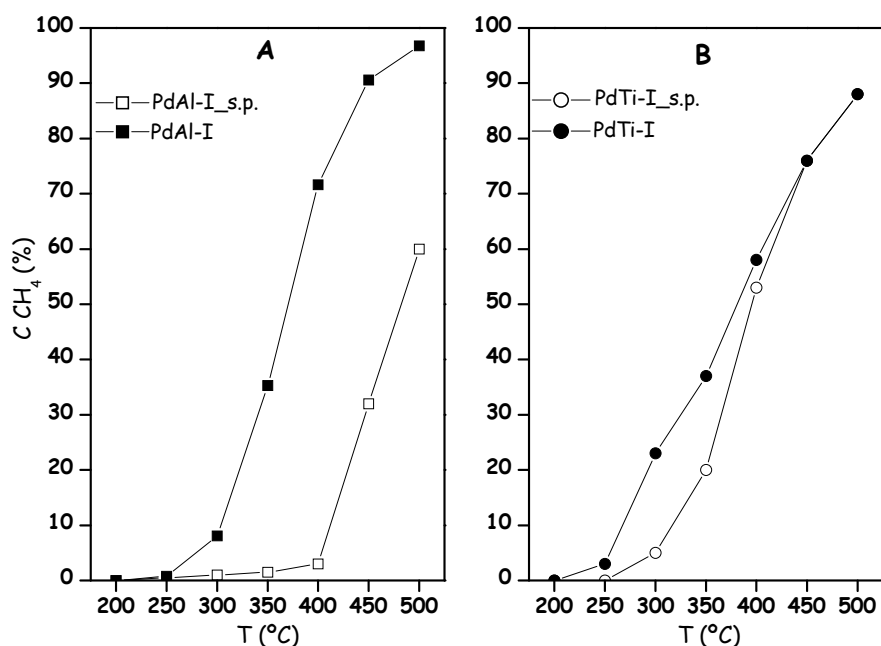


Fig. V.6. Actividad en la CCM de los catalizadores (A) PdAl-I_s.p. y PdAl-I y (B) PdTi-I_s.p. y PdTi-I

Tabla V.5. Temperaturas necesarias para conseguir una conversión de CH₄ del 10, 30 y 50% (T₁₀, T₃₀ y T₅₀, respectivamente) en los catalizadores PdAl-I y PdTi-I

Catalizadores	T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀
PdAl-I	304	340	370
PdTi-I	267	323	381

Además, se observa que la diferencia entre la temperatura a la que se alcanza el 50% de conversión en los catalizadores sin pretratamiento, PdAl-I_s.p. y PdTi-I_s.p., es mucho mayor ($\Delta T_{50} = 86$ °C), que la detectada en los catalizadores prerreducidos, PdAl-I y PdTi-I ($\Delta T_{50} = 11$ °C).

V.4.2. Discusión

Catalizadores PdAl-I_s.p. y PdAl-I

La sinterización de la fase metálica en el catalizador PdAl-I, observada mediante PXRD y XPS, ocurre durante la reacción catalítica. La energía de enlace del pico Pd3d_{5/2} tiene un valor de 336±0.1 eV, tanto antes como después del test catalítico, lo que sugiere que el paladio está siempre en estado oxidado (PdO) [65,66]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Olivier y col. [60,61] en la CCM con un catalizador de Pd soportado sobre γ-Al₂O₃ preparado por impregnación, en condiciones similares a las aquí descritas y con idéntica concentración de Pd y pretratamiento de reducción. Estos autores concluyen que la sinterización de la fase PdO se produce durante la rampa de calentamiento del test catalítico y que es independiente del tiempo de permanencia bajo las condiciones de reacción a 550 °C. Por lo tanto, se confirma la necesidad del pretratamiento de reducción para conseguir la sinterización de la fase PdO. Garbowski y col. [12], también han observado la formación de partículas de PdO, durante la reacción de CCM, en un catalizador Pd/Al₂O₃ con un contenido de paladio similar al del catalizador PdAl-I. Estos autores proponen que la formación de PdO superficial tiene lugar en presencia de los gases reactantes y, además, que el soporte induce un desarrollo epitaxial de los planos (200) de las partículas de PdO. Sin embargo, como sugieren Hicks y col. [5,35], Baldwin y col. [24] y Olivier y col. [64], la transformación de PdO superficial, durante la reacción de amorfo a cristalino parece estar relacionado no sólo con la sinterización sino con la distinta reactividad del oxígeno adsorbido sobre las partículas de paladio, fenómeno que no se ha podido observar en nuestro caso debido a la naturaleza de las pruebas que se han realizado.

⁶⁵ K. Otto, L.P. Haack, J.E. de Vries; *Appl. Catal. B1* (1992) 1

⁶⁶ D. Briggs, M.P. Seah; "*Practical surface analysis*", Vol. 1, Wiley, Chichester, 1990

Por otra parte, la sinterización que sufre esta fase durante la reacción catalítica, parece ejercer un efecto positivo sobre la actividad en la CCM, lo que apuntaría a que el pretratamiento de reducción juega un papel fundamental en el proceso de activación que sufre este catalizador y, por consiguiente, en el incremento de la actividad en esta reacción. Además, en el proceso de sinterización, la fase de paladio pasa de estado amorfo a cristalino, en el que el PdO adquiere un tamaño promedio de cristalito de 15 nm, con lo cual podemos sugerir que existe una correlación entre el aumento del tamaño promedio de los cristalitos de PdO y la actividad catalítica en la CCM. Así, un aumento del tamaño promedio de los cristalitos de PdO produciría un aumento de la actividad catalítica. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por otros autores ^[3,5,9,12,23,34,35,67], en los que se observó que la CCM es sensible a la estructura de las partículas de PdO soportadas y que los cristalitos de PdO grandes catalizan la CCM más eficazmente que las partículas de PdO altamente dispersas.

Catalizadores PdTi-I_s.p. y PdTi-I

La fase cristalina PdO en el catalizador PdTi-I se forma tras realizar el pretratamiento de reducción. Después del test catalítico se mantiene tanto el estado de oxidación del paladio como la cristalinidad de la fase PdO, ya que el tamaño promedio de los cristalitos de PdO, 20 nm, permanece constante.

La formación de la fase cristalina PdO durante el pretratamiento de reducción parece influir positivamente en la conversión de CH₄ a bajas temperaturas (hasta 350 °C) en la CCM, ya que ésta es superior en el catalizador al que se le realizó dicho pretratamiento. Sin embargo, no se observa esta influencia a temperaturas superiores (400-500 °C), puesto que los valores de actividad catalítica, tanto para el catalizador prerreducido como para el que no lo fue, son similares.

⁶⁷ C.A. Müller, M. Maciejewski, R.A. Koeppel, A. Baiker; *Catal. Today* 47 (1999) 245

V.4.3. Conclusiones

Las principales conclusiones a las que se llega a partir de los resultados obtenidos para los catalizadores preparados por impregnación, en la CCM, son las siguientes:

- La formación de la fase cristalina PdO en el catalizador prerreducido PdAl-I tiene lugar durante el test catalítico, mientras que en el catalizador que contiene Ti, ésta se produce durante el pretratamiento de reducción.
- La influencia beneficiosa del pretratamiento de reducción de los sólidos en la actividad catalítica en la CCM, depende del tipo de soporte utilizado en el catalizador.
- El TiO₂ aparece como un soporte interesante para la fase activa de Pd, ya que a baja temperatura los resultados obtenidos de actividad catalítica en la CCM para el catalizador que contiene este soporte son mejores que los que contienen γ -Al₂O₃.

V.5. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd/MO_x (M= Al, Ti) EN LA CCM

Demostrada la influencia beneficiosa que ejerce el pretratamiento de reducción en los resultados de actividad catalítica en la CCM, en sólidos Pd/MO_x (M= Al, Ti) preparados por impregnación, a continuación se describe la influencia que ejerce el método de preparación, impregnación o sol-gel, de sólidos Pd/MO_x (M= Al, Ti) prerreducidos, en la actividad catalítica en la CCM.

En este estudio se repiten, con fines comparativos, algunos de los resultados de caracterización físico-química y actividad en la CCM de los sólidos PdM-I (M= Al, Ti), ya descritos.

V.5.1. Resultados

V.5.1.1. Caracterización físico-química

V.5.1.1.1. Sólidos Pd/ γ -Al₂O₃

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados o incluidos en Al₂O₃, antes del test catalítico, **Fig.V.7.A**, muestran que el PdO se encuentra en forma cristalina únicamente en el sólido PdAl-SG1, ya que en el catalizador PdAl-I, como se dijo anteriormente, la banda correspondiente a esta especie es ancha y en el sólido PdAl-SG2 apenas se aprecia. Por otra parte, solamente en el sólido PdAl-I se observan los picos de difracción más intensos de la γ -Al₂O₃, ya que en los sólidos preparados por sol-gel, la γ -Al₂O₃ está amorfa. En la **Fig.V.7.B** se presentan los difractogramas de los catalizadores soportados o incluidos en el Al₂O₃, tras la realización del test catalítico. En el difractograma del sólido PdAl-I se observa la cristalización del PdO, mientras que, en los sólidos preparados por sol-gel, PdAl-SG1 y PdAl-SG2, el PdO permanece cristalino y amorfo, respectivamente. Asimismo, se observa un aumento de la cristalinidad de la γ -Al₂O₃ en el sólido PdAl-I.

El tamaño promedio de cristalito (D) determinado a partir de la ecuación de Scherrer, **Tabla V.6**, indica que solamente en la muestra PdAl-SG1 existen partículas nanométricas de PdO antes del test catalítico, mientras que, tras realizar el test, éstas se observan tanto en el sólido PdAl-I como en el PdAl-SG1. Además, el tamaño de cristalito de la γ -Al₂O₃ en la muestra PdAl-I aumenta en un 33% tras la realización del test catalítico.

Tabla V.6. Tamaño de cristalito promedio (D) de la γ -Al₂O₃ y del PdO en los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃

Catalizadores	D (nm) γ -Al ₂ O ₃	D (nm) PdO
PdAl-I ^a	12	-
PdAl-I ^d	18	15
PdAl-SG1 ^{a y d}	-	15

^a antes y ^d después del test catalítico

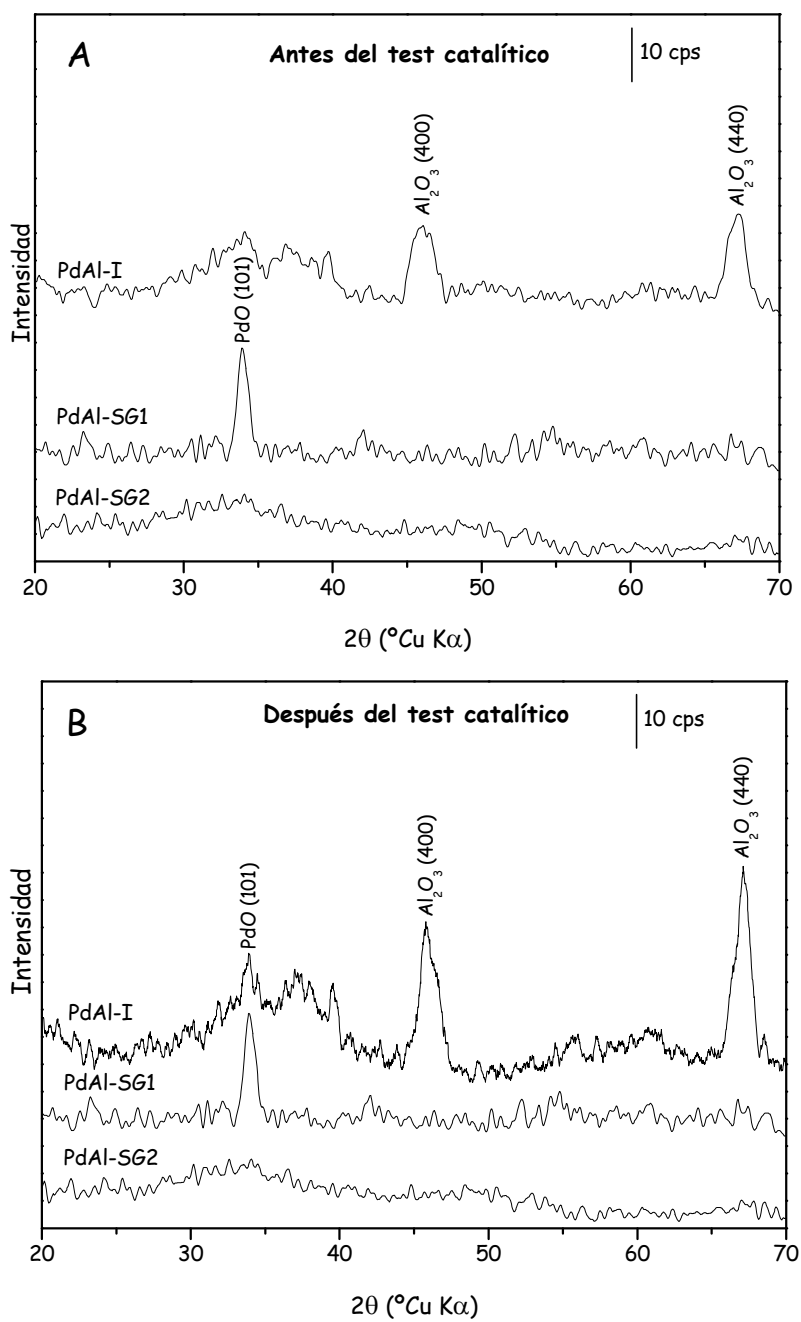


Fig. V.7. Difractogramas de rayos X de los sólidos Pd/γ-Al₂O₃ (A) antes y (B) después del test catalítico

Antes del test catalítico, la superficie específica BET, **Fig.V.8**, del catalizador PdAl-I es menor que la de los preparados por sol-gel, y en todos ellos se mantienen constantes, tras el test catalítico.

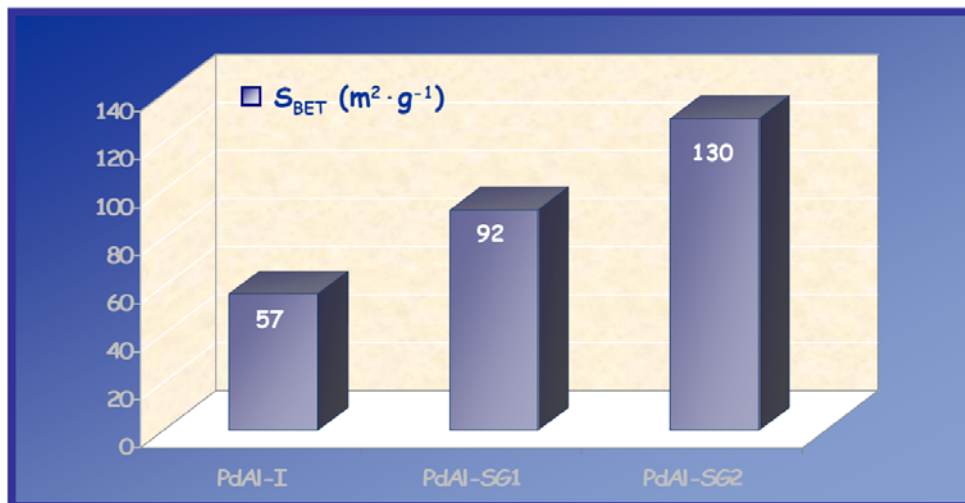


Fig. V.8. Superficie específica BET de los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃

La mayor dispersión, **Fig.V.9**, se detecta en el sólido PdAl-SG2 (16%), en el que el PdO se encuentra amorfo. Para los sólidos PdAl-I y PdAl-SG1, la dispersión disminuye a 10 y 6.5%, respectivamente, ya que en este sentido aumenta el tamaño de cristalito PdO.

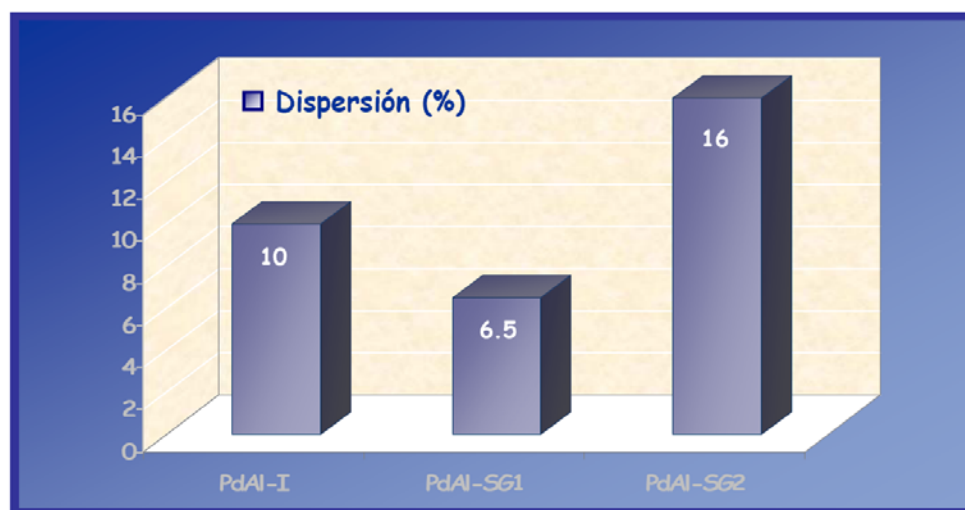


Fig. V.9. Dispersión de los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃

Los resultados XPS para los sólidos Pd/ γ -Al₂O₃, tanto antes como después del test catalítico, se muestran en la **Tabla V.7**. De la relación atómica Pd/Al en estos catalizadores se desprende que existe una sinterización de la fase PdO en el catalizador preparado por impregnación, PdAl-I, señalado por un descenso del 22% en la relación atómica Pd/Al de este sólido tras el test catalítico. Por otra parte, la menor relación atómica Pd/Al encontrada para el catalizador PdAl-SG1, tanto antes como después del test catalítico, indicaría que el Pd podría estar en el interior de la matriz del sólido. El contenido de carbono total para los tres sólidos se mantiene constante después del test, lo cual sugiere que no hay depósito de carbono sobre estos catalizadores durante la reacción, y, además, es mayor en las muestras preparadas por sol-gel debido, probablemente, al propio método de preparación utilizado. Los valores de la energía de enlace del Pd3d_{5/2}, tanto antes como después del test catalítico, indican que el paladio está siempre en forma oxidada (PdO).

Tabla V.7. Resultados XPS de los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃; () después del test catalítico

Catalizadores	Pd/Al·10 ⁴	%C total	E.E. Pd3d _{5/2}
PdAl-I	90 (70)	14.1 (14.2)	336.0
PdAl-SG1	50 (45)	21.8 (20.5)	336.7
PdAl-SG2	90 (85)	23.3 (23.5)	336.5

V.5.1.1.2. Sólidos Pd/TiO₂

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores soportados o incluidos en el TiO₂ antes del test catalítico, **Fig.V.10.A**, muestran que el PdO se encuentra en forma cristalina en el sólido PdTi-I. Sin embargo, en los catalizadores preparados por sol-gel esta fase es amorfa. Las fases cristalinas del TiO₂ en su variedad anatasa y rutilo están bien definidas en el catalizador preparado por impregnación, PdTi-I, mientras que, en los sólidos preparados por sol-gel solamente se observa la fase cristalina anatasa y, además, su cristalinidad es inferior a la del sólido PdTi-I. Después del test catalítico, **Fig.V.10.B**, no se detecta un aumento de la cristalinidad de la fase PdO en el sólido PdTi-I, y solamente en el sólido PdTi-SG1 esta permanece amorfa.

Además, los sólidos preparados por sol-gel sufren una rutilización durante la reacción.

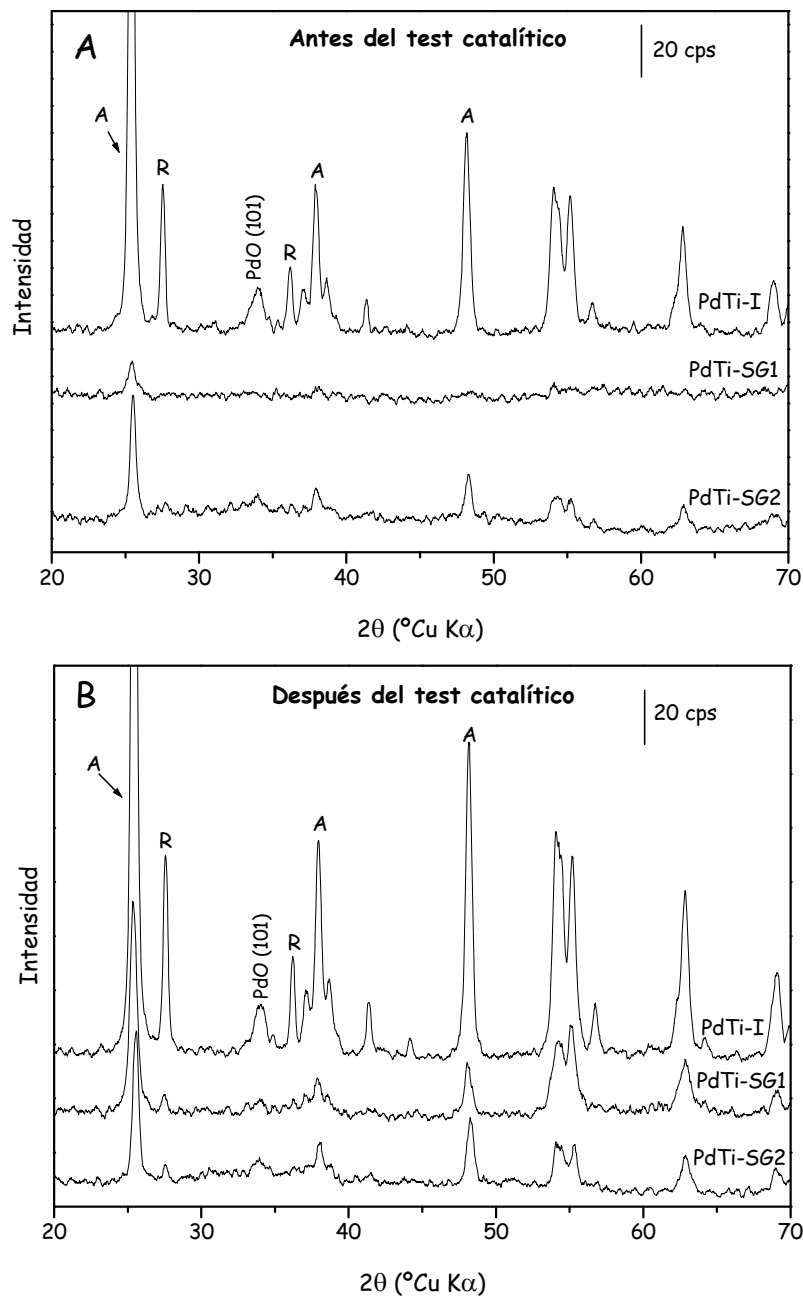


Fig. V.10. Difractogramas de rayos X de los sólidos Pd/TiO₂ (A) antes y (B) después del test catalítico. Anatasa (A) y rutilo (R)

El tamaño de cristalito promedio (D), determinado a partir de la ecuación de Scherrer, **Tabla V.8**, indica la existencia de partículas nanométricas de PdO en el sólido PdTi-I, tanto antes como después del test catalítico, y en el sólido PdTi-SG2 después del test. El tamaño de cristalito del rutilo en el sólido PdTi-I aumentó en un 8%, tras el test catalítico. La rutilización en las muestras preparadas mediante sol-gel, PdTi-SG1 y PdTi-SG2, conlleva a la aparición de cristalitos de rutilo con un tamaño promedio de 65 y 44 nm, respectivamente.

Tabla V.8. Tamaño de cristalito promedio (D) de la anatasa, del rutilo y del PdO en los catalizadores Pd/TiO₂; () después del test catalítico

Catalizadores	D (nm) Anatasa	D (nm) Rutilo	D (nm) PdO
PdTi-I	40 (40)	58 (63)	20 (20)
PdTi-SG1	29 (30)	- (65)	- (-)
PdTi-SG2	35 (32)	- (44)	- (16)

Las superficies específicas BET para los catalizadores PdTi-I y PdTi-SG1, antes del test catalítico, **Fig.V.11**, son iguales, mientras que la superficie de la muestra PdTi-SG2 es muy baja, debido a que este sólido está muy sinterizado. No se ha observado variación de las superficies específicas tras la realización del test catalítico.

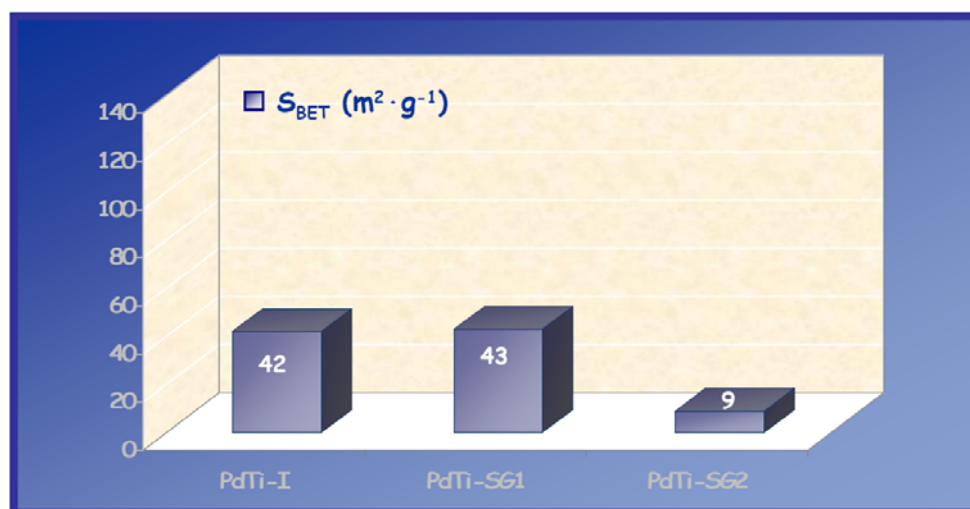


Fig. V.11. Superficie específica BET de los catalizadores Pd/TiO₂

Los resultados de dispersión, **Fig.V.12**, indican que la mayor dispersión de las partículas de paladio se encontró en el sólido PdTi-I, en el que el PdO está en forma cristalina, sin embargo, en los sólidos preparados por sol-gel, en los que el PdO es amorfo, la dispersión disminuye en un 83%.

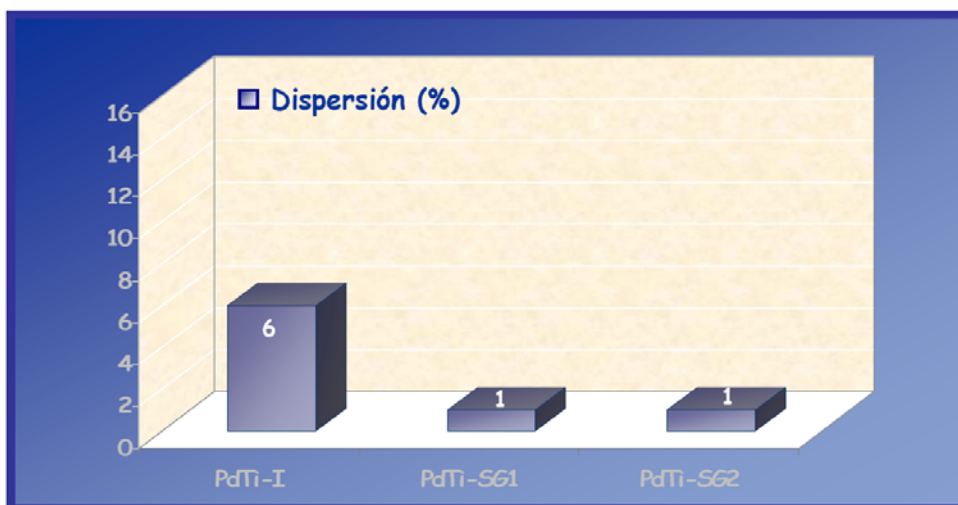


Fig. V.12. Dispersión de los catalizadores Pd/TiO₂

Los resultados XPS para los sólidos Pd/TiO₂, tanto antes como después del test catalítico, se muestran en la **Tabla V.9**.

Tabla V.9. Resultados XPS de los catalizadores Pd/TiO₂; () después del test catalítico

Catalizadores	Pd/Ti·10 ⁴	%C total	E.E. Pd _{3d_{5/2}}
PdTi-I	360 (340)	22.3 (23.2)	335.9
PdTi-SG1	280 (250)	24.0 (23.0)	336.1
PdTi-SG2	160 (160)	36.0 (35.0)	336.2

Las relaciones atómicas Pd/Ti obtenidas para los catalizadores, indican una disminución del Pd superficial en los catalizadores preparados por sol-gel, disminución que, a su vez, es más acusada en el sólido PdTi-SG2. Los valores de las relaciones atómicas Pd/Ti se mantienen prácticamente constantes después del test. El contenido total de carbono, determinado por XPS, se mantiene constante tras realizar el test, lo que indica que no se ha producido depósito de carbono durante la reacción. En el sólido PdTi-SG2, tanto antes como

después del test, la cantidad de carbono total es bastante superior que en las otras dos muestras. Los valores de energía de enlace de Pd3d_{5/2} indican que el paladio está siempre en forma oxidada (PdO) en los catalizadores, antes y después del test catalítico.

V.5.1.2. Actividad catalítica en la CCM

Catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃

Los resultados de actividad catalítica de los sólidos Pd/ γ -Al₂O₃ se muestran en la **Fig.V.13**. El catalizador que presenta mayor actividad catalítica en todo el intervalo de temperatura estudiado es el PdAl-SG2 (T₁₀= 288 °C y T₅₀= 359 °C). El catalizador PdAl-I presenta una actividad ligeramente superior al del catalizador PdAl-SG1 (T₁₀= 303 °C y T₅₀= 370 °C), hasta aproximadamente 400 °C. A partir de esta temperatura la actividad es similar en ambos.

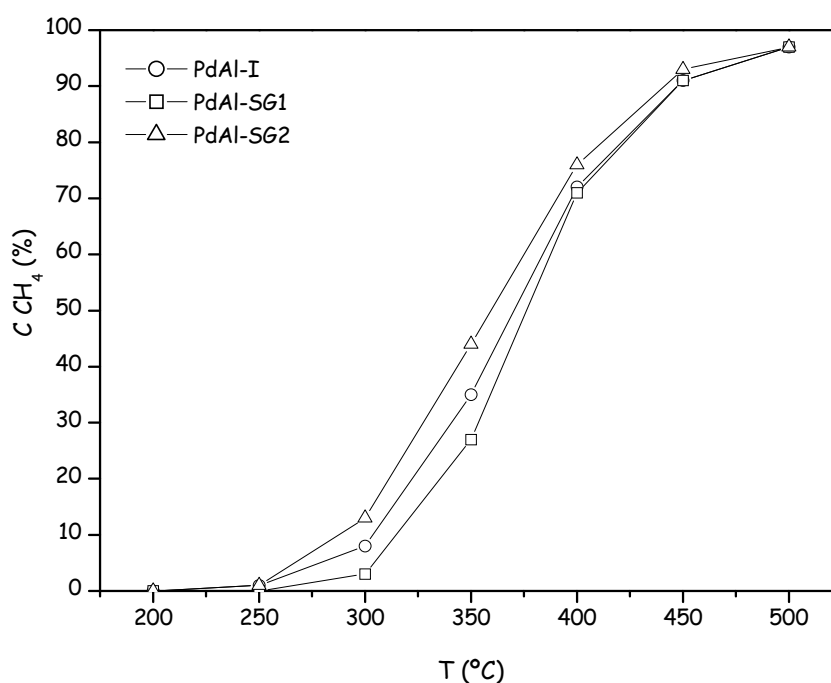


Fig. V.13. Actividad en la CCM de los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃

Catalizadores Pd/TiO₂

Los resultados de actividad catalítica de los sólidos Pd/TiO₂ se representan en la **Fig.V.14**. Los catalizadores PdTi-I y PdTi-SG1 exhiben una actividad similar hasta 400 °C, por encima de esta temperatura, la actividad del sólido PdTi-SG1 aumenta. El sólido PdTi-SG2 presenta una actividad muy baja en todo el intervalo de temperaturas estudiado (200-500 °C).

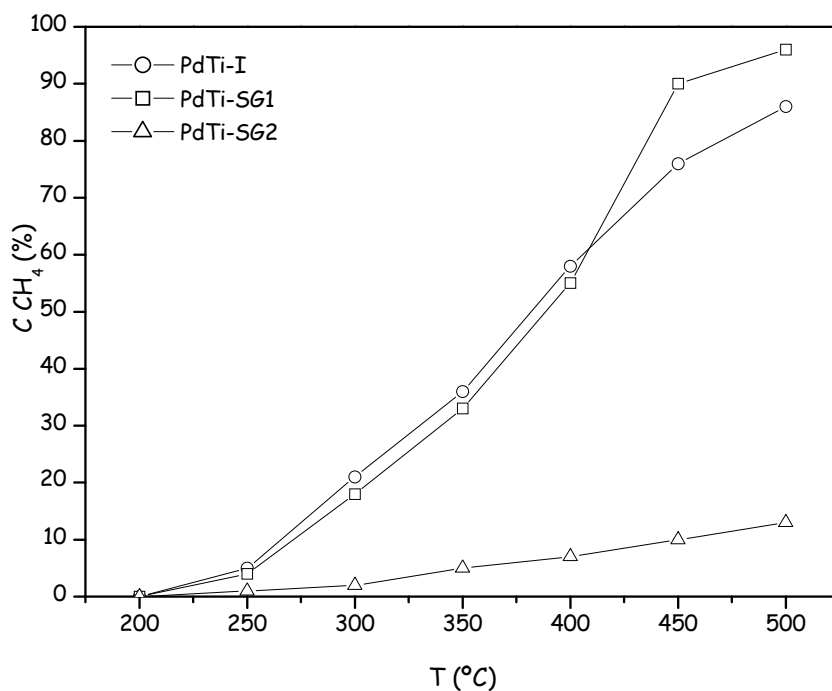


Fig. V. 14. Actividad en la CCM de los catalizadores Pd/TiO₂

Catalizadores Pd/Al₂O₃ vs. Pd/TiO₂

Los resultados mostrados en las **Fig.V.13** y **Fig.V.14** indican que los catalizadores Pd/γ-Al₂O₃ y el PdTi-SG1 son los más activos (aproximadamente C CH₄(%)= 97 a 500 °C).

A bajas temperaturas los catalizadores PdTi-I y PdTi-SG1 (T₁₀= 263 y 270 °C y T₃₀= 329 y 340 °C, respectivamente) son más activos que los catalizadores PdAl-I y PdAl-SG1 (T₁₀= 303 y 316 °C y T₃₀= 342 y 354 °C,

respectivamente). Es importante señalar que los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ no son los más activos a bajas temperaturas.

V.5.2. Discusión: influencia del método de preparación en la actividad catalítica en la CCM

Catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃

El sólido que presentó mayor actividad catalítica fue el PdAl-SG2. Esto puede atribuirse a la mayor dispersión que presenta el paladio en este sólido, debido, probablemente, a la presencia de PdO amorfo sobre la superficie de la γ -Al₂O₃, y no dentro de la matriz, ya que en el método empleado para la preparación de este sólido, la gelificación de la γ -Al₂O₃ se produce antes de la adición del precursor de paladio. La mayor superficie específica del sólido PdAl-SG2 podría ser resultado de la gran superficie desarrollada por las partículas PdO, debido a la alta dispersión y al pequeño tamaño de cristalito.

El sólido PdAl-I presenta una actividad intermedia a la de las otras dos muestras preparadas por sol-gel. La menor actividad encontrada en el sólido PdAl-I, respecto a la del PdAl-SG2, se puede atribuir a la disminución de la dispersión del paladio, que origina la formación de cristalitos de PdO sobre la superficie del soporte tras el test catalítico.

El catalizador PdAl-SG1 es el que presenta la menor actividad catalítica, quizás relacionado con la disminución de la dispersión del paladio, con respecto a las muestras PdAl-SG2 y PdAl-I, debido a la presencia en ese sólido de cristalitos de PdO, incluso antes del test catalítico. Además, la introducción de Pd(acac)₂ durante el primer paso de la preparación del PdAl-SG1 parece tener un efecto perjudicial sobre el funcionamiento del catalizador, ya que el paladio, según indican los resultados XPS, está dentro de la matriz de la γ -Al₂O₃.

Estos resultados indican que la actividad catalítica en la CCM aumenta a medida que disminuye el tamaño de cristalito del PdO, o lo que es lo mismo, aumenta la dispersión, siguiendo la secuencia: PdAl-SG2 > PdAl-I > PdAl-SG1. Esto pone de manifiesto que la CCM sobre los catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ obtenidos, es sensible a la estructura de los cristalitos de PdO que viene determinada por el método de preparación utilizado en la obtención de los

catalizadores, lo cual está en concordancia con los estudios realizados por distintos autores [3,5,9,12,19,23,24,31,34,67-70].

Catalizadores Pd/TiO₂

Dentro de los catalizadores soportados o incluidos en TiO₂, el sólido PdTi-SG2 es el que presenta menor actividad. Este resultado podría estar relacionado con la sinterización que presenta el sólido, que sería responsable, no sólo de la baja superficie específica detectada, sino también de que la dispersión del PdO amorfo sea tan baja; así, el PdO amorfo se encontraría en un alto porcentaje dentro de la matriz del TiO₂, como indican las relaciones atómicas Pd/Ti, calculadas a partir de los XPS, con respecto a los otros catalizadores.

A pesar que el PdTi-SG1 tiene una menor cantidad de Pd expuesto sobre la superficie (**Tabla V.9**), presenta una actividad similar al PdTi-I hasta 415 °C y superior a partir de esta temperatura. Este hecho podría ser atribuido a la rutilización del soporte en esta muestra después del test. Estos resultados ponen de manifiesto que la reacción de CCM en los catalizadores Pd/TiO₂ es poco sensible a la estructura de los cristalitos de PdO hasta la temperatura de 415 °C. Por encima de esta temperatura, la naturaleza de la fase PdO parece tener influencia en esta reacción, así, la muestra PdTi-SG1, en la cual el PdO está amorfo, se hace más activa que el PdTi-I, que contiene PdO con tamaño de cristalito de 20 nm.

V.5.3. Conclusiones

En los sólidos Pd/ γ -Al₂O₃, el catalizador preparado por sol-gel en dos etapas, PdAl-SG2, es el más activo en la CCM; se observa que la actividad catalítica aumenta al hacerlo la dispersión o disminuir el tamaño de cristalito del Pd. Se trata, pues, de una reacción sensible a la estructura de los cristalitos de PdO.

⁶⁸ J.G. Mc Carty; *Catal. Today* 26 (1995) 283

⁶⁹ E. Kanazaki, S. Tanaka, K.I. Murai, T. Moriga, J. Motonaka, M. Katoh, I. Nakabayashi; *Anal. Sci.* 20 (2004) 1069

⁷⁰ T.R. Baldwin, R. Burch; *Appl. Catal.* 66 (1990) 359

En el caso de los sólidos Pd/TiO₂, a bajas temperaturas, parece que no influye el método de preparación ya que la actividad catalítica en la CCM es similar para los sólidos PdTi-I y PdTi-SG1 hasta 415 °C. Sin embargo, por encima de esta temperatura la reacción se vuelve sensible a la estructura de la fase activa, siendo el catalizador PdTi-SG1 el más activo, en el cual el PdO está amorfo.

V.6. INFLUENCIA QUE EJERCE EL INJERTO DE Zr A LOS SOPORTES γ -Al₂O₃ Y TiO₂, CATALIZADORES Pd/ZrO_x-MO_x (M=Ti, Al) EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA CCM, E INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE CO₂ EN LA ALIMENTACIÓN

Mediante un estudio comparativo de las propiedades físico-químicas y catalíticas entre los sólidos Pd/MO_x y Pd/ZrO_x-MO_x (M= Al, Ti) preparados por impregnación, se analizará la influencia que ejerce la modificación de los soportes γ -Al₂O₃ o TiO₂, por la inclusión de Zr mediante el método de grafting, en la actividad catalítica de la CCM. Además, en estos mismos sólidos se ha estudiado la influencia que ejerce la adición de CO₂, como dopante en la alimentación, en su comportamiento catalítico en la CCM.

V.6.1. Resultados

V.6.1.1. Caracterización físico-química

V.6.1.1.1. Sólidos PdAl-I y PdZrAl-I

El difractograma del soporte ZrAl₂O₃ (no mostrado) presenta solamente los picos de difracción más intensos de la γ -Al₂O₃, lo cual pone de manifiesto que sólo existen especies superficiales de Zr dispersas sobre la γ -Al₂O₃. Las partículas de γ -Al₂O₃, presentes en el soporte, conservan su tamaño (12 nm) después de la impregnación con Pd, **Tabla V.10**. En el difractograma del sólido PdAl-I antes del test catalítico, **Fig.V.15.A**, como ya se indicó anteriormente, se observa una banda ancha en la zona de $2\theta = 34^\circ$, lo que sugiere que el PdO se encuentra principalmente en estado amorfo. Por el contrario, en el sólido

PdZrAl-I, el PdO está en forma cristalina, ya que se observa la línea de difracción a $2\theta = 34^\circ$ correspondiente a los planos de difracción (101).

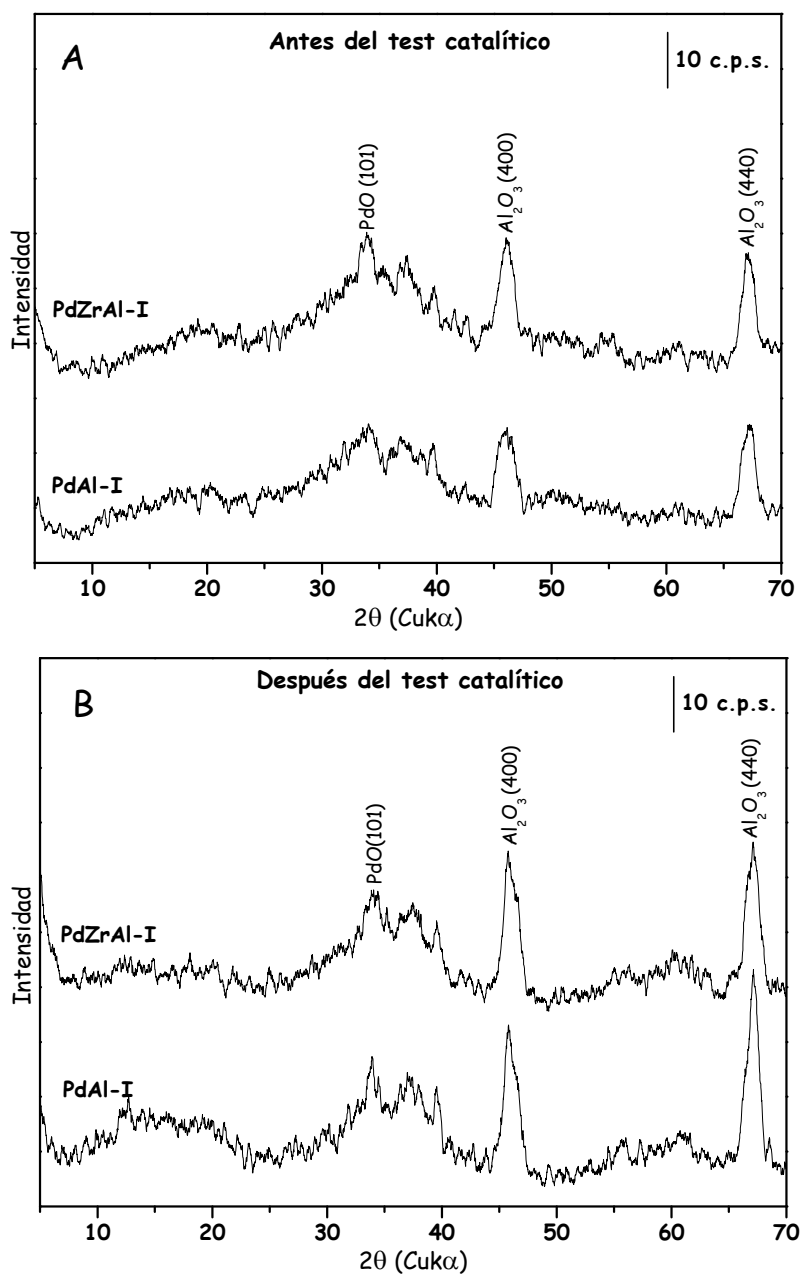


Fig. 15. Difractogramas de PXRD de los sólidos PdAl-I y PdZrAl-I: (A) antes y (B) después del test catalítico

Después del test catalítico, **Fig.V.15.B**, sólo se observa un aumento del tamaño promedio de cristalito (D) de PdO en el sólido PdAl-I, **Tabla V.10**, sin embargo, en el sólido PdZrAl-I éste permanece constante, lo que indica que la dispersión de la fase activa no experimenta variaciones.

Tabla V.10. Tamaño de cristalito promedio (D) de la γ -Al₂O₃ y del PdO en los catalizadores PdAl-I y PdZrAl-I

Catalizadores	D γ -Al ₂ O ₃ (nm)	D PdO (nm)
PdAl-I ^a	12	-
PdAl-I ^d	18	15
PdZrAl-I ^a	12	12
PdZrAl-I ^d	12	12

^a antes y ^d después del test catalítico

La incorporación del Zr a la γ -Al₂O₃ no modifica la superficie específica, manteniéndose esta en 64 m²·g⁻¹. Sin embargo, disminuye en un 11% tras la impregnación con paladio (57 m²·g⁻¹), y permanece constante tras el test catalítico.

Los resultados XPS de los sólidos PdAl-I y PdZrAl-I antes del test catalítico, **Tabla V.11**, indican que la relación atómica Pd/Al es un 25% mayor en el sólido PdZrAl-I, lo que puede deberse a que el Zr, posiblemente, se encontrará recubriendo la superficie de la γ -Al₂O₃. Lo que indica que hay una dispersión mayor del Pd sobre el soporte ZrAl₂O₃ que sobre la γ -Al₂O₃. Después del test catalítico, la relación atómica Pd/Al disminuye para ambos catalizadores. Si se tienen en cuenta los resultados obtenidos a partir de PXRD, en los que se detectó una mayor dispersión del PdO sobre el soporte ZrAl₂O₃ que sobre la γ -Al₂O₃, después del test, se podría decir que el Zr favorece la dispersión del Pd en la superficie del soporte. Por otra parte, la relación atómica Al/Zr no varía en el catalizador PdZrAl-I, respecto al soporte ZrAl₂O₃, tanto antes como después del test catalítico, lo que podría indicar que el Pd recubre por igual a los átomos de Al y de Zr, en ambos casos. El contenido de C total permanece constante para ambos sólidos después del test catalítico, **Tabla V.11**, lo que indica que no hay depósito de C sobre estos catalizadores durante la reacción. Además, el contenido total de C es superior para el sólido PdZrAl-I, lo que se podría atribuir al método de preparación de esta muestra

(se utiliza n-propóxido de Zr para el "grafting" de la γ - Al_2O_3). El Pd muestra la misma energía de enlace en ambos catalizadores, correspondiente a la del Pd^{2+} en el PdO (E.E. $\text{Pd}_{3d_{5/2}} = 336.2$ eV) y ésta se mantiene constante tras la reacción de combustión. No se detectaron diferencias significativas en los resultados XPS después del test en presencia de CO_2 en la alimentación.

Tabla V.11. Resultados XPS de los catalizadores PdAl-I y PdZrAl-I; () después del test y [] relación Al/Zr para el soporte ZrAl_2O_3

Catalizadores	Pd/Al·10 ⁴	Al/Zr	%C total
PdAl-I	90 (70)	-	14.1
PdZrAl -I	120 (98)	15 [14]	28.2

V.6.1.1.2. Sólidos PdTi-I y PdZrTi-I

El difractograma del soporte ZrTiO_2 (no mostrado) sólo presenta los picos de difracción de la anatasa y el rutilo, no detectándose cristalitas de ZrO_2 . Los difractogramas de rayos X de los sólidos PdTi-I y PdZrTi-I antes del test catalítico se representan en la **Fig.V.16.A**. En el difractograma del sólido PdTi-I se detecta PdO en forma cristalina, mientras que, en el PdZrTi-I la fase PdO está amorfa. Además, en ambos catalizadores se observan las fases anatasa y rutilo del TiO_2 , pero el contenido en rutilo para el sólido PdTi-I es aproximadamente el doble que para el PdZrAl-I. Tras realizar el test catalítico, **Fig.V.16.B**, no se observan cambios para ninguna de las muestras. Además, hay un incremento de la proporción de rutilo en el sólido PdTi-I, sin embargo, prácticamente permanece constante en el sólido PdZrTi-I.

El tamaño promedio de cristalito (D) indica la existencia de partículas nanométricas de PdO únicamente en el sólido PdTi-I, tanto antes como después del test catalítico, **Tabla V.12**. Además, en este mismo sólido, se observa un aumento del tamaño promedio de cristalito del rutilo únicamente tras realizar el test catalítico. Sin embargo, en el sólido PdZrTi-I, tanto la anatasa como el rutilo, permanecen constantes tras el test.

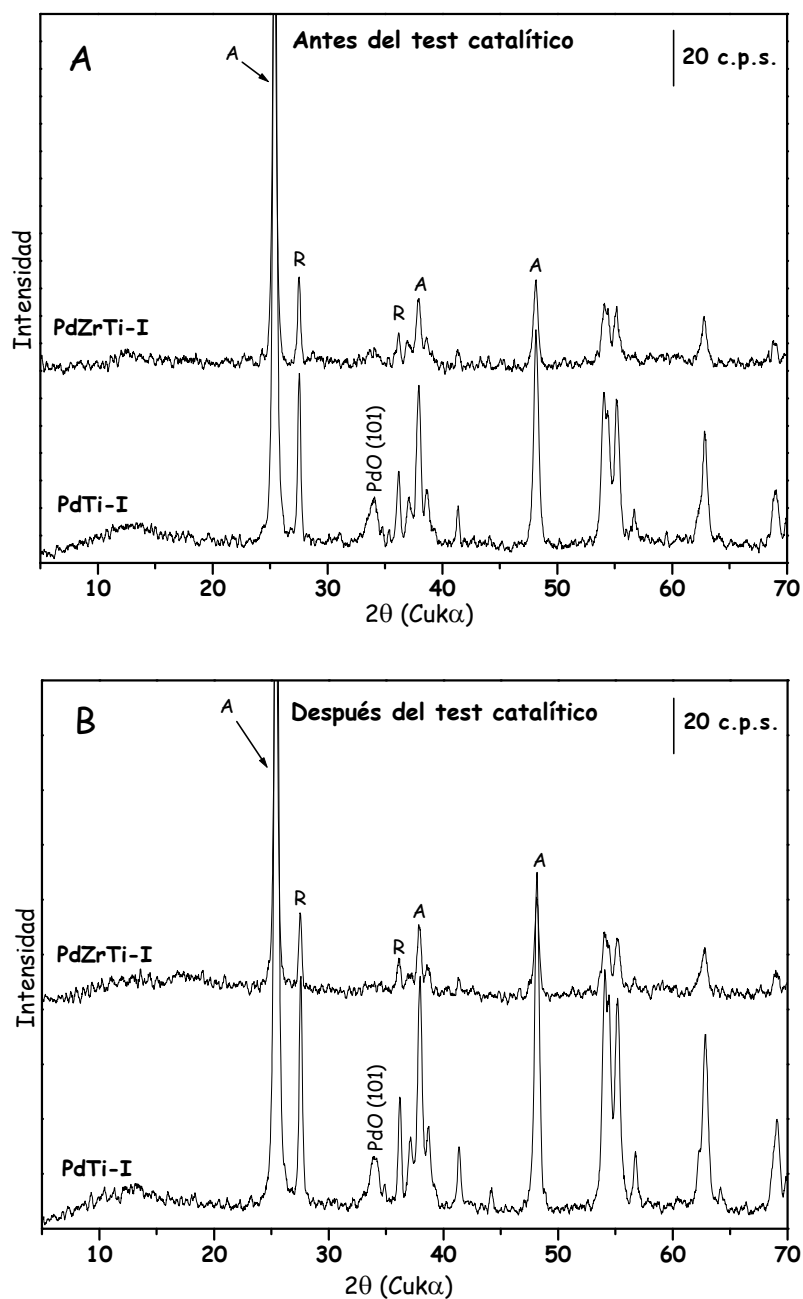


Fig. 16. Difractogramas de rayos X de los sólidos PdTi-I y PdZrTi-I: (A) antes y (B) después del test catalítico. Anatasa (A) y rutilo (R)

Tabla V.12. Tamaño de cristalito promedio (*D*) de la anatasa, del rutilo y del PdO en los catalizadores PdTi-I y PdZrTi-I

Catalizadores	D anatasa (nm)	D rutilo (nm)	D PdO (nm)
PdTi-I ^a	40	58	20
PdTi-I ^d	40	63	20
PdZrTi-I ^a	39	55	-
PdZrTi-I ^d	39	55	-

^a antes y ^d después del test catalítico

La superficie específica BET del soporte modificado con Zr no varía con respecto a la del soporte TiO₂-P25 (48 m²·g⁻¹) y se mantiene constante tras impregnar con Pd, al contrario que en la muestra PdTi-I, que desciende ligeramente (42 m²·g⁻¹). Las superficies específicas en ambos sólidos no varían tras realizar el test catalítico.

Los resultados XPS, **Tabla V.13**, indican que la relación Pd/Ti es inferior en el sólido PdZrTi-I que en el PdTi-I, lo que respondería a una menor dispersión del Pd sobre el soporte ZrTiO₂, que sobre el TiO₂. Por otra parte, la relación atómica Ti/Zr disminuye tras la impregnación con Pd, antes del test catalítico, lo cual sugiere que el Pd se deposita en mayor proporción sobre el Zr que sobre el Ti. La relación atómica Ti/Zr se mantiene constante tras realizar el test catalítico. El contenido total de C en ambos sólidos permanece invariable tras la reacción de CCM, indicando que no hay depósito de C sobre estos catalizadores durante la reacción. Este contenido es prácticamente el doble en el sólido PdZrTi-I, probablemente debido al método de preparación utilizado para la obtención de este sólido. Los resultados XPS muestran que el paladio está presente solamente como PdO en ambos sólidos (E.E. Pd_{3d_{5/2}}= 336.2 eV), y se mantiene como tal después del test catalítico, lo cual indica que los catalizadores no se reducen durante la reacción. El pico del espectro correspondiente al O_{1s} muestra dos componentes, la de mayor intensidad a 529.7 eV coincide con la posición del O_{1s} en el TiO₂ puro, y la de baja intensidad a 531.6 eV se corresponde con la energía de enlace del oxígeno unido al C (C=O). Tras el test en presencia de CO₂, en los sólidos PdTi-I y PdZrTi-I, se detecta una disminución del área del pico de C_{1s} localizado a

287.5 eV., de 14% y 9%, respectivamente. Esta energía de enlace corresponde a especies C=O y O-C-O.

Tabla V.13. Resultados de XPS de los catalizadores PdTi-I y PdZrTi-I. () Después del test y [] relación Ti/Zr en el soporte Zr-TiO₂

Catalizadores	Pd/Ti·10 ⁴	Ti/Zr	%C total
PdTi-I	360 (340)	-	22.3
PdZrTi-I	240 (220)	15 [18]	40.3

V.6.1.2. Actividad catalítica en la CCM

V.6.1.2.1. Catalizadores PdAl-I y PdZrAl-I

(i) En ausencia de CO₂

Los catalizadores PdAl-I y PdZrAl-I comienzan a convertir el metano, a igual temperatura, a partir de 250 °C. La actividad catalítica es similar en ambos hasta 350 °C, Fig.V.17, a temperaturas superiores el catalizador PdZrAl-I es más activo que el de PdAl-I.

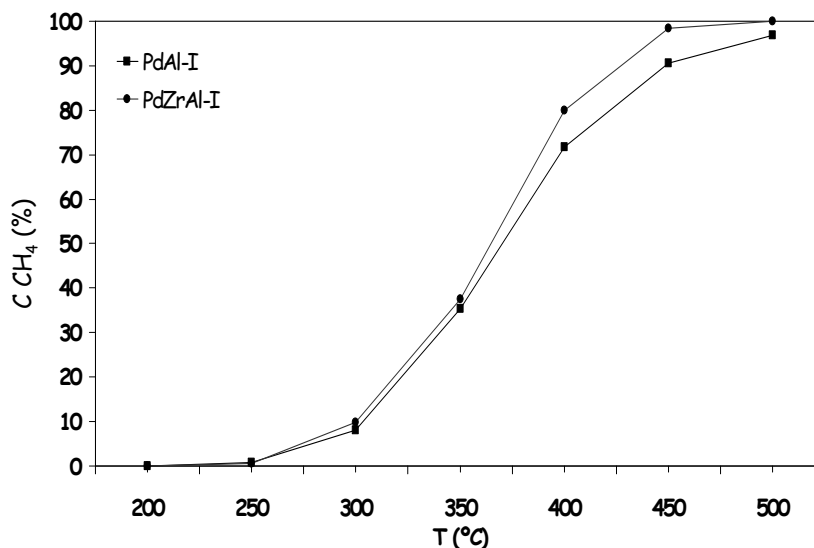


Fig. V.17. Actividad en la CCM de los catalizadores PdAl-I y PdZrAl-I

(ii) En presencia de CO₂

La adición de CO₂ en la alimentación produce una disminución en la actividad catalítica en el catalizador PdAl-I, en todo el intervalo de

temperaturas, **Fig.V.18.A**, ($T_{70}= 395\text{ °C}$ y 425 °C , sin y con CO_2 en la alimentación, respectivamente). Por el contrario, la actividad del catalizador PdZrAl-I no se ve modificada, **Fig.V.18.B**.

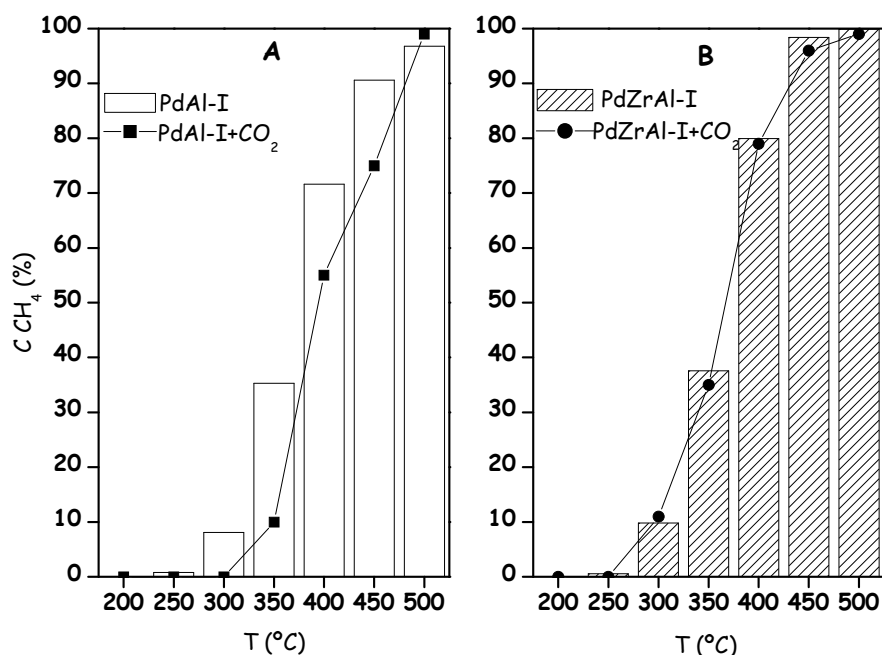


Fig. V.18. Actividad en la CCM de los catalizadores PdAl-I (A) y PdZrAl-I (B), en ausencia y presencia de CO_2

V.6.1.2.2. Catalizadores PdTi-I y PdZrTi-I

(i) En ausencia de CO_2

Los catalizadores PdTi-I y PdZrTi-I convierten el metano a partir de 200 °C , **Fig.V.19**. Estos catalizadores son más activos que los catalizadores PdAl-I y PdZrAl-I hasta 300 °C . La conversión para el catalizador PdZrTi-I es mayor, respecto a la del PdTi-I, hasta 450 °C ($T_{30}= 308\text{ °C}$ y 325 °C y $T_{50}= 352\text{ °C}$ y 382 °C , para los catalizadores PdZrTi-I y PdTi-I, respectivamente). A 500 °C , ambos catalizadores tienen la misma actividad catalítica.

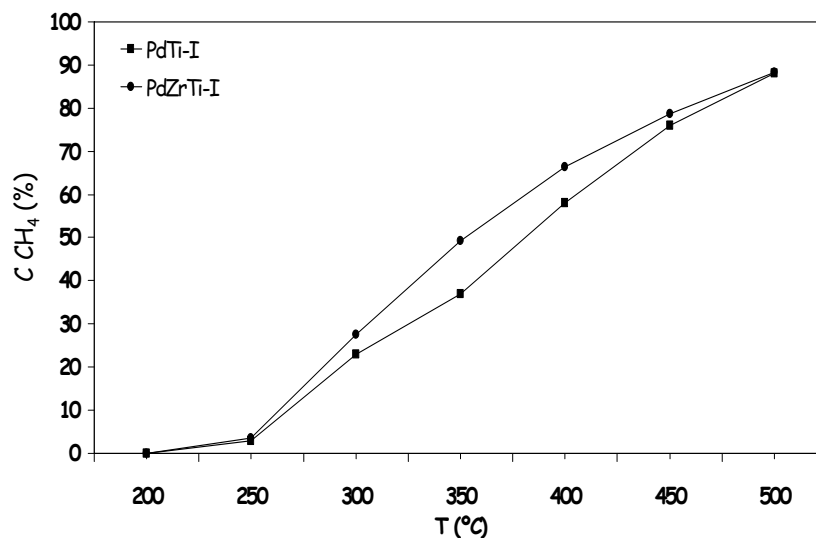


Fig. V.19. Actividad en la CCM de los catalizadores PdTi-I y PdZrTi-I
(ii) En presencia de CO₂

La presencia de CO₂ en la alimentación aumenta significativamente la conversión de metano en el catalizador PdTi-I en todo el intervalo de temperaturas, Fig.V.20.A. Sin embargo, en el sólido PdZrTi-I ésta sólo se ve afectada a temperaturas superiores a 350 °C, a partir de las cuáles experimenta un claro aumento, Fig.V.20.B.

V.6.2. Discusión

Influencia de la adición de Zr a los soportes en la actividad catalítica de la CCM

Catalizadores PdAl-I y PdZrAl-I

La mayor actividad en la CCM a temperaturas superiores a 350 °C detectada para el catalizador PdZrAl-I, respecto al catalizador PdAl-I, se podría atribuir a que el Zr protege al PdO de un aumento de la sinterización durante el test. Para el sólido PdZrAl-I, la fase PdO se mantiene pobremente cristalina durante el test, mientras que, para el catalizador PdAl-I se detecta, la formación de cristalitos de PdO sobre la superficie del soporte durante la

reacción, con la consecuente disminución de la dispersión. Con estos resultados se pone de manifiesto que la actividad de los catalizadores de Pd es sensible al tamaño de los cristalitas de PdO [3,5,9,12,19,23,24,31,34,67-70].

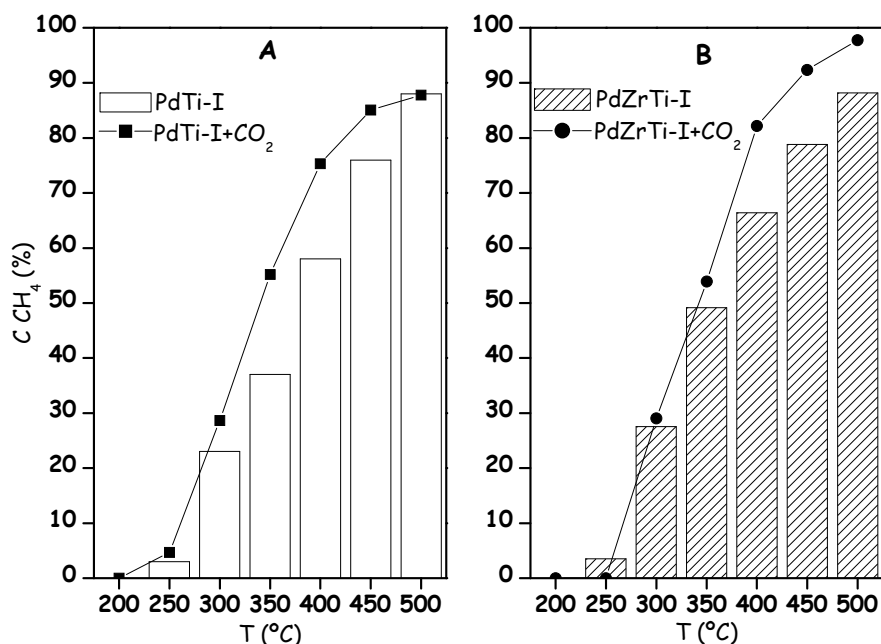


Fig. V.20. Actividad en la CCM de los catalizadores PdTi-I (A) y PdZrTi-I (B), en ausencia y presencia de CO₂

El tamaño de estos cristalitas se puede alterar modificando las propiedades del soporte γ -Al₂O₃ mediante "grafting" con ZrO_x. El depósito de Zr modifica probablemente la interacción del paladio con el soporte permitiendo una mejor dispersión.

Catalizadores PdTi-I y PdZrTi-I

El sólido PdZrTi-I presenta una actividad mayor que el PdTi-I en todo el intervalo de temperatura, excepto a 500 °C, temperatura para la cual la conversión es la misma en ambos sólidos. En el sólido PdZrTi-I, el PdO es amorfo, mientras que, en el PdTi-I es cristalino, manteniendo el mismo estado estructural después del test catalítico, como se puede observar en el PXRd de estas muestras.

Asimismo, se detecta una mayor dispersión del paladio sobre el soporte ZrTiO₂ que sobre el TiO₂, y el paladio parece estar depositado preferentemente sobre el Zr.

La mayor actividad detectada para el catalizador PdZrTi-I, con respecto al PdTi-I, se puede atribuir al cambio de la estructura del PdO, producida por la modificación del soporte TiO₂ con Zr.

Efecto que ejerce la adición de CO₂ en la alimentación en la actividad catalítica en la CCM

Catalizadores PdAl-I y PdZrAl-I

Se ha demostrado que el injerto de Zr en la γ -Al₂O₃ favorece la dispersión del Pd sobre el soporte ZrAl₂O₃. La conversión del metano sobre el catalizador PdZrAl-I se mantiene en presencia de CO₂, mientras que, decrece significativamente para el catalizador PdAl-I. Por lo tanto, parece que, la presencia de Zr también impide la desactivación del catalizador PdZrAl-I en presencia de CO₂.

Estos datos confirman los resultados previos ^[60,61], sobre el papel que desempeña el CO₂ en la CCM. Una posible explicación del efecto de protección que ejerce el CO₂ en el catalizador que evita la desactivación o la activación del mismo, se basaría en que la disociación del CO₂ sobre la superficie del sólido, daría lugar a especies de oxígeno activo, las cuáles podrían ayudar a oxidar directamente al CH₄ o a incrementar el estado de oxidación del Pd (de Pd a PdO). La migración de estas especies de oxígeno activo mantendría el paladio como Pd²⁺, imprescindible para el proceso de CCM ^[71].

Los resultados de XPS del catalizador PdAl-I indican que no hay formación y/o depósito de carbonatos y/o carbono. Sin embargo, la formación de carbonatos se ha observado sobre catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ mediante la caracterización *in situ* con la técnica DRIFTS en presencia de CO₂ ^[64], por lo tanto, la posible formación de carbonatos en el catalizador PdAl-I no puede ser excluida.

⁷¹ A. Primavera, A. Trovarelli, C. De Leitenberg, G. Dolcetti, J. Llorca; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 87

La formación de formiatos y carbonatos durante la reacción ^[19,72] depende de la temperatura de reacción; éstos se forman a bajas temperaturas y desaparecen progresivamente a medida que se forma CO_2 y se consume el metano (proceso reversible). Es decir, la formación de las especies superficiales, formiatos y carbonatos, y su actividad relativa (formiatos/carbonatos) se pueden considerar como una consecuencia del proceso de reacción, pero éstas no participan en el proceso de CCM. No se puede explicar el efecto de la disminución de la conversión de CH_4 , en presencia de CO_2 , sobre el catalizador PdAl-I, mediante la formación de esas especies.

Catalizadores PdTi-I y PdZrTi-I

Los catalizadores PdTi-I y PdZrTi-I se activan en presencia de CO_2 , siendo esta activación mayor para el PdZrTi-I a partir de 360°C .

Los resultados de XPS mostraron una disminución en el contenido de las especies C-O en ambos catalizadores (PdTi-I y PdZrTi-I) tras la reacción en presencia de CO_2 , siendo esta disminución del 14% y del 9%, respectivamente. La conversión a 350°C es aproximadamente del 55% para ambos catalizadores en presencia de CO_2 . A esta temperatura, y en presencia de O_2 y CO_2 , las especies superficiales C-O tenderían a desaparecer y, probablemente, esta desaparición es más rápida en el catalizador PdZrTi-I. Por lo tanto, la mejor actividad que presenta el catalizador PdZrTi-I, respecto al PdTi-I, en presencia de CO_2 a partir de 350°C se debería atribuir a las diferentes propiedades superficiales de ambos soportes, TiO_2 puro y modificado por injerto con Zr, ZrTiO_2 .

V.6.3. Conclusiones

En los soportes Al_2O_3 y TiO_2 en los que se realizó la inclusión de Zr mediante el método de grafting, ZrMO_x ($M = \text{Al}, \text{Ti}$), no se detecta la formación de cristalitos ZrO_x , lo cual indica que el Zr está altamente disperso.

La mayor actividad mostrada por los catalizadores PdZrAl-I y PdZrTi-I en la CCM, pone de manifiesto que la modificación de la superficie del soporte

⁷² M. Machida, K. Eguchi, H. Arai; *J.Catal.*, 103 (1987) 385

Al₂O₃ y TiO₂ mediante el injerto de Zr, produce una mayor dispersión del Pd sobre los soportes ZrMO_x. Por otra parte, el Zr estabiliza térmicamente las partículas de paladio, evitando o frenando su sinterización, permitiendo la obtención de catalizadores más activos a temperaturas elevadas que el comúnmente utilizado Pd/Al₂O₃.

La adición de CO₂ en la alimentación puede desempeñar un papel importante en la CCM, aumentando, manteniendo o inhibiendo la conversión de metano. Este efecto depende del soporte utilizado para el depósito de Pd. Así, en el caso de los catalizadores que contienen Ti, la adición de CO₂ produce un aumento de la conversión. Por otro lado, la presencia de este gas inhibe la actividad del catalizador Pd/γ-Al₂O₃ preparado por impregnación, que hasta la fecha, como se ha dicho anteriormente, ha sido el más empleado, lo cual sugiere que sería necesario eliminarlo (trampas de CO₂) durante la reacción para evitar este fenómeno. Por otra parte, este efecto no deseado, podría evitarse empleando catalizadores de Pd soportados sobre soportes modificados ZrO_x-Al₂O₃.



Capítulo VI

“Conclusiones generales”

Las conclusiones específicas obtenidas en los distintos sistemas estudiados han sido recogidas al final de cada uno de los Capítulos de esta Memoria, por ello, en este Apartado se incluyen únicamente las conclusiones generales más relevantes.

El estudio de la influencia de propiedades tales como reducibilidad del Mo^{6+} , propiedades texturales, contenido de Mo, especies superficiales de Mo y propiedades ácido-base en la DOP sobre catalizadores $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$, preparados por impregnación y sol-gel, pone de manifiesto que los factores que más afectan a la actividad de estos catalizadores son las propiedades ácido-base y la densidad de centros de Mo superficiales. Así, la fuerte acidez de los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ es la responsable de la baja selectividad a propeno detectada en todos los sólidos, ya que es la que controla la desorción del mismo. Por otra parte, el aumento de la densidad de centros de Mo superficiales, al aumentar el contenido en peso de MoO_3 , de 18 a 31%, produce una activación de los mismos a menor temperatura.

Cuando se utilizan como catalizadores los sólidos $\text{MoO}_x/\text{TiO}_2$ en la DOP, el propeno formado sufre un proceso de oxidación consecutiva, principalmente a CO, lo que da lugar a selectividades muy bajas, aunque mayores que las registradas para los sistemas $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este proceso está menos favorecido en los catalizadores con menor contenido de MoO_3 (7MT-I y 7MT-SG) por presentar menor acidez superficial, de ahí, que estos últimos sean los más selectivos a la formación de propeno.

Un control más exhaustivo de las propiedades ácido-base y del contenido de Mo superficial se podría utilizar como punto de partida en próximos estudios para modificar la selectividad de estos catalizadores en la DOP.

Por otra parte, se ha comprobado que la estructura de la fase Bi-Mo-O es un factor determinante de su actividad catalítica en la OS del propeno a acroleína y ésta se puede modificar por la presencia del TiO_2 , utilizando diferentes métodos de preparación (coprecipitación, impregnación o sol-gel) o variando el tiempo de calcinación y/o el contenido de fase activa.

Un control apropiado de estos factores nos ha permitido obtener catalizadores Bi-Mo-Ti-O con mayor actividad catalítica que el catalizador $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ másico ($\alpha\text{-BM}$). El aumento de la actividad observada en estos sólidos parece que está relacionada con el tamaño de cristalito promedio de la fase activa $\alpha\text{-BM}$, así, la mayor actividad la presentan los catalizadores preparadas por coprecipitación e impregnación, que contienen un tamaño de cristalito promedio de 23 nm. Sin embargo, esta actividad es mucho menor en el sólido preparado por sol-gel, 25BMT-SG2, en el que los cristalitos de $\alpha\text{-BM}$ son bastante más pequeños. Este mismo catalizador, sin embargo, incrementa su actividad, de forma considerable, cuando se calcina durante más tiempo, 20 h (muestra 25BMT-SG2c), debido, probablemente, a la formación de pequeños agregados Bi-Mo-O en la superficie del TiO_2 .

De forma general podemos decir que los cristalitos de $\alpha\text{-BM}$ no deben ser ni demasiado grandes ni demasiado pequeños, sino que deben tener un tamaño óptimo, cercano a 23 nm, para presentar una mayor actividad catalítica en la OS de propeno a acroleína.

En cuanto a los resultados obtenidos en la CCM sobre catalizadores Pd/ MO_x (M= Al, Ti) éstos indican que el pretratamiento de reducción utilizado en la preparación de los catalizadores aumenta la actividad catalítica a bajas temperaturas, y que la naturaleza del soporte utilizado y el método de preparación, impregnación o sol-gel, también influyen en la actividad, ya que de ellos depende que se obtenga una fase activa, PdO, más o menos dispersa. Para los catalizadores Pd/ Al_2O_3 , el catalizador más activo es el preparado por el método sol-gel en dos etapas, PdAl-SG2, en el que la fase activa está más

dispersa, mientras que, para los catalizadores Pd/TiO₂ el método de preparación no parece tener influencia hasta 415 °C, sin embargo, por encima de esta temperatura, el catalizador preparado por el método sol-gel en una etapa, PdTi-SG1, en el que el PdO está amorfo, es el más activo.

La modificación de la superficie de estos catalizadores mediante el injerto de Zr en la γ -Al₂O₃ y el TiO₂ (soportes ZrAl₂O₃ y ZrTiO₂) favorece la dispersión del PdO y, a la vez, origina una mayor actividad catalítica de estos catalizadores, respecto a los Pd/MO_x (M= Al, Ti).

En todos los sistemas de Pd aquí sintetizados, con y sin Zr, se ha comprobado, mediante XPS, que el paladio se encuentra en forma oxidada (PdO).

La atmósfera de reacción desempeña también un papel importante en la actividad catalítica de estos sistemas, así, la presencia de CO₂, producto de la oxidación total, en la fuente de alimentación influye en la actividad de forma diferente, inhibiendo, manteniendo o aumentando la conversión de metano, en función del soporte utilizado. De esta forma, se ha observado que la presencia de CO₂ en los catalizadores que contienen Al disminuye la actividad, catalizador PdAl-I, mientras que, se mantiene en el catalizador PdZrAl-I, y aumenta en los catalizadores que contienen Ti.



