

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA



**OXIDACIÓN SELECTIVA DE HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS, EN FASE GASEOSA,
CATALIZADA POR FOSFATOS MIXTOS
VANADILO-ALUMINIO**

TESIS DOCTORAL

MARÍA TERESA SILES SORRIBAS

CÓRDOBA, JULIO de 2014

TITULO: *OXIDACION SELECTIVA DE HIDROCARBUROS AROMATICOS, EN FASE GASEOSA, CATALIZADA POR FOSFATOS MIXTOS DE VANADILLO-ALUMINIO.*

AUTOR: *María Teresa Siles Sorribas*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2014
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



**“OXIDACIÓN SELECTIVA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS,
EN FASE GASEOSA, CATALIZADA POR FOSFATOS MIXTOS DE
VANADILO-ALUMINIO”**

LOS DIRECTORES:

Fdo.: Dra. Dña. Felipa M^a Bautista Rubio,
Catedrática del Departamento de Química
Orgánica de la Universidad de Córdoba.

Fdo.: Dr. D. Diego Luna Martínez,
Catedrático del Departamento de Química
Orgánica de la Universidad de Córdoba.

Fdo.: Dr. D. José M^a Marinas Rubio,
Catedrático del Departamento de Química
Orgánica de la Universidad de Córdoba.

Trabajo presentado para optar al Grado de Doctor en Química.

Córdoba, 11 de julio de 2014

Fdo.: D. María Teresa Siles Sorribas



D. ANTONIO ÁNGEL ROMERO REYES, PROFESOR TITULAR Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

INFORMA:

Que el presente Trabajo de Investigación titulado “OXIDACIÓN SELECTIVA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS, EN FASE GASEOSA, CATALIZADA POR FOSFATOS MIXTOS VANADILO-ALUMINIO” realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los Profesores Dres. Felipa M^a Bautista Rubio, Diego Luna Martínez y José M^a Marinas Rubio reúne las condiciones exigidas para aspirar al Grado de Doctor en Química.

Y para que conste, y surta los efectos oportunos firma el presente documento en Córdoba, a 11 de julio de 2014.

Fdo.: Dr. D. Antonio Ángel Romero Reyes



TÍTULO DE LA TESIS: OXIDACIÓN SELECTIVA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS, EN FASE GASEOSA, CATALIZADA POR FOSFATOS MIXTOS DE VANADILO-ALUMINIO

DOCTORANDO/A: MARÍA TERESA SILES SORRIBAS

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

La Tesis Doctoral que la doctoranda Dña. M^a Teresa Siles Sorribas presenta es la culminación del trabajo de investigación, que comenzó en el año 1996 y finalizó, prácticamente, en el año 2000 de forma muy satisfactoria. No obstante, circunstancias personales y laborales le obligaron a posponer la finalización de la misma hasta ahora, si bien en todo este tiempo ha mantenido el vínculo con el laboratorio y los directores.

Supone un nuevo avance en el campo de la Catálisis Heterogénea aplicada a los procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos aromáticos (benceno, metilbenceno y dimetilbenceno) de gran interés tanto desde el punto de vista industrial como de la Química Fina. En ella se han sintetizado nuevos sistemas catalíticos a base de vanadio, fósforo y aluminio por un método sol-gel sencillo y barato. Los sólidos sintetizados han sido perfectamente caracterizados: estructura y propiedades ácido-base y redox y aplicados, con éxito, en la obtención de los productos selectivos, anhídrido maleico; benzaldehído y anhídrido ftálico. Destaca los resultados obtenidos en la obtención de benzaldehído, de especial interés dado que no existe aún un catalizador idóneo que permita obtenerlo a nivel industrial a partir de tolueno, en fase gaseosa, sustituyendo los procesos actuales, que tienen un elevado impacto medioambiental. De hecho, los resultados conseguidos son comparables e incluso mejores que los aparecidos hasta ahora en la bibliografía.

El trabajo que la doctoranda ha desarrollado le ha permitido adquirir destreza en el manejo de una gran variedad de técnicas de análisis (Espectroscopias Infrarroja y UV-Vis; Difracción de rayos-X, termorreducción programada, Microscopia de Barrido, etc.) y de sistemas de reacción, que han tenido como consecuencia lograr una perfecta y total caracterización de los sólidos estudiados. De hecho, la doctoranda puso a punto el sistema de reacción empleado para llevar a cabo las reacciones de oxidación selectiva, en fase gaseosa. Además, en base a la exhaustiva revisión bibliográfica y a la participación, en su día, en numerosos Congresos específicos relacionados con la temática de la Tesis, los resultados han podido ser minuciosamente analizados e interpretados.

Una parte importante de los resultados experimentales derivados de las investigaciones que constituye la Tesis Doctoral han sido presentados y discutidos en artículos científicos en el campo de la Catálisis así como presentados en Congresos de relevancia, tanto nacional como internacional, tal como se detalla a continuación.

ARTÍCULOS

F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas y M.T. Siles, *Chem. Eng. J.*, 120 (2006) 3-9

F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A: Romero y M.T. Siles, *Catal. Today*, 78 (2003) 269-280

F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A: Romero y M.T. Siles, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 803-808

COMUNICACIONES A CONGRESOS INTERNACIONALES

F.M. Bautista, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas y M.T. Siles, “⁵¹V MAS-MNR characterization and catalytic behavior in the toluene selective oxidation of Aluminium-Vanadium-Phosphorus system”, 7th International Symposium on Group Five Compounds, Riccione (Italia), 2011.

F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas y M.T. Siles, “*Study of the catalytic behaviour and the deactivation of Vanadyl -aluminium binary phosphate in selective oxidation of o-xylene*”, EUROPACAT-VII, Sofia (Bulgaria), 2005.

F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A: Romero y M.T. Siles, “*Vanadyl-aluminium binary phosphate: Al/V ratio influence on their structure and catalytic behaviour in the 2-propanol conversion*”, 4th International Symposium on Group Five Compounds, Toledo (España), 2002.

F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.T. Siles, “*Vanadium-aluminium binary phosphate as catalyst in selective oxidation of o-xylene*”, EUROPACAT-III, Cracovia (Polonia), 1997.

COMUNICACIONES A CONGRESOS NACIONALES Y SEMINARIOS

F.M. Bautista, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, J.M. Marinas y M.T. Siles, “*Caracterización por RMN ⁵¹V, propiedades ácidas y comportamiento en la oxidación selectiva de tolueno de sistemas a base de fósforo-aluminio-vanadio*”, II Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos de la Universidad de Córdoba, Córdoba, 2011.

F.M. Bautista, M.T. Siles, J.M. Campelo, D. Luna, y J.M. Marinas, “*Comportamiento catalítico de fosfatos de vanadio-aluminio en la oxidación selectiva de tolueno, en fase gaseosa*”, SECAT'09, Ciudad Real, 2009.

F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas y M.T. Siles, “*Comportamiento catalítico y frente a la desactivación de fosfatos de vanadilo en la oxidación de o-xileno*”, SECAT'03, Torremolinos (Málaga), 2003.

F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A: Romero y M.T. Siles, “*Conversión de 2-propanol sobre sistemas a base de Fósforo, Vanadio y Aluminio*”, SECAT'01, Alicante, 2001.

F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A: Romero y M.T. Siles, “*Síntesis y caracterización de sistemas a base de Fósforo, Vanadio y Aluminio*”, SECAT'99, San Fernando (Cádiz), 1999.

F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.T. Siles, “*Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico, en la oxidación selectiva de o-xileno, de sistemas V/Ti-Sep*”, SECAT'97, Jaca (Huesca), 1997.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 9 de Julio de 2014

Firma del/de los director/es

Fdo.: Felipa M^a Bautista Rubio

Fdo.: Diego Luna Martínez

Fdo.: José M^a Marinas Rubio

Las investigaciones realizadas en la presente Memoria, que forman parte de las líneas de Investigación del Grupo FQM-162 del Plan Andaluz de Investigación, inicialmente se englobaron en el Proyecto de Investigación PB97-0446 de la D.G.E.S. del M.E.C.: “Ortofosfatos metálicos y otros sólidos con características ácido-básicas, como catalizadores, fotocatalizadores y soportes, aplicables a síntesis orgánica, química fina y descontaminación ambiental”, y se completaron dentro de los Proyectos CTQ 2010-18126 y ENE 2011-27017 concedidos por el Ministerio de Economía y Competitividad, y de los Proyectos de Excelencia P09-FQM-4781 y P11-TEP-7723 concedidos por la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía.

AGRADECIMIENTOS

Después de todos los años transcurridos desde que iniciara las investigaciones que componen la presente Memoria, ha habido tiempos de luz y largos periodos de oscuridad, un largo camino que me ha regalado a muchos amigos y compañeros que en mayor o menor medida han contribuido a que este proyecto por fin sea una realidad, desde aquí quiero expresarles a todos mi más sincero agradecimiento. Confío en no olvidarme de ninguno de ellos dado el largo tiempo transcurrido, si así fuese espero que no lo tengan en cuenta.

Quiero comenzar, como no puede ser de otra manera, por Feli, mi directora de Tesis, por su constante dedicación e interés, los ratos de duro trabajo compartido, los retos que continuamente me ha planteado y con los que he podido superarme personal e intelectualmente. Quiero también agradecer el apoyo y estímulo de los otros directores de mi Tesis, Diego y D. José María, que siempre confiaron en que completaría este proyecto.

Deseo también expresar mi agradecimiento al resto de profesores del Departamento de Química Orgánica, que no dudaron en prestarme toda la ayuda que necesité. No puedo olvidar a Juan Manuel, que ya no está entre nosotros, ni a Antonio Ángel, en el que siempre tuve un apoyo a la hora de solventar los numerosos problemas técnicos que se me fueron presentando.

Asimismo, deseo manifestar mi gratitud al personal de administración y servicios. A Mariano que hace tanto tiempo que nos dejó y Rafa del que siempre he tenido la colaboración que he necesitado.

No quiero olvidarme de los becarios y doctorandos con los que compartí los laboratorios de investigación, a todos ellos agradecer las risas y alegrías compartidas. Agradecer especialmente a aquellos que continuaron la línea de investigación que se iniciara con este proyecto, especialmente quiero agradecer a Jesús su apoyo a la hora de completar mis investigaciones, y a Fátima y Susana por su apoyo en la conclusión de esta Memoria.

También agradezco al Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba (SCAI) la realización de los análisis de Resonancia Magnética Nuclear, Microscopía Electrónica. Asimismo agradecer al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba, su colaboración en la obtención de los espectros de difracción de rayos-X. De igual forma, agradecer al Prof. Dres. D. Eduardo Martínez Tamayo del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universitat de València, la realización de los análisis de Espectroscopía Dispersiva de rayos-X.

Debo agradecer también a la Fundación Francisco Martínez Benavides de Posadas, a su Presidente, D. Enrique, al que Dios tenga en su Gloria, y su gerente, M^a José, que no dudaron en buscar la forma de ayudarme para poder completar mis estudios de doctorado.

Por último, y no menos importante, agradezco especialmente a mi familia y amigos el gran apoyo que me han brindado, en particular a mis padres, que siempre han buscado mi bien, a mi hermana que me ha apoyado en todos los acontecimientos de mi vida y a Manuel Ángel, por su amor y animo para que completara este trabajo, así como por compartir conmigo todos estos años. Finalmente quiero agradecer a todas las personas que hay en mi vida, aquellas que me quieren y apoyan, por que hacen que merezca la pena seguir luchando y las que no, porque “amar solo a quien te ama ¿qué mérito tiene? (Mt 5,46)”.

Gracias a todos de corazón.

*"La vida es un sueño.
Hazlo realidad"
(Madre Teresa)*

A mis padres Antonio y Teresa

A Manuel Ángel

ÍNDICE

ÍNDICE

Índice	I
Índice de Figuras	V
Índice de Tablas	XI

I.- INTRODUCCIÓN	1
I.1.- Óxidos de vanadio y fósforo	3
I.2.- Fosfato de aluminio	12

II.- OBJETIVOS. PLAN DE TRABAJO	15
II.1.- Objetivos	17
II.2.- Grado de innovación previsto	19
II.3.- Metodología y diseño experimental	19
II.4.- Plan de trabajo	21

III.- SÍNTESIS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES	23
III.1.- Síntesis y nomenclatura de los catalizadores	25
III.1.1.- Sistemas Fósforo-Vanadio-Aluminio	25
III.1.2.- Sistemas Fósforo-Vanadio	29
III.2.- Análisis Termogravimétrico	31
III.2.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	31
III.2.2.- Resultados y discusión	32
III.3.- Espectroscopia de emisión - plasma de inducción	34
III.3.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	34
III.3.2.- Resultados y discusión	35
III.4.- Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X	37
III.4.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	37
III.4.2.- Resultados y discusión	38

IV.- CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y ESTRUCTURAL	41
IV.1.- Caracterización Textural	44
IV.1.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	46
IV.1.2.- Resultados y discusión	47
a) Isotermas de adsorción-desorción	48
b) Propiedades texturales	51
IV.2.- Difracción de rayos-X	53
IV.2.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	53
IV.2.2.- Resultados y discusión	53
a) Sistemas a partir de cloruro de vanadilo	53
b) Sistemas a partir de vanadato amónico	56
c) Sistemas de referencia	57

IV.3.- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ángulo mágico	59
IV.3.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	59
IV.3.2.- Resultados y discusión	60
a) Espectros RMN de ^{51}V	60
b) Espectros RMN de ^{31}P	63
c) Espectros RMN de ^{27}Al	68
IV.4.- Espectroscopia UV-Visible	70
IV.4.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	70
IV.4.2.- Resultados y discusión	70
IV.5.- Microscopía electrónica de barrido	73
IV.5.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	73
IV.5.2.- Resultados y discusión	73

V.- CARACTERIZACIÓN ÁCIDO-BÁSICA Y REDOX	79
V.1.- Quimisorción de piridina	82
V.1.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	82
V.1.2.- Resultados y discusión	84
V.2.- Reacción modelo de conversión de 2-propanol	86
V.2.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	88
V.2.2.- Resultados y discusión	90
a) Influencia de las variables de reacción y tratamiento cinético	90
b) Energías de activación. Efecto de compensación	99
V.3.- Reducción a temperatura programada	101
V.3.1.- Dispositivo y condiciones experimentales	102
V.3.1.- Resultados y discusión	104
V.4.- Discusión de resultados	111

VI.- ACTIVIDAD CATALÍTICA	115
VI.1.- Introducción	117
VI.2.- Dispositivo Experimental	119
VI.2.1.- Descripción del sistema de reacción	120
a) Alimentación de los reactantes	120
b) Caja calefactada y reactor	122
c) Sistema de análisis	122
VI.2.2.- Análisis cromatográfico de productos	123
a) Análisis de productos por FID	123
b) Análisis de productos por TCD	123
VI.2.3.- Procedimiento experimental	128
VI.2.4.- Expresión de los resultados catalíticos	129
VI.2.5.- Control de difusión	130
VI.3.- Reacción de oxidación selectiva de benceno	132
VI.3.1.- Introducción	132
VI.3.2.- Resultados y discusión	136
a) Estudio de las variables de reacción	136
b) Comportamiento catalítico	140
c) Energías de activación	142
VI.4.- Reacción de oxidación selectiva de tolueno	143
VI.4.1.- Introducción	143
VI.4.2.- Resultados y discusión	150
a) Estudio de las variables de reacción	150
b) Comportamiento catalítico	155
c) Energías de activación	156
VI.5.- Reacción de oxidación de selectiva o-xileno	158
VI.5.1.- Introducción	158
VI.5.2.- Resultados y discusión	164

a) Estudio de las variables de reacción	164
b) Comportamiento catalítico	170
c) Energías de activación	171
VI.6.- Discusión de resultados	172
VI.7.- Estudio de la estabilidad de los catalizadores	179

VII.- CONCLUSIONES	187
--------------------------	-----

VIII.- BIBLIOGRAFÍA	193
---------------------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I

Figura I.1.- Estructuras cristalinas de los poliedros vanadio-fosforo	4
Figura I.2.- Representación de la proyección cristalina propuesta para el $(VO)_2P_2O_7$	5
Figura I.3.- Representación de las principales fases cristalinas propuesta para el sistema VPO	6
Figura I.4.- Estructura del fosfato de aluminio	12
Figura I.5.- Fases del fosfato de aluminio	13

Capítulo III

Figura III.1.- Esquema general de síntesis de los sistemas ternarios obtenidos a partir de tricloruro de vanadilo, como sal de vanadio	26
Figura III.2.- Esquema de síntesis para los sólidos ternarios obtenidos usando vanadato amónico, como sal de vanadio	28
Figura III.3.- Esquema de síntesis para los sistemas binarios vanadio-fosforo	30
Figura III.4.- Perfiles ATG de los sistemas sin calcinar	32
Figura III.5.- Comparación entre los valores obtenidos de Al, V, P másico (ICP) y superficial (EDX).....	40

Capítulo IV

Figura IV.1.- Tipos de isothermas según la clasificación BDDT	45
Figura IV.2.- Clasificación de los distintos ciclos de histéresis según de de Boer	46
Figura IV.3.- Isothermas de adsorción del sistema AlVPO.....	47
Figura IV.4.- Isotherma de adsorción del sistema AlVPO-I.....	48
Figura IV.5.- Isotherma de adsorción del sistema AlVPO-II	49
Figura IV.6.- Isotherma de adsorción del sistema AlVPO-III.....	50
Figura IV.7.- Isotherma de adsorción del sistema de referencia VPO	50
Figura IV.8.- Diagrama de difracción de rayos-X de los sistemas ternarios	55
Figura IV.9.- Diagrama de difracción de rayos-X del sistema de referencia VPO	58
Figura IV.10.- Espectros MAS-RMN de ^{51}V	62
Figura IV.11.- Espectros MAS-RMN de ^{31}P para los sistemas ternarios	65
Figura IV.12.- Espectros MAS-RMN de ^{31}P para el sistema de referencia	66
Figura IV.13.- Espectros MAS-RMN de ^{27}Al para los sistemas ternarios	69

Figura IV.14.- Espectros UV-Visible obtenidos para los sistemas ternarios.....	71
Figura IV.15.- Espectros UV-Visible obtenidos para el sistema de referencia	72
Figura IV.16.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema AlVPO	74
Figura IV.17.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema AlVPO-I	75
Figura IV.18.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema AlVPO-II	75
Figura IV.19.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema AlVPO-III	76
Figura IV.20.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema de referencia, VPO.	76

Capítulo V

Figura V.1. Esquema en el que se observa la saturación de la muestra con piridina conforme aumenta el número de pulsos	83
Figura V.2. Valores de densidad de centros ácidos obtenidos en función de la temperatura para los sistemas ternarios	85
Figura V.3.- Productos obtenidos en la descomposición del 2-propanol y centros responsables de la formación de cada uno de ellos	88
Figura V.4.- Microreactor empleado en la conversión del 2-propanol	89
Figura V.5.- Variación de la conversión en función del flujo total de gas portador para dos pesos de catalizador a diferentes temperaturas	91
Figura V.6.- Variación de la conversión de 2-propanol en función del peso de catalizar a diferentes temperaturas	92
Figura V.7.- Efecto de la concentración de 2-propanol sobre la conversión a diferentes temperaturas	92
Figura V.8.- Variación de la conversión y la selectividad en función de la temperatura de reacción.....	93
Figura V.9.- Valores de las constantes aparentes de velocidad de formación a propeno y propanona, a 230°C	98

Figura V.10.- Representación de $\ln A$ frente a E_a en la formación de propeno y propanona	100
Figura V.11.- Esquema del dispositivo experimental usado para llevar a cabo los perfiles “TPR”	103
Figura V.12.- Perfiles “TPR” de los sistemas ternarios	106
Figura V.13.- Perfiles “TPR” del sistema de referencia	107
Figura V.14.- Perfil “TPR” de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	109
Figura V.15.- Evolución de los valores de las constantes aparentes de velocidad de formación de propeno a 230°C y de piridina total adsorbida en función del tratamiento térmico y la composición de los sólidos	112
Figura V.16.- Evolución de los valores de las constantes aparentes de velocidad de formación de propanona a 230°C y la temperatura media del primer pico de reducción del perfil “TPR” en función del tratamiento térmico y la composición de los sólidos	113

Capítulo VI

Figura VI.1. Ciclo de oxidación-reducción en la oxidación selectiva catalítica de acuerdo al mecanismo de Mars-Van Krevelen	118
Figura VI.2.- Esquema del sistema de reacción y del análisis de reactantes y productos	121
Figura VI.3.- Cromatogramas típicos obtenidos en la reacción de benceno	125
Figura VI.4.- Cromatogramas típicos obtenidos en la reacción de tolueno	126
Figura VI.5.- Cromatogramas típicos obtenidos en la reacción de o-xileno	127
Figura VI.6.- Evolución de la conversión de tolueno en función del flujo total de gases	131
Figura VI.7.- Ruta de oxidación de benceno propuesta por <i>Dolgov</i>	133
Figura VI.8.- Intermedios formados por la adición de O_2 al anillo de benceno	133
Figura VI.9.- Mecanismo de oxidación de benceno propuesta por <i>Petts</i> y <i>Waugh</i>	134

Figura VI.10.- Vías de interacción entre las moléculas de oxígeno y benceno	135
Figura VI.11.- Pasos elementales en la oxidación de benceno a anhídrido maleico	136
Figura VI.12.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a productos de reacción en la oxidación selectiva de benceno, en función de la presión parcial de oxígeno.....	137
Figura VI.13.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a productos de reacción en la oxidación selectiva de benceno, en función de la temperatura de reacción.....	138
Esquema de reacción de benceno	140
Figura VI.14.- Esquema de la reacción del tolueno por la primera ruta propuesta por <i>Andersson</i>	144
Figura VI.15.- Segunda ruta de la reacción de oxidación del tolueno propuesta por <i>Andersson</i>	145
Figura VI.16.- Tercera ruta de la reacción de oxidación del tolueno propuesta por <i>Andersson</i>	145
Figura VI.17.- Mecanismo de transferencia de un átomo de hidrógeno propuesto por <i>Andersson</i>	146
Figura VI.18.- Mecanismo de oxidación del grupo metilo a benzaldehído y ácido benzoico con catalizadores de vanadio soportado propuesto por <i>van Hengstum</i> ...	148
Figura VI.19.- Interacción perpendicular y paralela del metilbenceno con la superficie del óxido de vanadio y antimonio propuesta por <i>Irigoyen y col.</i>	149
Figura VI.20.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a los productos de reacción en la oxidación selectiva de tolueno, en función de la presión parcial de oxígeno.....	150
Figura VI.21.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a los principales productos en la reacción de oxidación selectiva de tolueno, en función de la temperatura de reacción	151

Esquema de reacción de tolueno	154
Figura VI.22.- Esquema general propuesto para la oxidación selectiva de o-xileno sobre V_2O_5/TiO_2	159
Figura VI.23.- Esquema en el que se representan los diferentes entornos químicos de las especies catalíticas de vanadio, así como, su estado de oxidación en cada caso	160
Figura VI.24.- Mecanismo de formación de un enlace carbonílico, propuesto por <i>Bond</i> , que llevaría a la formación de o-tolualdehído	161
Figura VI.25.- Mecanismo propuesto para la formación de ácidos a partir de una especie carboxílica adsorbida, propuesto por <i>Bond</i>	162
Figura VI.26.- Mecanismo para la obtención de ftalida y anhídrido ftálico a partir de una especie carboxílica adsorbida, propuesto por <i>Bond</i>	162
Figura VI.27.- Esquema en el que se recogen a modo de resumen las distintas reacciones propuestas por <i>Bond</i> , que puede experimentar el o-xileno al interactuar con el catalizador	163
Figura VI.28.- Mecanismo propuesto para la oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico...	164
Figura VI.29.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a los principales productos de reacción en la oxidación selectiva de o-xileno, en función de la presión parcial de oxígeno	165
Figura VI.30.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a los principales productos en la reacción de oxidación selectiva de o-xileno, en función de la temperatura de reacción	166
Esquema de reacción de o-xileno	169
Figura VI.31.- Representación de la velocidad de reacción total de benceno, tolueno y o-xileno a una $T=350^\circ C$, en función del tratamiento térmico y la composición de los sólidos	173
Figura VI.32.- Representación de la velocidad de formación a los productos selectivos a una $T=350^\circ C$, en función del tratamiento térmico y la composición de los sólidos	174

Figura VI.33.- Efecto de compensación para la conversión de tolueno y o-xileno, así como, para la formación de sus productos selectivos	175
Figura VI.34.- Representación de los centros activos del catalizador propuestos.....	176
Figura VI.35.- Efecto de compensación para la conversión de benceno y para la formación de anhídrido maleico	177
Figura VI.36.- Evolución de la conversión de o-xileno y la selectividad para metilbenzaldehido + ácido metilbenzoico y anhídrido ftálico + ftalida con el tiempo de reacción, para los sistemas AIVPO-450, AIVPO-550 y VPO-450	181
Figura VI.37.- Evolución de la conversión de o-xileno y la selectividad para metilbenzaldehido + ácido metilbenzoico y anhídrido ftálico + ftalida con el tiempo de reacción, para los sistemas obtenidos a partir de vanadato amónico calcinados a 450°C	182
Figura VI.38.- Perfiles ATG-DTA-MS para el catalizador AIVPO-III-450.	184

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo III

Tabla III.1.- Pérdidas de peso registradas para los diferentes catalizadores	33
Tabla III.2.- Composición química real y valores de vanadio másico de los sólidos sintetizados	36
Tabla III.3.- Composición química superficial de los sólidos sintetizados	38
Tabla III.4.- Valores de la relación molar superficial y másica iones metálicos del sólido y valores de vanadio superficial (V_S)	39

Capítulo IV

Tabla IV.1.- Propiedades texturales de los catalizadores	51
Tabla IV.2.- Condiciones experimentales adoptadas en la realización de los espectros de RMN de ángulo mágico	59
Tabla IV.3.- Desplazamientos químicos isotrópicos de ^{51}V	61
Tabla IV.4.- Desplazamientos químicos de ^{31}P y ^{27}Al	67

Capítulo V

Tabla V.1. Valores de acidez superficial obtenidos por quimisorción de piridina y distribución de la fortaleza de los centros ácidos para los sistemas calcinados a 450°C	85
Tabla V.2.- Productos obtenidos en la reacción de 2-propanol y sus tiempos de retención	90
Tabla V.3.- valores de conversión, selectividad y constantes aparentes para la reacción de descomposición del 2-propanol	95
Tabla V.4.- valores de la energía de activación, E_a , y $\ln A$ en la descomposición de 2-propanol y la formación de propeno y propanona	99
Tabla V.5.- Temperatura máxima del perfil “TPR”, consumo de hidrógeno, relación molar H_2/V , estado de oxidación final estimado del vanadio y temperatura y consumo de hidrógeno de cada pico	107

Capítulo VI

Tabla VI.1.- Tiempo de retención de los productos obtenidos en la reacción de oxidación de benceno	125
Tabla VI.2.- Tiempo de retención de los productos obtenidos en la reacción de oxidación del tolueno	126

Tabla VI.3.- Tiempo de retención de los productos obtenidos en la reacción de oxidación de o-xileno	127
Tabla VI.4.- Valores de conversión y selectividad a los principales productos de reacción del benceno y de velocidad de reacción de benceno y formación de anhídrido maleico	139
Tabla VI.5.- Valores de energía de activación (E_a) y constante de <i>Arrhenius</i> ($\ln A$) en la reacción de oxidación selectiva de benceno y formación de anhídrido maleico	142
Tabla VI.6.- Valores de conversión y selectividad a los principales productos de reacción del benceno y de velocidad de reacción de tolueno y formación de benzaldehído + ácido benzoico	153
Tabla VI.7.- Valores de energía de activación (E_a) y constante de <i>Arrhenius</i> ($\ln A$) en la reacción de oxidación selectiva de tolueno y formación de benzaldehído + ácido benzoico	157
Tabla VI.8.- Valores de conversión y selectividad a los principales productos de la reacción de oxidación de o-xileno y de velocidad de reacción de o-xileno y anhídrido ftálico	168
Tabla VI.9.- Valores de energía de activación (E_a) y constante de <i>Arrhenius</i> ($\ln A$) en la reacción de oxidación selectiva de o-xileno y la formación de anhídrido ftálico ...	172

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1.- ÓXIDOS DE VANADIO Y FÓSFORO

El vanadio es un elemento fundamental en la formulación de catalizadores útiles para la oxidación selectiva de hidrocarburos en fase gaseosa. Entre estos catalizadores, los óxidos mixtos de vanadio y fósforo (VPO) han sido objeto de numerosas investigaciones por su amplio uso como catalizadores en la oxidación selectiva de n-butano a anhídrido maleico [1-7].

El sistema VPO es un sólido laminar muy complejo, que presenta diferentes formas estructurales y topológicas. Durante su síntesis pueden formarse una gran cantidad de precursores y fases hidratadas o anhidras, perfectamente caracterizadas, como por ejemplo, α -, β -, γ -VOPO₄; VO(HPO₄)·4H₂O; VO(HPO₄)·0.5H₂O; VO(H₂PO₄)₂; VO(PO₃)₂ y β -, γ -(VO)₂P₂O₇. Las estructuras cristalinas del sistema VPO, implicadas en Catálisis, pertenecen a la familia estructural del ReO₃ (octaedros VO₆ que comparten un vértice entre los que se intercalan los grupos fosfatos). La presencia de un enlace vanadilo, V=O, corto en su forma oxidada (VO)³⁺ o reducida (VO)²⁺, da como resultado una anisotropía estructural característica que permite comparar al sistema VPO con el sistema V₂O₅ [8].

En las Figuras I.1 y I.2 se muestran las estructuras de algunas formas anhidras y de precursores. El esqueleto laminar de las fases anhidras se puede clasificar en dos grupos:

1) En el primer grupo existen capas de octaedros que forman columnas simples $V=O\dots V=O$ en dirección perpendicular (α - y β -VOPO₄) y los oxígenos ecuatoriales de los octaedros del vanadio están unidos a grupos ortofosfatos (PO₄). Como puede observarse, Figura I.1, en la forma hidratada VOPO₄·2H₂O y en las formas anhidras α_I - y α_{II} -VOPO₄ existen capas infinitas (VOPO₄)_∞. En las formas hidratadas estas capas están unidas por moléculas de agua -una molécula está coordinada con un vanadio y la otra se considera "zeolítica"-. Las dos formas anhidras, α_I - y α_{II} -VOPO₄, sólo difieren en la posición relativa del enlace vanadilo en relación al tetraedro. Por su parte, en la forma β -VOPO₄ existen cadenas en zigzag de octaedros en el plano (010) en las que dos oxígenos de un PO₄ están compartidos con dos VO₆ contiguos, estos a su vez están unidos mediante enlaces O=V...O formando columnas, como se indicó anteriormente.

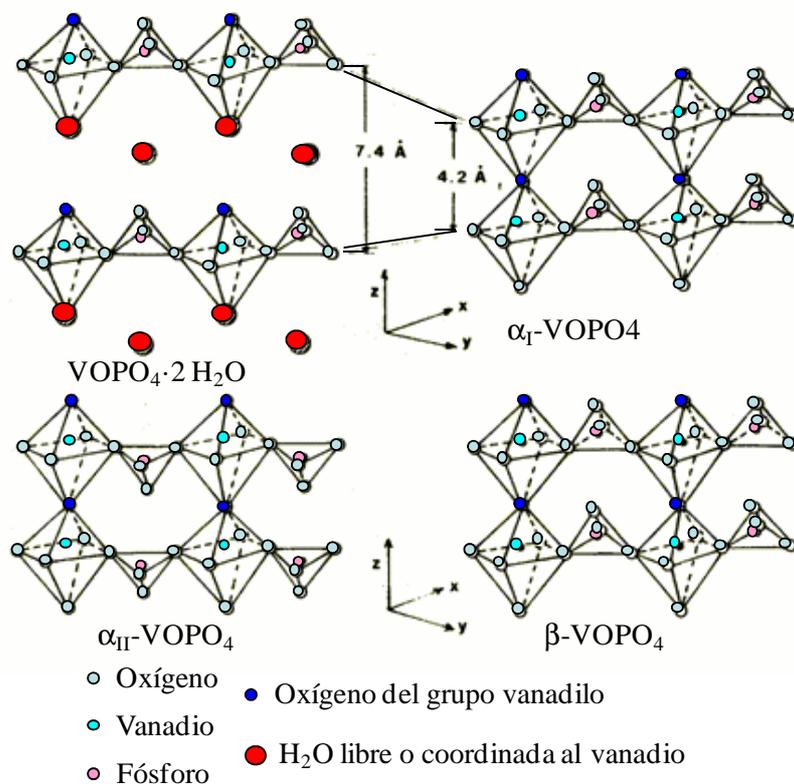


Figura I.1.- Estructuras cristalinas de los poliedros vanadio-fósforo.

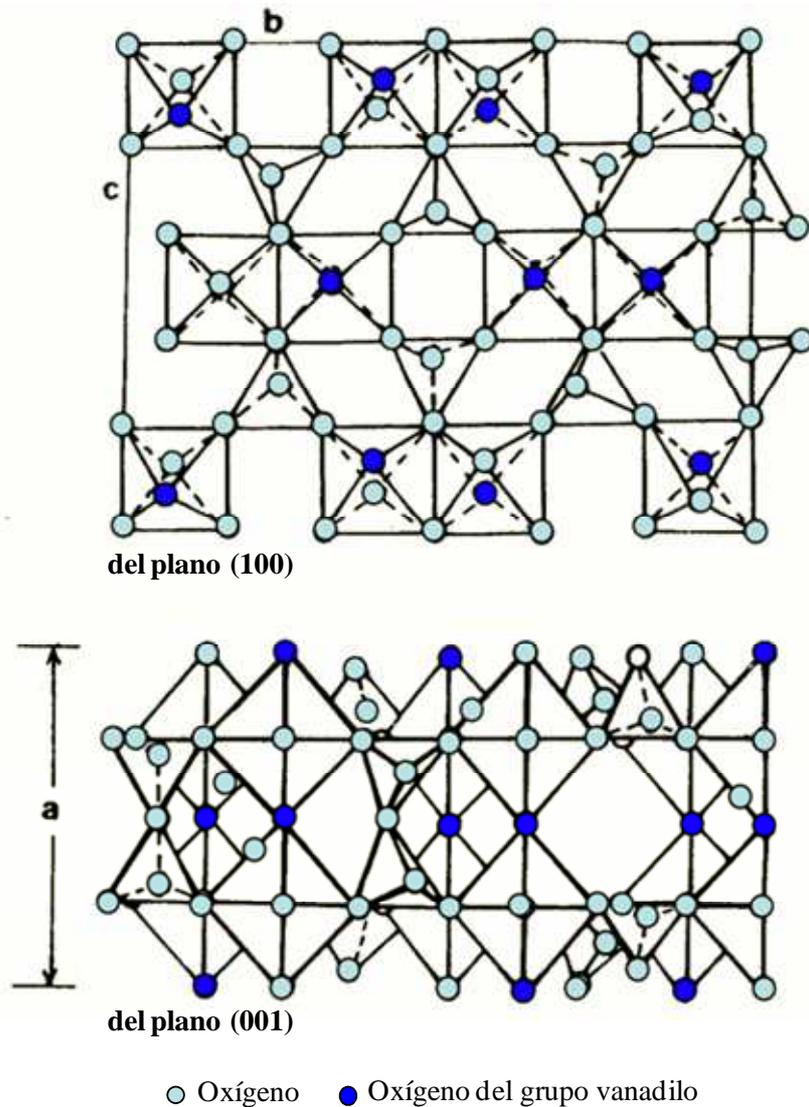


Figura I.2.- Representación de la proyección cristalina propuesta para el $(VO)_2P_2O_7$.

Nota: los átomos de P y V no aparecen representados.

2) En el segundo grupo las capas están constituidas de pares de octaedros que comparten una arista (δ - y γ - $VOPO_4$, $(VO)_2P_2O_7$) formando columnas dobles. Los oxígenos ecuatoriales de los octaedros del vanadio están unidos a grupos ortofosfatos (PO_4) y pirofosfato (P_2O_7). En la Figura I.2, puede verse la estructura del pirofosfato de vanadilo, que consta de capas en las que existen pares de VO_6 que comparten una arista y con los enlaces vanadilo en disposición trans. Las láminas se encuentran apiladas unas sobre otras, formando columnas dobles de VO_6 distorsionados paralelas a grupos pirofosfatos doblados.

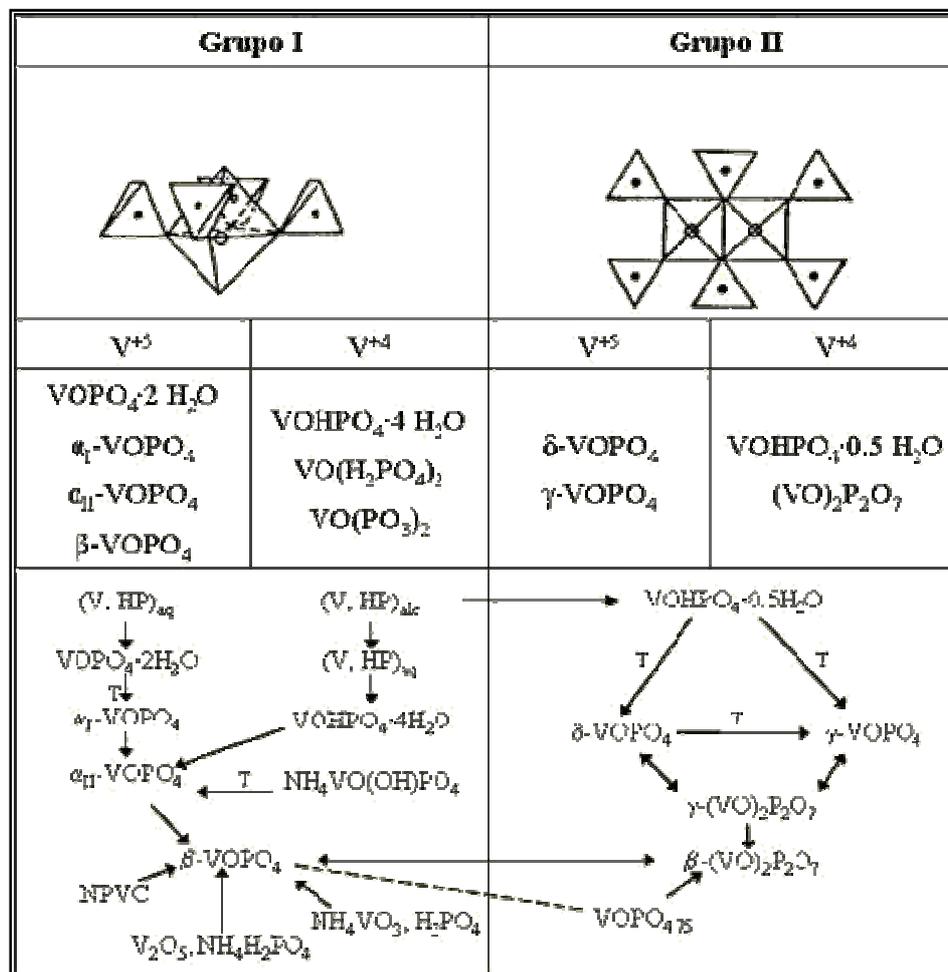


Figura I.3.-Representación de las principales fases cristalinas propuestas para el sistema VPO.

Debido a la baja simetría del cristal del pirofosfato, existen cuatro centros cristalográficos diferentes de V y P; cuatro valores de longitud del enlace vanadilo comprendidos entre 1,53 y 1,73 Å; dos configuraciones del fosfato y dos valores del ángulo P-O-P, 160° y 145°.

De forma general, las fases y precursores pertenecientes al primer grupo se observan en compuestos oxidados (con V⁵⁺) mientras que los pertenecientes al segundo grupo se observan en compuestos reducidos (con V⁴⁺), aunque existen algunas excepciones. En la Figura I.3 se muestra, a modo de resumen, las principales fases hidratadas y anhidras clasificadas de acuerdo a los dos grupos estructurales y al estado de oxidación que las caracteriza, también se muestran las reacciones de descomposición, oxidación y reducción de los compuestos (precursores y fases) clasificadas, asimismo, de acuerdo a los dos grandes grupos estructurales. Además, en una

primera aproximación, los precursores que pertenecen a un grupo dado dan como resultado compuestos anhidros del mismo grupo, siempre que se trabaje en la misma atmósfera, oxidante o reductora. Por ejemplo, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (grupo 1) por deshidratación, en presencia de oxígeno o aire, produce $\alpha\text{-VOPO}_4$ (grupo 1), mientras que $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ da lugar a pirofosfato, pertenecientes ambos al grupo 2. Por el contrario, cambios en la atmósfera modifica la estructura de un grupo a otro, así, precursores del grupo 1 al ser reducidos bajo atmósfera de nitrógeno originan compuestos del grupo 2, del mismo modo, precursores del grupo 2 en atmósfera oxidante da lugar a compuesto del grupo 1.

La actividad y selectividad de estos sistemas depende tanto de su estructura como de sus propiedades redox y topológicas por lo que estas han sido ampliamente estudiadas y discutidas [5,6,9-16]. La morfología, el área superficial y comportamiento catalítico del catalizador final depende de las que presenta el precursor [9,17-23], en consecuencia, el que exista una fase u otra, un precursor u otro, depende del método de preparación, de la relación atómica P/V y de la atmósfera y velocidad de calefacción durante el proceso de calcinación y/o activación, así como de la naturaleza de los reactivos empleados durante el proceso de activación [6,12,24-25]. Así, se han llevado a cabo diferentes investigaciones con el objeto de conocer con más detalle los cambios estructurales que se producen durante la activación del precursor hemihidratado [5,22-23]. Para ello se ha investigado, *in situ*, la evolución superficial de estos sistemas durante el proceso de activación empleando técnicas como la espectroscopia Raman [13,16,25-33] por sensibilidad a la hora de determinar fases superficiales.

Las investigaciones aparecidas en la literatura en relación a estos sistemas se centran fundamentalmente en la fase de pirofosfato de vanadilo ya que es considerada la fase activa de los catalizadores industriales en la oxidación de n-butano a anhídrido maleico [7,12-13,21,23,34-39]. Sin embargo, existe un punto de controversia en la literatura con respecto a si la fase activa en catálisis es solamente la fase de pirofosfato o, en cambio, lo es una combinación de fases en el sistema VPO. Así, se han desarrollado diferentes líneas de investigación para determinar la fase activa, así como, la estructura y composición superficial del sistema VPO en el catalizador comercial.

Diferentes autores [12,40-41], consideran que los centros activos en catálisis se relacionan con la presencia de defectos estructurales en el plano/cara superficial [100] por lo que será deseable un pirofosfato con un área superficial específica grande en este plano/cara. *Centi* y

col. [42-43], por su parte, indican que el plano o fase activa en catálisis es la [020]. Otras investigaciones [16,28,32-33,44-46], sin embargo, parecen indicar que la fase de pirofosfato de vanadilo no sería la responsable de la actividad catalítica del sólido, sino que en realidad actuaría como soporte de otras fases de VPO depositadas en su superficie. Concretamente, la presencia de fases amorfas [7,45,47] o microcristales de β , α_{II} , δ y γ -VOPO₄ [45,48] presentes en la superficie del catalizador son las que juegan un papel importante en la reacción de oxidación selectiva. En este sentido, otras investigaciones, indican que la fase activa del catalizador no depende tanto de la estructura del sistema VPO como de su estado de oxidación, así, sería una sinergia que implicaría combinaciones de V⁵⁺/V⁴⁺ [1-2,5,6,13,32,38,41-42,49-50]. En este sentido, *Abon y col.* [5] han indicado que centros de V⁵⁺, probablemente aislados en la matriz de pirofosfato de vanadilo, son necesarios para la inserción del oxígeno en el hidrocarburo, del mismo modo, *Coulson y col.* [51] han indicado la necesidad de la presencia de V⁵⁺ para la activación inicial de n-butano. Por su parte, *Koyano y col.* y *Pansen y col.* [33,52] han indicado que el proceso redox entre la fase de V⁴⁺/V⁵⁺ ocurriría reversiblemente. *Agaskar y col.* [13], sin embargo, indicaron que son complejos V⁵⁺/V³⁺ con posibles centros V⁴⁺ los responsables de la actividad/selectividad en la oxidación para el sistema VPO. Además, *Ballarini y col.* [53] han indicado más recientemente que el centro activo en la reacción de oxidación de n-butano no depende sólo de la fase o el estado de oxidación del vanadio presente en el catalizador sino también de las condiciones experimentales a las que se realiza la propia reacción.

El catalizador de pirofosfato de vanadilo se obtiene por deshidratación del precursor hemihidratado (VOHPO₄·0.5H₂O), por lo que la preparación de este precursor es la clave a la hora de obtener un catalizador apropiado, tal y como indican la mayoría de los investigadores [7,18,22,39,54-56]. El método tradicional de preparación de este precursor consiste en la reducción de V₂O₅ en una disolución acuosa de ácido clorhídrico y ácido ortofosfórico [57-59]. El precursor es obtenido por evaporación del disolvente, en un flujo de butano/aire, tras un proceso de activación/calcinación se transforma en (VO)₂P₂O₇, VO(H₂PO₄)₂ y otras fases cristalinas, que presentan vanadio con un estado de oxidación (+5). Los inconvenientes que presentan los catalizadores obtenidos por este procedimiento son una baja superficie específica y una pobre actividad/selectividad hacia anhídrido maleico [2,59].

Para paliar estos inconvenientes se han preparado los precursores empleando un alcohol que actúa como disolvente y como agente reductor. De esta manera el V₂O₅ es

reducido al precursor $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ con una disolución orgánica compuesta por un alcohol y el ácido ortofosfórico, mejorándose el comportamiento catalítico de los catalizadores. Este proceso de reducción ha sido monitorizado *in situ* por *O'Mahony y col.* [60,61].

Por su parte, *Johnson y col.* [18] han innovado el proceso de síntesis del precursor hemihidratado, que es obtenido en dos etapas:

(a) Obtención de fosfato de vanadilo dihidratado, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, manteniendo a reflujo una mezcla de óxido de V^{+5} , ácido fosfórico y agua.

(b) Reducción de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con un alcohol, que se transforma en cetona o aldehído (dependiendo de la naturaleza del alcohol), para obtener, por precipitación, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Tras el adecuado tratamiento térmico del precursor hemihidratado se forma el catalizador final, en el que han sido detectadas pequeñas cantidades de otras fases. Además, por este método es posible controlar tanto la morfología del precursor hemihidratado como la del fosfato de vanadilo dihidratado obteniendo catalizadores con una mayor superficie específica que los obtenidos por los métodos anteriores, tal y como han indicado *Griesel y col.* [62].

Por lo que respecta a la primera fase de la síntesis, *Griesel y col.* [62] han estudiado la influencia de diferentes variables del método de preparación en la morfología del catalizador final, el catalizador que presenta el mejor comportamiento catalítico es el obtenido a partir del fosfato de vanadilo filtrado justo tras las 24 horas de reflujo y empleando ácido ortofosfórico como fuente de fósforo.

Respecto a la segunda de las etapas del proceso, *Okuhara y col.* [63-64] han estudiado la capacidad que posee el sólido dihidratado para intercalar entre las láminas de su estructura alcoholes (de 3 a 5 átomos de carbono), obteniendo, tras reducción del fosfato de vanadilo dihidratado y activación del precursor hemihidratado, un catalizador que presenta altos valores de conversión y selectividad en la oxidación selectiva de n-butano. Por su parte, *Hutchings y col.* [21,65-66] han estudiado la influencia de la isomería del alcohol $\text{C}_4\text{-C}_8$, así como el efecto de aldehídos y cetonas, utilizados como agente reductor. Así mismo, han observado, por medio de la difracción de rayos X, que empleando tanto alcoholes primarios como secundarios se obtiene un precursor $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ cuya morfología depende de la

isomería del alcohol. Además, si se emplean alcoholes terciarios, el precursor que se obtiene presenta la fase $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, que tras la activación se transforma en $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$. Los cambios encontrados en este precursor se explican por el efecto estérico que ejerce el alcohol terciario al ser incorporado a la estructura del precursor [5,27]. De los catalizadores así obtenidos, los que presentan una mayor superficie específica, y por lo tanto el mejor comportamiento catalítico, fueron los derivados del precursor hemihidratado obtenido empleando alcoholes primarios. No obstante, *Sananes y col.* [67] han indicado que el catalizador derivado de la fase $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, a pesar de que presenta una baja superficie específica, muestra una alta selectividad hacia el anhídrido maleico, así como, la no formación de productos de oxidación total como subproductos. Además, otros investigadores [68-69] han estudiado la influencia del tamaño de partícula del precursor hemihidratado en el comportamiento catalítico del catalizador final, concluyendo que un menor tamaño de cristal del precursor conduce a un catalizador que posee un mejor comportamiento catalítico.

Todos estos precursores han sido obtenidos manteniendo a reflujo la mezcla de reactivos a presión atmosférica. En estas condiciones, la temperatura que se alcanza en el interior está determinada por la temperatura de ebullición del alcohol, en torno a los 100°C , dado que los alcoholes normalmente empleados son C_4 . No obstante, también está recibiendo un gran interés la síntesis de catalizadores de vanadio y fósforo a alta presión (alta temperatura) [56,70-79].

Por otra parte, los sistemas VPO, han sido modificados usando agentes dopantes o modificadores, cuyo efecto sobre los catalizadores han sido ampliamente estudiadas y discutidas [35,80]. Así, también, como promotores del sistema VPO se han empleado metales de transición como Bi [44,81-82], Ga [83], Mo [84-85], Ce [86], Fe [29,31,86], Co [29,31-32,39,87-88], W [85], Cr [85], etc., que introducen modificaciones estructurales en los sistemas VPO y, por consiguiente, en sus propiedades superficiales, a la vez, que un aumento en los valores de actividad/selectividad en la oxidación selectiva de n-butano [35]. Así, la inclusión de cationes de diferentes tamaños o cargas en la red del pirofosfato da lugar, probablemente, a la formación de defectos estructurales que actúan como centros activos para la activación de hidrocarburos como el butano. En este sentido, pequeñas cantidades de por ejemplo Co, Cr o Fe actúan de promotores formando soluciones sólidas del tipo $((\text{VO})_x \text{M}_{1-x})_2\text{P}_2\text{O}_7$ siendo M=cación promotor [35]. De igual modo, se ha intentado mejorar el comportamiento del pirofosfato de vanadilo por medio de fosfatos isoestructurales como, fosfato de aluminio [89]. Por último, se

han obtenido fosfatos con fórmula $MV_2P_2O_{10}$, siendo M= Ca, Cd, Ba, Pb, caracterizados por una gran homogeneidad del V^{+4} [90].

Asimismo, los sistemas VPO se han utilizado soportados sobre diferentes óxidos que actúan como material inerte o soporte, lo que le permite mejorar tanto su resistencia mecánica como su superficie específica lo que supone un aumento en el número de centros activos por metro cuadrado y, por tanto, un incremento en la actividad catalítica en relación al sistema puro. Además, en ocasiones, la interacción entre el soporte y la fase activa conlleva la formación de nuevas especies superficiales que modifican las propiedades catalíticas del sistema VPO [47,91-103].

Como soportes del sistema VPO se ha utilizado alúmina [91,93,101], sílice [47,95,92-93,100], óxido de titanio [47,92,95-97,100,103], aluminosilicatos mesoporosos [102] y fosfato de aluminio [89,98]. El empleo de fosfato de aluminio como soporte del sistema VPO presenta algunas ventajas, en relación a otros soportes, como son: imprimir al sistema una alta estabilidad térmica, un diámetro de poros grande que minimiza la resistencia a la difusión del hidrocarburo en el poro, y una favorable interacción catalizador-soporte que lo convierte al catalizador en más selectivo, que otros soportes, en la obtención de anhídrido maleico a partir de 1-buteno [89].

El sistema VPO además de la reacción de oxidación de n-butano a anhídrido maleico que posee una amplia variedad de aplicaciones entre las que destaca su empleo en la producción de poliésteres insaturados. No obstante, han sido ensayados en una amplia variedad de reacciones como: oxidación de metano a formaldehído [104-105]; oxidación de 1-buteno a anhídrido maleico [89,91], oxidación de metacroleína a ácido metacrílico [106]; oxidación de propano a ácido acrílico [30,107-108]; oxidación de pentano a anhídridos maleico y ftálico [109,110]; deshidrogenación oxidativa de propeno [96,111], deshidrogenación oxidativa de etano [97,100-101,103], amoxidación de propano a acrilonitrilo [66,112]; amoxidación de picolinas [113,114]; condensación aldólica entre formaldehído y acetona para formar metilvinilcetona [115], etc...

I.2.- FOSFATO DE ALUMINIO

El fosfato de aluminio es un sólido mesoporoso con propiedades ácido-base que puede actuar tanto como catalizador, puro o formando parte de sistemas bicomponentes, o como soporte de otras fases activas.

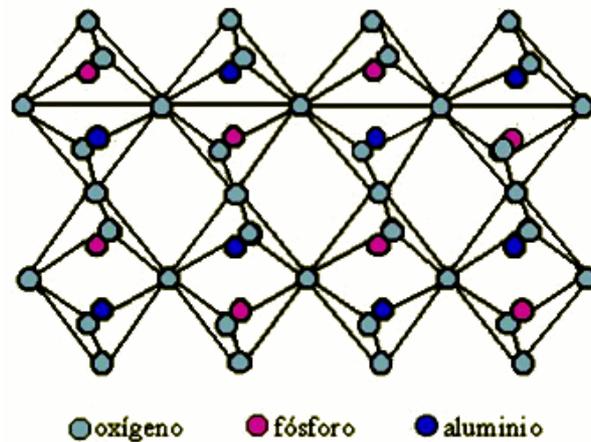


Figura I.4.-Estructura del fosfato de aluminio.

El par de átomos Al-P es isoelectrónico y de tamaño análogo al Si-Si, de ahí que el fosfato de aluminio sea isoestructral a la sílice, cuya estructura tetraédrica presenta el átomo de silicio en el centro y los de oxígeno compartiendo los vértices. En el fosfato de aluminio la mitad de las posiciones ocupadas por los átomos de silicio están ocupadas por aluminios y la otra mitad por átomos de fósforo, alternándose en su estructura, tal y como puede observarse en la Figura I.4. El fosfato de aluminio presenta seis estructuras cristalinas diferentes, análogas a las de la sílice, que se transforman unas en otras de acuerdo al esquema mostrado en la Figura I.5. En la mayoría de los casos, cristaliza como tridimita, aunque en su difractograma de rayos-X suele mostrar varias líneas alteradas debido a la presencia de defectos estructurales.

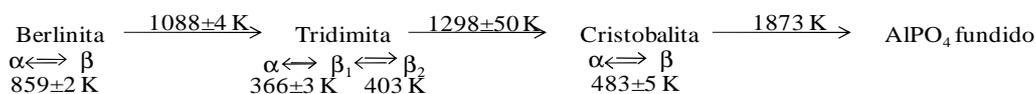


Figura I.5.- Fases del fosfato de aluminio.

Se obtiene mediante un método sol-gel que implica disoluciones acuosas de ácido fosfórico y sales de aluminio empleando diferentes agentes gelificantes como el óxido de etileno, propileno, hidróxidos amónico, etc. Una vez adoptadas las condiciones idóneas de precipitación se forma el AlPO_4 .

En la década de los ochenta *Marinas y col.* [116-121] inician una amplia investigación en relación a este fosfato que pone de manifiesto la íntima relación existente entre las propiedades texturales, químico-superficiales y, por ende, en el comportamiento catalítico del sólido en función de las variables empleadas en su síntesis. El efecto de la sal de partida (nitratos, sulfatos, cloruros de aluminio, entre otros); del medio de gelificación (óxido de etileno; de propileno; hidróxido amónico...etc.); de la relación P/Al (mayor, menor o igual a la unidad) y del tratamiento térmico al que es sometido el sólido, fue evaluado. Estos parámetros permiten el diseño del sólido más idóneo para cada proceso industrial.

De todas las variables el efecto más determinante es el del tratamiento térmico. Así, la calcinación en aire entre 500-1000°C conduce a la deshidroxilación de grupos hidroxilos y por tanto al cambio en el balance de centros ácidos Bronsted-Lewis así como a la desaparición progresiva del aluminio octaédrico, que existe inicialmente junto al tetraédrico. El tratamiento por encima de 1000°C conlleva una gran disminución en el área superficial y en la mesoporosidad debido a la transformación del fosfato amorfo en un sólido perfectamente cristalino. Para una relación P/Al igual a 1, la naturaleza de la sal de aluminio de partida así como el agente precipitante contribuyen en mayor o menor grado a tales transformaciones texturales, estructurales y de sus propiedades químicas.

Las propiedades ácido-base superficiales del fosfato de aluminio se modifican también por la acción de aditivos como cationes alcalinos (Li, Na y K) o aniones (fluoruro o sulfato) [122-127]. En líneas generales, los cationes alcalinos aumentan el número de centros básicos manteniendo el de centros ácidos mientras que la adición de aniones durante la síntesis

aumenta la acidez del sólido. Este aumento es función tanto del porcentaje de ión añadido como de su naturaleza, así, a mayor porcentaje mayor acidez mostrando los sólidos impregnados con iones sulfato mayor acidez que los impregnados con fluoruro.

De igual modo, el fosfato de aluminio ha sido modificado con óxidos metálicos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , Cs_2O , CeO_2 , ZnO) [117,128-145] y otros fosfatos metálicos (Fe, Mg, Ca, Zn, Ni, Co, Mn, Cr y B) [145-148]. En general, en los sistemas mixtos la cristalización del fosfato de aluminio se retrasa, mientras que la acidez superficial aumenta. Además, en el caso de $\text{AlPO}_4\text{-ZnO}$ y $\text{AlPO}_4\text{-BPO}_4$ aparecen nuevas especies superficiales que infieren nuevas propiedades al sólido.

El fosfato de aluminio se ha empleado también como soporte de diferentes metales como Pt, Pd, Rh y Ni, de reactivos de oxidación como KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MoO_3 , y de otros compuestos como VPO [89,98,127,149-157]. Asimismo, se ha utilizado como soporte para la inmovilización covalente de enzimas (lipasas, glucosa oxidasa, fosfatasa ácida, etc...) [158-161].

El buen comportamiento catalítico del AlPO_4 y sistemas relacionados ha sido puesto de manifiesto no solo en reacciones típicas catalizadas por centros ácidos como craqueo de hidrocarburos; alquilación de hidrocarburos aromáticos; isomerización de olefinas; conversión de alcoholes, etc.; sino también en reacciones de deshidrogenación oxidativa de alquilaromáticos, especialmente, etilbenceno en presencia de oxígeno [135,148,150,153,162] o de nitrobenceno [143].

CAPÍTULO II

OBJETIVOS. PLAN DE TRABAJO

II.1.- OBJETIVOS

La investigación llevada a cabo, que se engloba dentro de la línea de investigación que se viene desarrollando en el Departamento de Química Orgánica sobre Catálisis Heterogénea, tiene como objetivo principal la síntesis de sistemas, no descritos en la bibliografía, a base de fósforo, vanadio y aluminio utilizando un sencillo método sol-gel, análogo al empleado en la síntesis de fosfato de aluminio amorfo del que nuestro Equipo posee amplia experiencia. El hecho de utilizar aluminio viene motivado por las características peculiares del fosfato de aluminio, sólido mesoporoso de elevada área superficial, alta estabilidad térmica y propiedades ácido-base, y su probada eficacia como soportes de metales y catalizadores, tal como se ha evidenciado en la Introducción. El fin último es modificar o mejorar las propiedades físicas (térmicas y texturales) y químicas (redox, ácido-base) del fosfato de vanadio a través de la formación de nuevas interfases, no presentes en los fosfatos simples, que influirían de forma decisiva en las propiedades catalíticas del sistema resultante. Para evaluar estas propiedades se ha elegido la reacción de oxidación selectiva de hidrocarburos aromáticos que ocupa un lugar destacado en Catálisis, especialmente en la aplicada a procesos industriales. Específicamente, se ha aplicado a la oxidación selectiva de benceno, metilbenceno (tolueno) y orto-dimetilbenceno (o-xileno). La elección de estos sustratos tiene un doble interés. En primer lugar, los productos de oxidación parcial, anhídrido maleico, benzaldehído y anhídrido ftálico,

respectivamente, son ampliamente utilizados en la industria. Así, el anhídrido maleico se utiliza en la producción de, entre otros productos, resinas de poliésteres insaturados, productos agrícolas, aditivos de aceites lubricantes y productos farmacéuticos. El benzaldehído es muy utilizado en la industria farmacéutica y en la manufacturación de perfumes y de aditivos químicos mientras que el anhídrido ftálico se emplea, principalmente, como plastificante en la elaboración industrial de polímeros. De los tres productos, aún no existe un catalizador idóneo para la llevar a cabo la producción industrial de benzaldehído a partir de tolueno, en fase gaseosa. En segundo lugar, realizar un estudio comparativo de la influencia que la presencia de uno o dos grupos metilos tiene sobre la reactividad del anillo aromático y profundizar en el mecanismo de reacción que conduce a tales compuestos y que supone ruptura (benceno) o no (metilbencenos) del anillo aromático.

La Investigación planteada se puede dividir en los siguientes apartados:

1. Síntesis de nuevos sistemas a base de vanadio, aluminio y fósforo por coprecipitación, empleando un sencillo método sol-gel, partiendo de diferentes sales de vanadio; con relaciones vanadio/aluminio variables y sometidos a diferentes tratamientos térmicos, con el fin de estudiar la influencia de todos estos parámetros sobre el sólido final. También, a modo de referencia, se prepararán sistemas bicomponentes vanadio-fósforo.
2. Caracterización exhaustiva de los sólidos sintetizados: composición química, estructura, propiedades texturales, ácido-base y oxidante-reductoras.
3. Evaluación de la actividad catalítica y selectividad de los sistemas en la reacción de oxidación selectiva de los tres hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno y o-xileno) en condiciones cinéticas, lo que permitirá una comparación fiable del comportamiento catalítico de los sistemas y de la reactividad de los hidrocarburos. Posteriormente, se seleccionarán aquellos sistemas que presenten los mejores valores de actividad/selectividad y se estudiará su comportamiento, con el tiempo de reacción, en condiciones de altas conversiones para ver su resistencia a la desactivación, factor este de suma importancia en los catalizadores industriales.

II.2.- GRADO DE INNOVACIÓN PREVISTO

No existen en la bibliografía referencias sobre la obtención de sistemas a base de vanadio, aluminio y fósforo por el método que se empleará en esta Investigación, que es bastante sencillo y barato, especialmente si se compara con los métodos normalmente empleados en la síntesis de fosfatos de aluminio-vanadio tipo zeolita ampliamente referenciados.

De obtener resultados positivos en su comportamiento catalítico en las reacciones de oxidación de los hidrocarburos que se investigarán, que implican la ruptura o no del anillo aromático, nos permitirá disponer de catalizadores sólidos perfectamente caracterizados para estas reacciones. Además, en un futuro, podrían ser aplicados, como tales o modificados mediante aditivos adecuados, a la oxidación de otros tipos de hidrocarburos y de otros compuestos orgánicos de interés, tanto desde un punto de vista industrial como de la Química Fina.

II.3.- METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL

1º.- La preparación de los sistemas se lleva a cabo por coprecipitación de los cationes con ácido ortofosfórico, a un pH adecuado, partiendo de disoluciones acuosas de las correspondientes sales de concentraciones requeridas. Tras una etapa de envejecimiento con alcohol isopropílico, los sólidos resultantes se filtran, secan y se someten a diferentes tratamientos térmicos.

2º.- La caracterización de los sistemas supondrá:

- Análisis termogravimétrico, para el que se utiliza una electrobalanza Cahn 2000.
- Análisis elemental, el cual se realiza en un espectrofotómetro de emisión atómico acoplado inductivamente a un plasma usando un sistema Perkins Elmer Optima 2000.

- Determinación de la composición superficial usando un Microscopio Electrónico de Barrido equipado con un detector de energía dispersiva de rayos-X

- Determinación de las propiedades texturales, a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido, con un sistema Micromeritics ASAP 2000.

- Análisis estructural haciendo uso de las siguientes técnicas:

- * Difracción de rayos-X, los difractogramas se realizarán en un difractor Siemens D500.

- * Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico de los núcleos ^{31}P , ^{27}Al y ^{51}V usando un espectrómetro multinuclear Bruker ACP-400.

- * Espectroscopia ultravioleta-visible de refractancia difusa, la cual se realizará en un espectrofotómetro Variant Cary 1E UV-VIS equipado con una celda de refractancia.

- * Microscopia de barrido electrónico, las microfotografías se obtendrán en un instrumento Jeol modelo JSM6300 equipado de un detector modelo Link ISIS.

- Determinación del vanadio superficial y sus propiedades oxidantes, mediante la técnica de termorreducción programada usando un aparato Micromeritics TPD/TPR 2900 acoplado a un detector de conductividad térmica.

- Determinación de la acidez superficial por adsorción de piridina.

- Determinación de las propiedades ácido-básicas, mediante la reacción modelo de deshidratación-deshidrogenación de 2-propanol en un reactor microcatalítico de pulsos en línea con un cromatógrafo de gases.

3º.- Las reacciones de oxidación de los hidrocarburos se llevan a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, en línea con un cromatógrafo de gases, dispuesto en un sistema totalmente calefactado para evitar condensaciones. El cromatógrafo, FISON modelo CG 8000, controlado por un sistema informático dispone de dos válvulas de 10 y 6 vías, tres columnas (una capilar y dos empaquetadas en serie) y dos detectores (de ionización de llama y conductividad térmica) que nos permitirá el análisis simultáneo de todos los productos de reacción, incluidos monóxido y dióxido de carbono.

II.4.- PLAN DE TRABAJO

Para conseguir los objetivos se propone el siguiente Plan de Trabajo.

1.- Síntesis de los sistemas a base de fósforo, vanadio y aluminio: se partirá de dos sales diferentes de vanadio, tricloruro de vanadilo y vanadato de amonio, y de tricloruro de aluminio hexahidratado. Como fuente de fósforo se empleará ácido fosfórico comercial. Los tratamientos térmicos de los sólidos obtenidos estarán comprendidos, inicialmente, entre 450 y 750°C.

2.- Determinación de la composición real y composición superficial de los sólidos mediante el análisis elemental y termogravimétrico (sólidos sin calcinar).

3.- Obtención de las isothermas de adsorción-desorción que permitirá determinar el área superficial, el volumen y el tamaño de poros cuando corresponda, así como la porosidad de los sólidos.

4.- Análisis estructural, empleando las técnicas ya relacionadas en la metodología experimental, a fin de obtener información de las fases de vanadio y aluminio, el grado de cristalinidad, así como, la morfología de los sólidos.

5.- Determinación del estado de oxidación del vanadio y su tendencia a la reducción, mediante la realización y análisis de los perfiles de temorreducción programada.

6.- Evaluación de las propiedades ácido-básicas de los sistemas obtenidas, en base a los resultados obtenidos con un método dinámico como es la reacción modelo de deshidratación-deshidrogenación de 2-propanol, en condiciones próximas a las empleadas en reacciones de oxidación. Asimismo, se evaluarán los centros ácidos susceptibles de adsorber piridina.

7.- Evaluación del comportamiento catalítico de los sistemas en la reacción de oxidación, en fase gaseosa y en presencia de oxígeno, de los hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno y o-xileno.

Se estudiará la influencia que sobre la actividad y selectividad de los sistemas tiene las variables de reacción: relación molar hidrocarburo/oxígeno; temperatura de reacción. A partir de

los resultados obtenidos se seleccionarán las condiciones en las cuales la velocidad de reacción está controlada por el paso químico -control cinético-. En estas condiciones, se compararán las actividades/selectividades de los diferentes sistemas catalíticos y se buscarán relaciones entre sus comportamientos y su estructura y/o propiedades ácido-básicas y oxidantes. También, se analizará la reactividad de cada hidrocarburo. Este estudio nos permitirá avanzar en los mecanismos de reacción y por ende en los centros activos implicados en las reacciones.

En condiciones de alta conversión se estudiará la variación de la actividad/selectividad de los catalizadores con el tiempo de reacción, con el fin de conocer la resistencia que poseen frente a la desactivación. Además, la caracterización del sólido tras su utilización hará posible conocer los factores que influyen en dicha desactivación.

CAPÍTULO III

SÍNTESIS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES

III.1.- SÍNTESIS Y NOMENCLATURA DE LOS CATALIZADORES

III.1.1.- Sistemas Fósforo-Vanadio-Aluminio

En la presente Memoria se han preparado dos tipos de sistemas a base de fósforo, vanadio y aluminio que difieren, básicamente, en la sal de vanadio empleada, tricloruro vanadilo, VOCl_3 , y vanadato amónico, NH_4VO_3 . Como fuente de aluminio se ha utilizado tricloruro de aluminio hexahidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y ácido fosfórico, H_3PO_4 (85%, en peso), como fuente de fósforo.

En la Figura III.1 se muestra el esquema general de síntesis del sistema obtenido a partir de tricloruro de vanadilo. Se partió de una disolución acuosa de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de concentración adecuada, a la que se le adiciona los volúmenes requeridos de VOCl_3 y H_3PO_4 a fin de obtener un sistema con una relaciones molares $\text{Al/V}=1$ y $\text{P/Al+V}=1$. La mezcla se realiza en baño de hielo y con agitación constante que permita mantener el medio homogéneo. En estas condiciones precipita el vanadio. Posteriormente, manteniendo la agitación se adiciona amoníaco acuoso (NH_3 , 25% en peso) hasta alcanzar un pH de 3.5 con el fin de que precipite el aluminio. El gel se deja en reposo durante 12 h, tras lo cual es filtrado y lavado abundantemente con 2-propanol. Después de este periodo de tiempo, el precipitado es secado

a 120°C, en estufa, durante 24 h, obteniéndose un sólido de color azul-grisáceo. Este sólido fue, seguidamente, calcinado en aire a cuatro temperaturas diferentes, 450°C, 550°C, 650°C y 750°C, durante 3 horas, adquiriendo diferentes colores que van desde verde claro, el calcinado a la temperatura más baja, hasta verde-grisáceo oscuro, el calcinado a 750°C. Finalmente, todos los sólidos fueron tamizados para obtener un tamaño de partícula inferior a 0.149 mm.

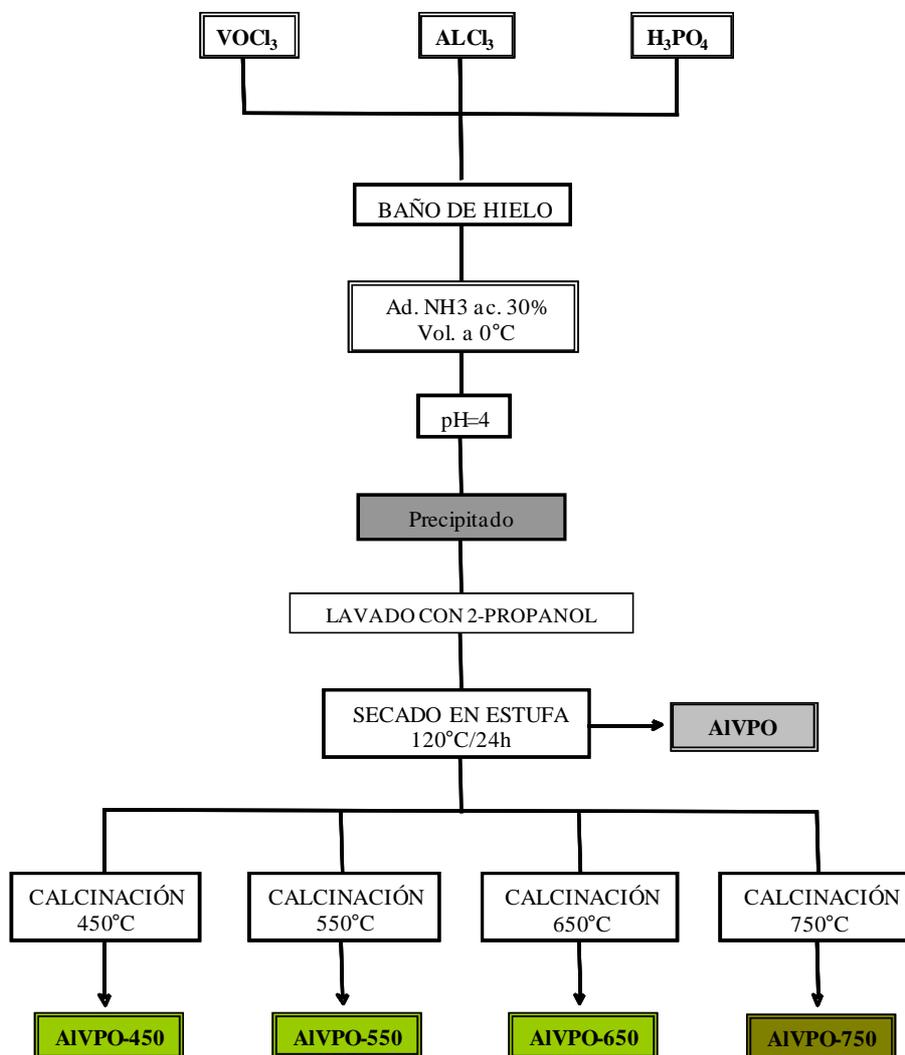


Figura III.1.- Esquema general de síntesis de los sistemas ternarios obtenidos a partir de tricloruro de vanadio, como sal de vanadio.

La nomenclatura del sistema, así sintetizado, se ha realizado indicando los elementos químicos que lo compone y anteponiendo Al a la nomenclatura tradicional de los fosfatos de vanadilo (VPO). El tratamiento térmico al que ha sido sometido se indica por un número. Así pues, se tiene los siguientes nombres: **AIVPO** para indicar el sistema no calcinado y **AIVPO-450**; **AIVPO-550**; **AIVPO-650** y **AIVPO-750**, para indicar los sistemas calcinados a las temperaturas correspondientes.

Para preparar 20 g de AIVPO, aproximadamente, las cantidades de precursores utilizados fueron: 19.7 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) disueltos en 167 ml de agua destilada; 8.2 ml de VOCl_3 (Fluka) y 11.6 ml de H_3PO_4 (Panreac, 85%, en peso).

En lo que se refiere a los sistemas obtenidos empleando vanadato amónico, se sintetizaron tres sistemas con diferentes relaciones molares P/V/Al. El procedimiento seguido, esquematizado en la Figura III.2, está basado en el descrito por *Nakamura y col.* [91] para la preparación de un fosfato de vanadilo.

Como puede observarse, la primera parte del procedimiento consiste en la preparación de una disolución de una sal de vanadio (+4), concretamente de oxalato de vanadosilo, VO^{2+} . Para ello, se parte de una disolución acuosa de NH_4VO_3 , de concentración adecuada, en ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) con una relación molar $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4/\text{NH}_4\text{VO}_3$ de 1.2. La disolución, inicialmente, de color anaranjado se somete a reflujo hasta adquirir una coloración azul, indicativo de que el V^{+5} se ha reducido a V^{+4} , por lo que se habrá obtenido oxalato de vanadosilo. Una vez alcanzada esta coloración la disolución se mantiene a reflujo 10 min más (siendo el tiempo total del reflujo de unos 30 min) tras los cuales se deja enfriar.

En la segunda parte del procedimiento, a la disolución anterior de V^{+4} se le adiciona una disolución acuosa de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de concentración adecuada, bajo agitación constante. La mezcla resultante se introduce en un baño de hielo y se le adiciona, gota a gota, H_3PO_4 obteniéndose un precipitado de vanadio. A continuación, se adiciona amoníaco acuoso hasta alcanzar un pH final de 3.5, para conseguir precipitar el aluminio. En los tres casos se obtuvo un precipitado final, de color verde oscuro, el cual se deja en reposo durante 12 h para, posteriormente, ser filtrado a vacío, lavado abundantemente con 2-propanol y secado en estufa a 120°C durante 24 h. Los sólidos resultantes fueron calcinados en aire a dos temperaturas diferentes, 450°C y 550°C , durante 3 h. Tras la calcinación los tres sistemas

muestran colores que van desde el amarillo-anaranjado, para el sistema calcinado con un menor porcentaje de vanadio, al amarillo verdoso, para el que posee un mayor porcentaje de vanadio. Finalmente, los sólidos resultantes fueron, también, tamizados para obtener un tamaño de partícula inferior a 0.149 mm.

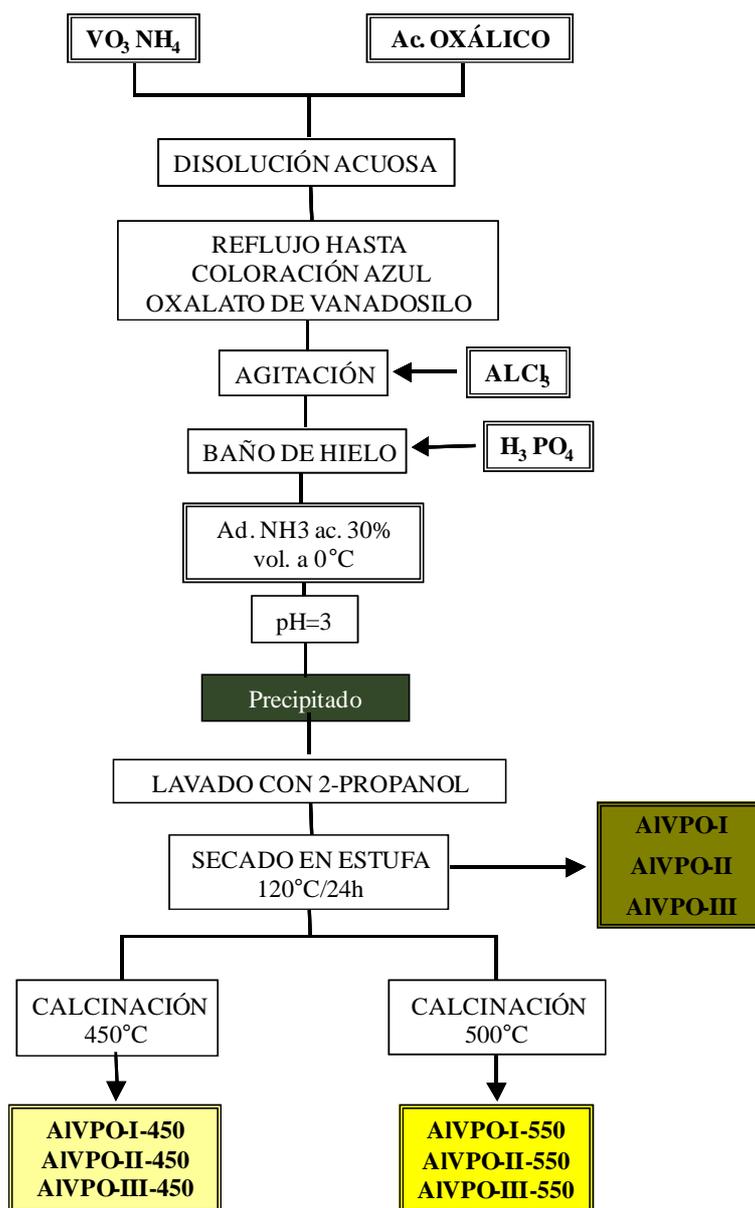


Figura III.2.- Esquema de síntesis para los sólidos ternarios obtenidos usando vanadato amónico, como sal de vanadio.

La nomenclatura seguida para estos sistemas es similar a la adoptada para el sistema anterior. La única diferencia radica en la introducción de un número romano I, II, III, para indicar el cambio en la composición que presentan. Así, de I a III la relación molar Al/V disminuye.

A continuación se muestra el nombre de los distintos sistemas así como las cantidades exactas de reactantes utilizadas en la preparación de 10 g de cada uno de ellos.

Sistema con relaciones molares: Al/V=1.8 y P/Al+V=0.9: 8.4 g de NH_4VO_3 (Aldrich) y 10.1 g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) en 167 ml de agua destilada; 30.7 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) y 11.6 ml de H_3PO_4 (Panreac, 85%, en peso).

Tal sistema se denota por: **AIVPO-I** el sólido sin calcinar; **AIVPO-I-450** y **AIVPO-I-550** los sólidos calcinados.

Sistema con relaciones molares Al/V=0.6 y P/Al+V=0.8: 16.7 g de NH_4VO_3 (Aldrich) y 21.4 g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) en 167 ml de agua destilada; 20.4 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) y 11.6 ml de H_3PO_4 (Panreac, 85%, en peso).

Este sistema se denota por: **AIVPO-II** el sólido sin calcinar, **AIVPO-II-450** y **AIVPO-II-550** los calcinados.

Sistema con relaciones molares Al/V=0.2 y P/Al+V=0.7: 25.1 g de NH_4VO_3 (Aldrich) y 32.0 g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) en 167 ml de agua destilada. 10.2 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) y 11.6 ml de H_3PO_4 (Panreac, 85%, en peso).

Este sistema se denota por: **AIVPO-III** el sólido sin calcinar; **AIVPO-III-450** y **AIVPO-III-550** los calcinados.

III.1.2.- Sistemas Fósforo-Vanadio

Como sistemas de referencia se han sintetizado un fosfato de vanadilo y un fosfato de aluminio.

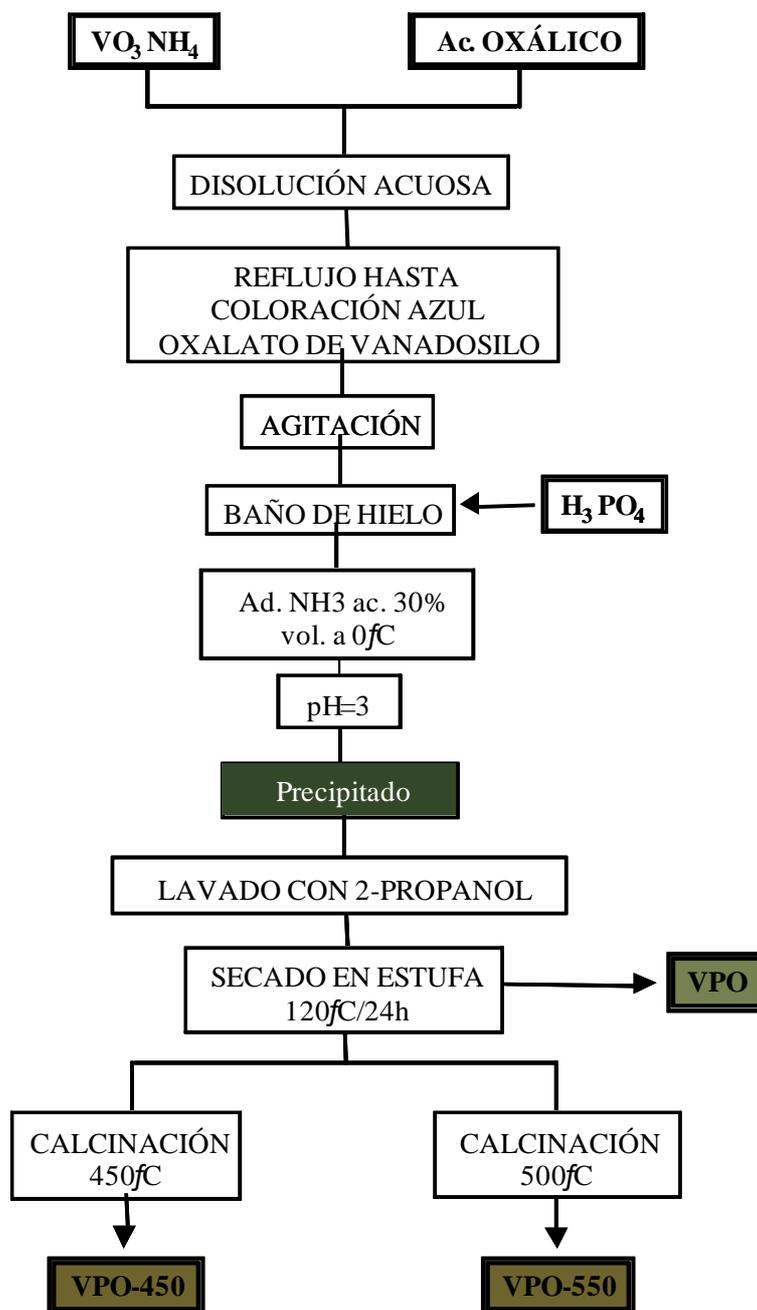


Figura III.3.- Esquema de síntesis para los sistemas binarios vanadio-fosforo.

El procedimiento seguido en la síntesis del fosfato de vanadilo es análogo al descrito por Nakamura [91]. Así, tal como se muestra en la Figura III.3, en primer lugar se obtiene la disolución de oxalato de vanadosilo (relación molar $C_2H_2O_4/NH_4VO_3 = 1.2$) tal como se ha indicado en el apartado anterior. Una vez enfriada la disolución se le adiciona, gota a gota, H_3PO_4 obteniéndose un precipitado de color verde oscuro, que se deja en reposo durante 12 h.

El precipitado se filtra a vacío lavando abundantemente con 2-propanol, se seca en estufa a 120°C durante 24h, y se calcina, en aire, a 450°C y 550°C, durante 3 h. Tras la calcinación los sólidos muestran el mismo color, marrón. Como los sólidos anteriores, estos fueron también tamizados para obtener un tamaño de partícula inferior a 0.149 mm.

Para preparar 10 g de sólido con relación molar P/V=0.7 se partió de 12.2 g de VO_3NH_4 (Aldrich, 97%), 15.6 g de ácido oxálico (Merck) en 50 ml de agua y 4.25 ml de H_3PO_4 (Panreac). Los sólidos así obtenidos se denominarán: **VPO**, para el sólido sin calcinar y **VPO-450** y **VPO-550** para los sólidos calcinados.

III.2.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

III.2.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

El estudio térmico de los precursores de los sistemas se ha llevado a cabo mediante un análisis termogravimétrico (ATG), empleando una electrobalanza CAHN 2000, que posee una sensibilidad máxima de $2 \cdot 10^{-7}$ g. Para ello, una cantidad conocida de sólido, de 20 a 25 mg, sin compactar y mantenida previamente en estufa a 120°C durante, al menos, 24 h se colocó en un portamuestras de platino y fue calentada, en presencia de aire estático, desde temperatura ambiente hasta 800°C, para los sistemas obtenidos a partir de tricloruro de vanadilo, y hasta 650°C, para el resto de los sólidos, usando un gradiente de temperatura de 10°C/min. La temperatura se ha medido con un termopar Cromel-Alumel colocado externamente a la muestra, pero muy próximo a ella, para minimizar las diferencias entre la temperatura teórica y la real de la muestra. El calentamiento se ha realizado en un horno tubular CHESA, con una temperatura máxima de trabajo de 900°C, conectado a un programador de temperatura controlado por un microcomputador Rockwell, modelo AIM 6500, de manera que sea posible lograr un régimen lineal de aumento de temperatura. La toma

de datos se ha llevado a cabo con un registrador Konic doble canal, multimargen (1-50 mV) y multivelocidad (1-30 cm/h).

III.2.2.- Resultados y discusión

En la Figura III.4 se muestran los perfiles ATG obtenidos para los sólidos sin calcinar. A partir de ellas se han determinado las pérdidas de peso experimentadas por cada uno de los sólidos, las cuales se muestran en la Tabla III.1.

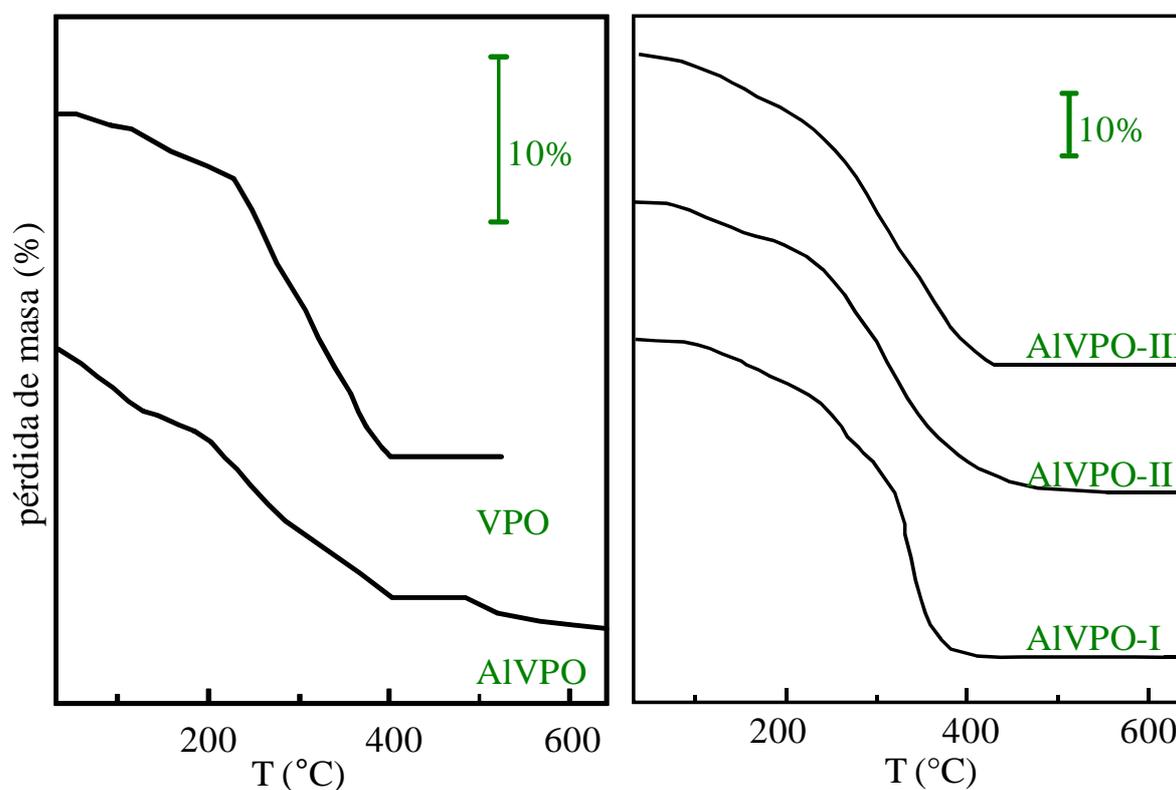


Figura III.4.- Perfiles ATG de los sistemas sin calcinar.

Como puede observarse, Figura III.4, tanto los sistemas mixtos como el de referencia presentan perfiles ATG muy parecidos caracterizados por dos pérdidas de peso significativas por debajo de 400°C y pequeñas pérdidas por encima de dicha temperatura. Así, por debajo de los 200°C, la pérdida es alrededor de un 4.7% y se podría atribuir a la desorción física de agua y

2-propanol. Entre 200°C y 400 °C tiene lugar la principal pérdida de masa, que se relacionaría con la eliminación del cloruro amónico. Esta pérdida es apreciablemente mayor, en torno al doble, en los sistemas obtenidos a partir de vanadato amónico. Por encima de 400°C, existen pequeñas variaciones de peso, menores del 2% en todos los casos. Estas pérdidas de peso podrían desglosarse de la siguiente manera, teniendo en cuenta los resultados de análisis térmico diferencial que se realizaron posteriormente, y que no se muestran.

- Por debajo de 350°C se observan dos ligeras pérdidas de peso endotérmicas que podrían asociarse a la pérdida de agua adsorbida y 2-propanol (hasta 200°C) y cloruro amónico (hasta 350°C)

- Entre 400-450°C existe una pérdida de peso, asociado a un proceso exotérmico, que podría ser asignada a la deshidratación que experimentarían los sólidos por condensación de los hidroxilos superficiales, tal como ha sido descrito por nuestro Equipo de Investigación para los sistemas AlPO_4 -óxidos metálicos [132,141-142] y/o a la deshidratación de los hidrogeno fosfatos de vanadilo hidratados [2] y que podría relacionarse con la cristalización del sólido.

- Entre 450 y 700 se observa un aumento de peso, alrededor del 0.5%, especialmente en el sistema AIVPO, que podría ser atribuido a la oxidación de la fase de vanadio.

- Por encima de 700, el sistema AIVPO presenta una nueva pérdida, menor del 1%, de carácter endotérmico que podría deberse a un cambio de fase

Tabla III.1.- Pérdidas de peso registradas para los diferentes catalizadores.

Catalizador	Pérdida de peso (%)
AIVPO-sc	16.4
AIVPO-I-sc	38.8
AIVPO-II-sc	30.5
AIVPO-III-sc	34.8
VPO-I-sc	15.4

III.3.- ESPECTROSCOPIA DE EMISION- PLASMA DE INDUCCION

III.3.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

El análisis elemental de los sólidos sintetizados (Al, V y P) ha sido realizado por espectrometría de emisión óptica usando un plasma de inducción como fuente de atomización-excitación (en inglés, “ICP-AES”) Perkin Elmer Optima 3000

El plasma axial de argón es producido por un generador de radiofrecuencia mientras que el espectrómetro consta de un policromador y un detector que trabaja en el rango ultravioleta y el visible (167-375 nm). El detector selecciona y analiza una línea de emisión característica de cada elemento. En nuestro caso, la selección de las líneas de emisión de los elementos a analizar se ha hecho en orden a evitar interferencias: 308.215 nm para Al; 270.094 nm para V y 213.618 nm para P.

Los sólidos catalíticos, previo a su análisis, fueron sometidos a una digestión ácida empleando una disolución de ácido nítrico al 2%, en peso, que también fue utilizada como blanco en el calibrado del aparato. A idéntico tratamiento ácido fueron sometidos los sólidos usados como patrones, para elaborar las rectas de calibrado, y que fueron: Al (NO₃)₃; NH₄VO₃ y (NH₄)₂HPO₄ para el calibrado del Al, V y P, respectivamente. Las muestras y patrones de referencia poseen concentraciones semejantes.

El análisis cuantitativo se realizó mediante las correspondientes rectas de calibrado. Estas se obtuvieron a partir de disoluciones de concentraciones 10, 25, 50 y 75 ppm de los tres elementos. El valor final de concentración es el correspondiente a la media de 5 valores.

Las disoluciones son introducidas por una bomba peristáltica, a una velocidad de alimentación de 1.5 ml/min, en el nebulizador, donde la muestra en forma de aerosol es introducida en el plasma donde es desolvatada, vaporizada, atomizada y excitada. Los átomos excitados emiten una radiación característica que es seleccionada por el policromador siendo posteriormente detectada y convertida en una señal electrónica.

III.3.2.- Resultados y discusión

En la Tabla III.2 se muestran los porcentajes molares de Al, V y P, así como, las relaciones molares, Al/V y P/Al+V, para cada uno de los sólidos objeto de estudio en la presente Memoria. Asimismo, se recogen los átomos gramo de vanadio másico (o bulk) por gramo de catalizador.

Como puede observarse, Tabla III.2, la composición del sistema preparado a partir de cloruro de vanadilo, AlVPO, presenta algunas diferencias con un ligero defecto de Al y P, con respecto a la composición teórica (relación molar P/V/Al \cong 1/0.5/0.5), no observándose cambios adicionales asociados al tratamiento térmico de la muestra.

Por su parte, los sistemas obtenidos a partir de vanadato amónico, presentan como era de esperar un contenido en vanadio que se triplica al pasar de I a III (mientras que el contenido en aluminio disminuye en la misma proporción). No obstante, en todos los sólidos se observa un defecto importante de fósforo y de vanadio con relación a la composición teórica (pág. 29). Este defecto es más acusado conforme aumenta el contenido en vanadio de los sólidos. Además, no se aprecian cambios significativos de composición asociados al tratamiento térmico.

Así mismo, como se puede apreciar, Tabla III.2, los sistemas AlVPO y AlVPO-II presentan una relación Al/V similar, en torno a la unidad, si bien el sistema AlVPO-II exhibe un menor contenido en fósforo.

Por lo que al sistema de referencia se refiere, los valores mostrados en la Tabla III.2 indican una relación molar P/V de 0.75 que coincide con la teórica (pág. 31), prácticamente, permanece inalterable con el tratamiento térmico. No obstante, tal relación es similar a la que presentan los sistemas mixtos obtenidos a partir de vanadato amónico, a excepción del AlVPO-III que muestra una relación más baja, alrededor de 0.5.

El defecto de fósforo observado tanto en el sistema de referencia como en los sistemas mixtos, en los cuales existe también un defecto apreciable de vanadio, pone de manifiesto una precipitación parcial de ambos elementos. Además, en los sistemas ternarios, tendría también lugar una redisolución del fosfato de vanadilo, inicialmente precipitado, consecuencia del aumento del pH necesario para la precipitación del fosfato de aluminio. El fósforo y el vanadio que no precipita, se eliminaría con las aguas madres y en el lavado del sólido con 2-propanol.

Tabla III.2.- Composición química real y valores de vanadio másico de los sólidos sintetizados.

Catalizador	Composición química (% mol)			Al/V (relación molar)	P/Al+V	V _{másico} (at-g /g)
	Al	V	P			
AIVPO	26.4	24.9	48.7	1.1	1.0	3.06
AIVPO-450	26.4	24.9	48.7	1.1	1.0	3.30
AIVPO-550	26.3	24.9	48.8	1.1	1.0	3.57
AIVPO-650	27.4	24.6	48.0	1.1	1.0	3.34
AIVPO-750	27.0	25.1	47.9	1.1	1.0	3.55
AIVPO-I	41.1	17.2	41.7	2.3	0.7	1.58
AIVPO-I-450	40.0	17.5	41.5	2.3	0.7	2.65
AIVPO-I-550	41.2	17.3	41.5	2.4	0.7	2.65
AIVPO-II	29.1	30.8	40.1	1.0	0.7	2.81
AIVPO-II-450	28.6	30.6	40.8	0.9	0.7	4.21
AIVPO-II-550	27.0	30.9	42.1	0.9	0.7	4.07
AIVPO-III	15.3	50.1	33.4	0.3	0.5	4.12
AIVPO-III-450	16.1	50.0	33.9	0.3	0.5	5.91
AIVPO-III-550	15.1	49.2	35.7	0.3	0.6	5.59
VPO	-	57.1	42.9	-	0.6	5.29
VPO-450	-	56.4	43.6	-	0.8	6.21
VPO-550	-	57.5	42.5	-	0.7	5.65

III.4.- ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X

La técnica de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX) se basa en la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en una muestra, cuando ésta es excitada con un haz de electrones energéticos. Así, al incidir este haz sobre la superficie de un sólido, dichos fotones sufren procesos de dispersión inelástica, cediendo energía a electrones de átomos de la muestra y, por tanto excitándolos hasta niveles superiores de energía. Estos niveles vacantes que así se originan son ocupados, inmediatamente, por electrones de niveles superiores, emitiéndose fotones de rayos X con una energía idéntica al salto energético entre ambos niveles (excitado y fundamental). Esta energía o longitud de onda del fotón es característica del átomo emisor y así se determina, según la posición de los picos correspondientes a los rayos X, se puede obtener la composición cualitativa de la muestra (elementos presentes), y por integración y tratamiento adecuado, la composición semicuantitativa de la misma.

Esta técnica es considerada superficial (sensible a la composición en superficie), pero se puede controlar de una manera aproximada la profundidad del análisis, variando el potencial de aceleración aplicado al haz de electrones. Así cuanto mayor sea el potencial, más grueso es el volumen de muestra analizado (desde la superficie), con lo que se podrá decir que más “profundo” es el análisis.

III.4.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

Los experimentos EDX se han llevado a cabo con un Microscopio Electrónico de Barrido (“SEM”), modelo Phillips XL30, equipado con un detector que permite realizar medidas de análisis químico por energía dispersiva de rayos X. La energía del haz de electrones incidentes sobre la muestra ha sido de 20 kV. Las señales analizadas corresponden, en todos los casos, a transiciones $K\alpha$. Las muestras se preparan sobre un soporte metálico, al que se fijaron mediante una cinta adhesiva. Los valores mostrados en las tablas que a continuación detallaremos son

valores medios de tres medidas efectuadas en zonas diferentes del sólido, siendo el error en todos los casos inferior al 5%.

III.4.2.- Resultados y discusión

En la Tabla III.3 se muestran los porcentajes en peso y molares superficiales de Al, V y P, así como, las relaciones molares, Al/V y P/Al+V, para cada uno de los sólidos analizados. Por su parte, en las Figuras III.5 y la Tabla III.4 se comparan los valores másicos y superficiales, así como, los valores de vanadio superficial (Vs), calculado a partir del valor másico de vanadio, recogidos en la Tabla III.2, y la relación $V_{EDX}/másico$.

Tabla III.3.-Composición química superficial de los sólidos sintetizados.

Catalizador	Composición química (% molar)				Al/V (relación molar)	P/Al+V (relación molar)
	O	Al	V	P		
AIVPO	67.2	9.8	6.7	15.3	1.5	0.9
AIVPO-450	57.2	12.0	10.2	20.6	1.2	0.9
AIVPO-550	61.7	11.2	8.7	18.3	1.3	0.9
AIVPO-I	57.3	16.7	7.0	19.0	2.4	0.8
AIVPO-I-450	61.6	15.3	6.0	17.2	2.6	0.8
AIVPO-I-550	66.5	12.8	6.1	14.6	2.1	0.8
AIVPO-II	60.7	10.7	10.8	17.4	1.0	0.8
AIVPO-II-450	60.1	11.2	11.1	17.6	1.0	0.8
AIVPO-II-550	61.7	11.1	11.2	16.0	1.0	0.7
AIVPO-III	61.1	7.6	14.8	16.1	0.5	0.7
AIVPO-III-450	59.9	6.9	17.3	15.9	0.4	0.6
AIVPO-III-550	61.7	6.0	18.1	14.2	0.3	0.6
VPO	62.3	-	22.3	14.3	-	0.7
VPO-450	61.2	-	23.8	15.0	-	0.6
VPO-550	61.7	-	23.7	14.6	-	0.6

Tabla III.4.- Valores de la relación molar superficial y másica iones metálicos del sólido y valores de vanadio superficial (V_s).

Catalizador	EDX/másico (% molar)		V_s mmol/g
	Al	V	
AIVPO	1.17	0.84	2.57
AIVPO-450	1.06	0.96	3.16
AIVPO-550	1.11	0.92	3.27
AIVPO-I	0.95	0.95	1.50
AIVPO-I-450	1.00	0.89	2.36
AIVPO-I-550	0.93	1.06	2.81
AIVPO-II	0.95	0.90	2.53
AIVPO-II-450	0.98	0.91	3.83
AIVPO-II-550	1.07	0.95	3.87
AIVPO-III	1.29	0.77	3.17
AIVPO-III-450	1.07	0.86	5.08
AIVPO-III-550	1.03	0.96	5.37
VPO	-	1.04	5.50
VPO-450	-	1.09	6.76
VPO-550	-	1.08	6.10

$V_s = \text{mmol } V_{\text{másico}}/\text{g} \cdot (V_{\text{EDX/másico}})$

Indicar, que el análisis superficial de los sólidos sin calcinar además de Al, V, P y O se detectaron pequeñas cantidades de Cl, excepto en AIVPO-I. El porcentaje molar de cloro es 1.01% para el sistema AIVPO, 0.36% para el sistema AIVPO-II y 0.41% para el sistema AIVPO-III. Por su parte, las muestras calcinadas no muestran la presencia de Cl en ningún caso.

Como puede observarse, para los sistemas ternarios sin calcinar existe un enriquecimiento de aluminio en el sistema con el menor contenido de este elemento, AIVPO-III, y en el obtenido

a partir de cloruro de vanadilo. Con el tratamiento térmico, se observa un contenido en Al similar en la superficie y en el bulk. Por lo que al vanadio se refiere, en todos los sistemas ternarios existe un empobrecimiento superficial, especialmente, en los sistemas sin calcinar. Por el contrario en el sistema de referencia el contenido superficial de vanadio es muy similar al del bulk. En cuanto al contenido en fósforo, en los sistemas ternarios existe un ligero exceso en relación al bulk mientras que en el sistema binario existe un ligero empobrecimiento, Figura III.5.

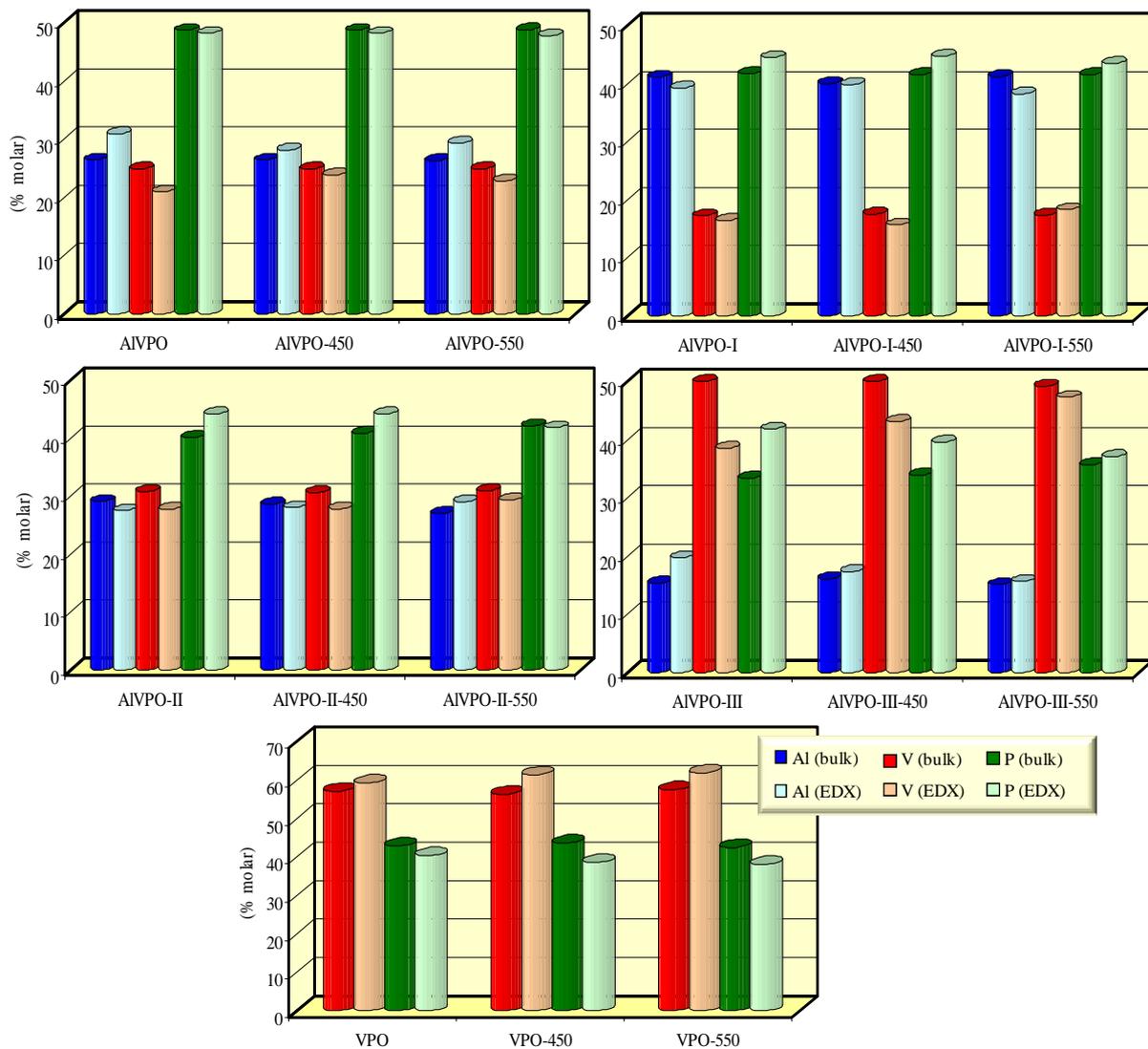


Figura III.5.- Comparación entre los valores obtenidos de Al, V, P másico (ICP) y superficial (EDX).

CAPÍTULO IV

CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y ESTRUCTURAL

Además de la caracterización textural, la caracterización estructural de los sólidos, que conforman la presente Memoria, se ha llevado a cabo empleando diferentes técnicas instrumentales complementarias. El objetivo principal es el de identificar la naturaleza de la(s) fase(s) presentes en los sólidos sintetizados, así como, los cambios que tales fases puedan experimentar en función de las variables adoptadas en el proceso de preparación de tales sólidos: sal de vanadio de partida, relación molar V/Al y tratamiento térmico.

Las técnicas utilizadas han sido:

1. Adsorción de nitrógeno a la temperatura del N₂ líquido.
2. Difracción de rayos-X, RX.
3. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico, RMN.
4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible de reflectancia difusa, UV-Vis.
5. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM.

La caracterización textural se ha utilizado para conocer las propiedades texturales del sólido (área superficial, volumen y tamaño de poro).

El análisis de los diagramas de difracción de rayos-X permitirá conocer el carácter amorfo y/o cristalino de los sólidos así como determinar las fases cristalinas formadas.

La espectroscopia RMN de ángulo mágico de los núcleos ^{31}P , ^{51}V y ^{27}Al se ha utilizado para determinar los entornos químicos en los que se encuentran estos elementos y determinar las posibles modificaciones que pueden experimentar en función de las variables adoptadas en la preparación de los sólidos.

La espectroscopia UV-Vis tiene interés dado que las bandas de transferencia de carga de baja energía para los iones vanadio (oxígeno→vanadio) están muy influenciadas por la coordinación y/o estado de oxidación de los iones. Por ello, nos dará información acerca del estado de oxidación en el que se encuentra el vanadio, así como, de su coordinación en los diferentes sistemas.

Por su parte, la técnica de Microscopía Electrónica de barrido más que información estructural suministrará información de la morfología superficial de los sólidos

IV.1.- CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

En la presente Memoria se han realizado las isotermas de adsorción-desorción a todos los sólidos sintetizados, calcinados y sin calcinar. A partir de los datos experimentales de adsorción-desorción, se calcula el volumen de gas adsorbido, por gramo de sólido, correspondiente a cada presión relativa P/P_0 .

El trazado de las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores se ha efectuado representando los valores del volumen adsorbido por gramo, V_{ads} , frente a la presión relativa P/P_0 . Las isotermas de adsorción de nitrógeno de los sistemas estudiados no presentan gran dispersión, si se tienen en cuenta los cinco tipos de isotermas de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller, Clasificación BDDT [163], Figura IV.1, y los distintos ciclos de histéresis, según la clasificación de de Boer [164], Figura IV.2.

A continuación, se resumen las características de cada una de las isotermas:

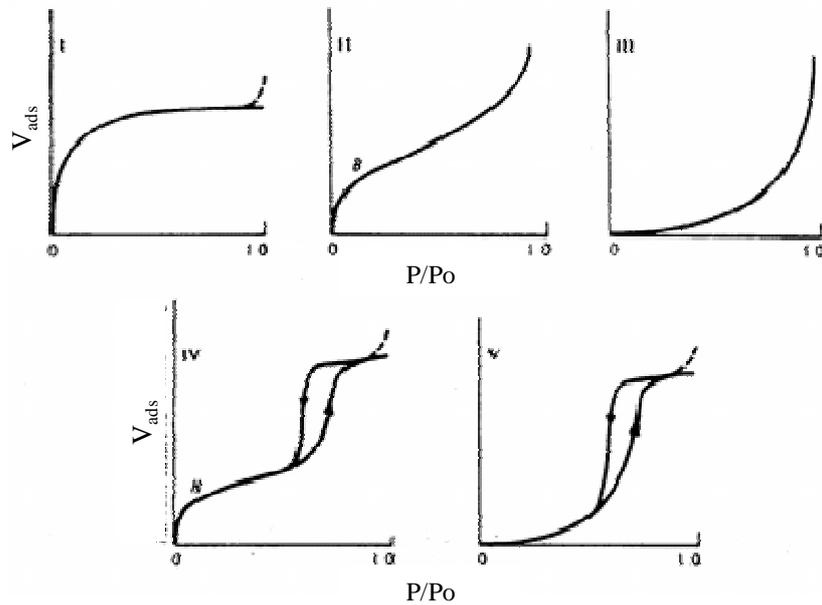


Figura IV. 1.- Tipos de isothermas según la clasificación BDDT [163].

- *Tipo I:* o Langmuir tiene valor asintótico asociado a la monocapa, es característica de sólidos microporosos con un área superficial pequeña.
- *Tipo II:* o isoterma en forma de “S”, es muy común en sólidos no porosos o materiales macroporosos. El punto B corresponde con el recubrimiento total de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapa.
- *Tipo III:* es típica de sistemas en los que las fuerzas de adsorción son relativamente débiles, son poco frecuentes.
- *Tipo IV:* aparece en sólidos mesoporosos, a bajos valores de P/P_o es similar al *tipo II*, pero para valores más altos la adsorción se incrementa teniendo lugar la condensación capilar de los poros del sólido. Generalmente, presentan ciclo de histéresis asociado a esta condensación.
- *Tipo V:* es semejante al tipo III, diferenciándose en que la condensación capilar en los poros tiene lugar a mayores valores de P/P_o .

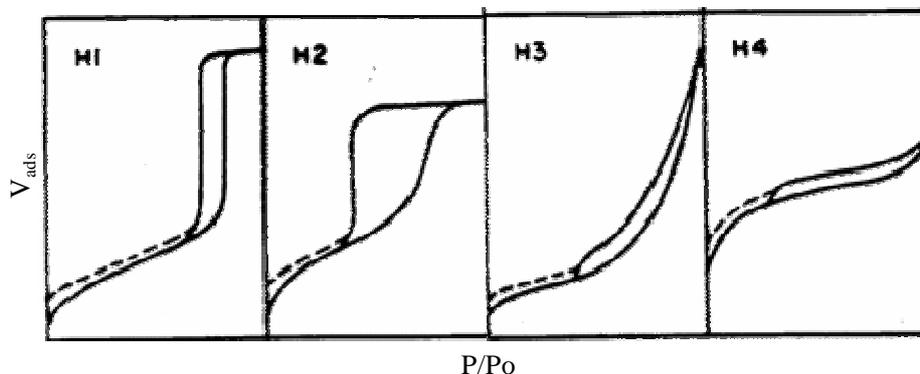


Figura IV.2.- Clasificación de los distintos ciclos de histéresis según de Boer [164].

Aunque aún no está clara la influencia que ejercen los diferentes factores a la hora de determinar la forma de los ciclos de histéresis, sin embargo su forma puede ser asociada a determinadas tipos de estructuras:

- *H1*: se asocia con materiales porosos formados por aglomerados de partículas más o menos esféricas que guardan cierto orden.
- *H2*: se asocia a materiales en los que la distribución y tamaño de poro no son homogéneos.
- *H3*: aparece en agregados de partículas con forma de platos dando poros “slit-shaped”.
- *H4*: se asocia a “slit-shaped” estrechos.

IV.1.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

Las propiedades texturales de los sólidos se han determinado a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77° K), utilizando para ello un analizador Micromeritics ASAP 2000. Previo al análisis, se pesan 0.20-0.30 g de muestra que es desgasificadas a una presión de 0.1 Pa y una temperatura de 50°C durante al menos 12 horas. La superficie específica se ha obtenido por el método BET, en el intervalo de presiones relativas 0.05-0.35, asumiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de 0.162 nm².

IV.1.2.- Resultados y discusión

En la Figura IV.3, se recogen la evolución y forma de las isothermas de adsorción-desorción de los sistemas obtenidos a partir de tricloruro de vanadilo, mientras que en las Figuras IV.4 a IV.6 se presentan las isothermas de los diferentes sistemas sintetizados a partir de vanadato amónico, por último, en la Figura IV.7 se recogen las isothermas de los sistemas de referencia VPO. Por su parte, en la Tabla IV.1 se recogen las propiedades texturales para todos los sistemas.

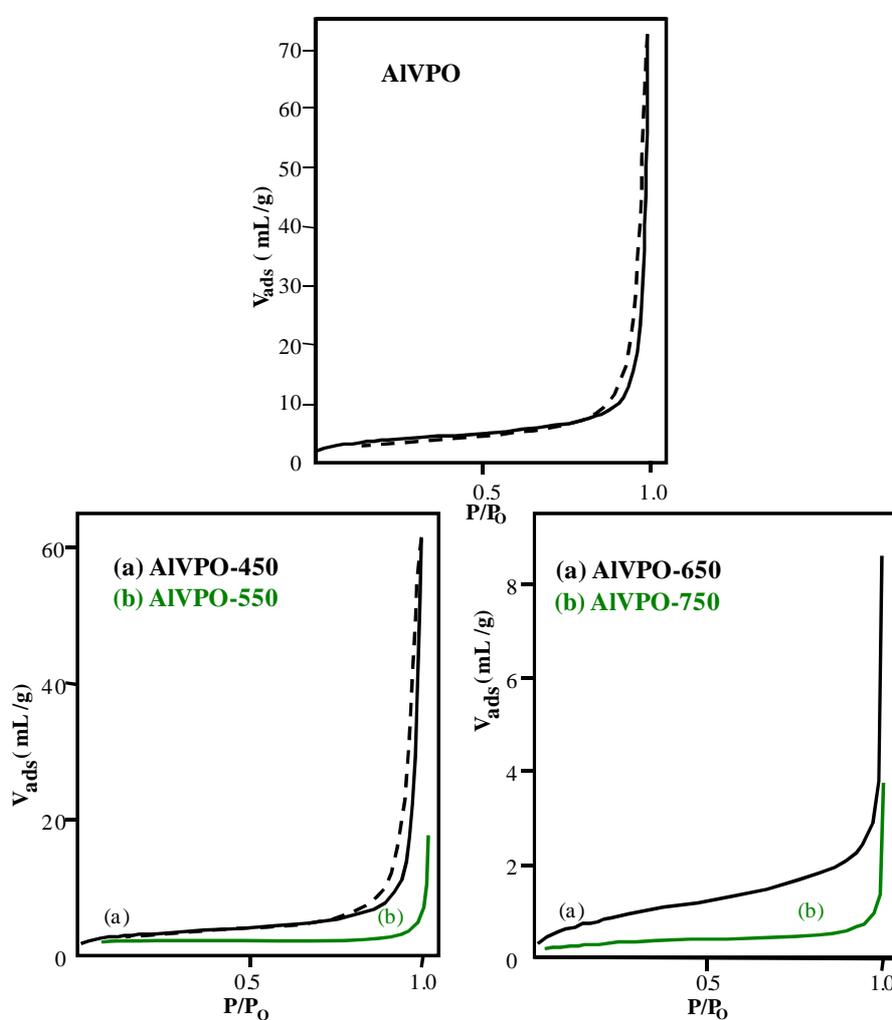


Figura IV.3.- Isothermas de adsorción del sistema AIVPO.

— isoterma de adsorción; - - isoterma de desorción.

a) Isotermas de adsorción-desorción

El sólido sin calcinar, AIVPO, y el calcinado a 450°C, AIVPO-450, Figura IV.3, presentan isotermas tipo IV de acuerdo a la clasificación BDDT [163], propias de los sólidos mesoporosos o macroporosos, por lo que para su determinación será necesario un análisis del tipo de poros que presenta el sólido. Como puede observarse, Tabla IV.1, existe en este sólido un predominio de macroporos, tres veces más, que de microporos. El ciclo de histéresis, de ambas isotermas, es semejante al tipo H1 de la clasificación de De Boer [164], asociados a sólidos mesoporosos. En lo que se refiere a las isotermas de los sistemas calcinados a temperaturas superiores, AIVPO-550, AIVPO-650 y AIVPO-750, son de tipo II, sin ciclo de histéresis, un comportamiento propio de adsorbentes no porosos.

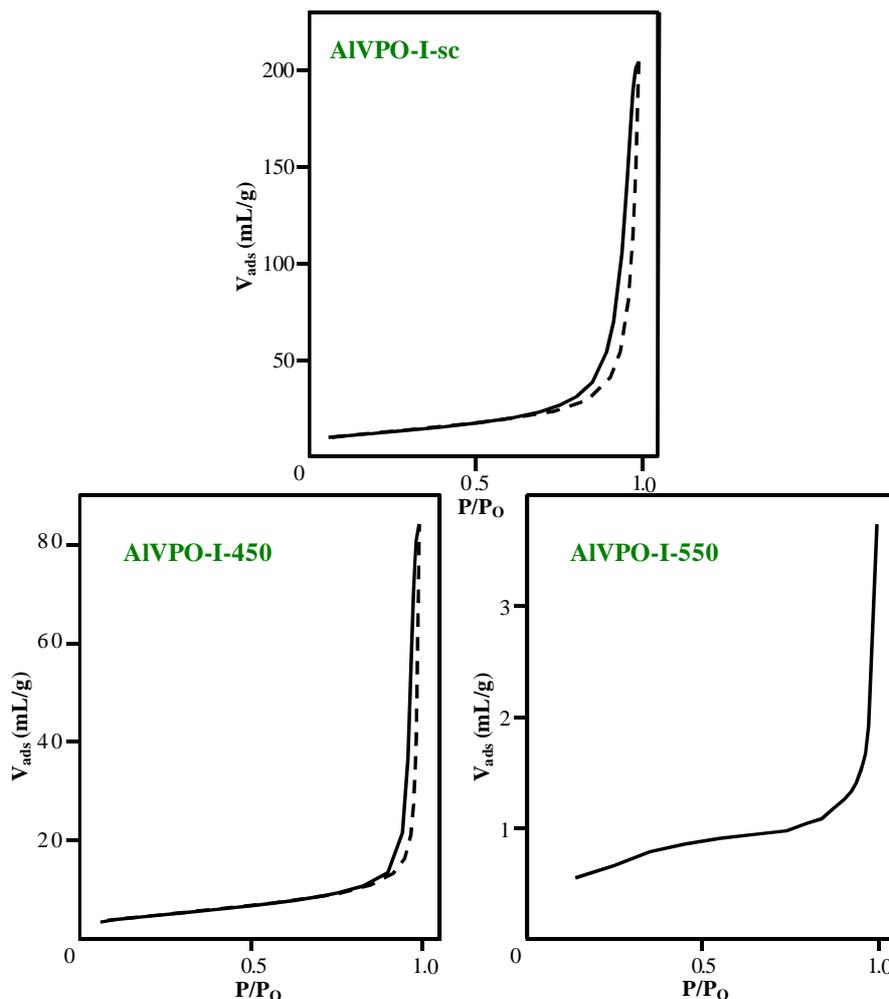


Figura IV.4.- Isotherma de adsorción del sistema AIVPO-I.
- isoterma de adsorción; - - isoterma de desorción.

Por otro lado, los sólidos sin calcinar de los sistemas obtenidos a partir de vanadato amónico, AIVPO-I, AIVPO-II y AIVPO-III, así como, el sólido calcinado a 450°C con mayor contenido en aluminio, AIVPO-I-450, Figuras IV.4 a IV.6, presentan también isothermas correspondientes al tipo IV de la clasificación BDDT [163] con un ciclo de histéresis bien definido perteneciente al tipo H1 de la clasificación de Boer [164], que indicaría la presencia de mesoporos en el sólido. El análisis de los poros que presentan estos sistemas, Tabla IV.1, se observan que se sitúan en torno al 50% de macroporos y mesoporos, sin que se de un predominio claro de un tipo de poros.

Por su parte, el sólido con mayor contenido en aluminio calcinado a 550°C, AIVPO-I-550, así como el resto de los sólido calcinados, AIVPO-II-450, AIVPO-II-550, AIVPO-III-450 y AIVPO-III-550, Figuras IV.4 a IV.6, muestran una isoterma reversible del tipo II, sin ciclo de histéresis, un comportamiento propio de adsorbentes no porosos, como se ha indicado con anterioridad.

También los sistemas de referencia, VPO, Figura IV.7, también muestran isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno reversibles del tipo II, sin ciclo de histéresis.

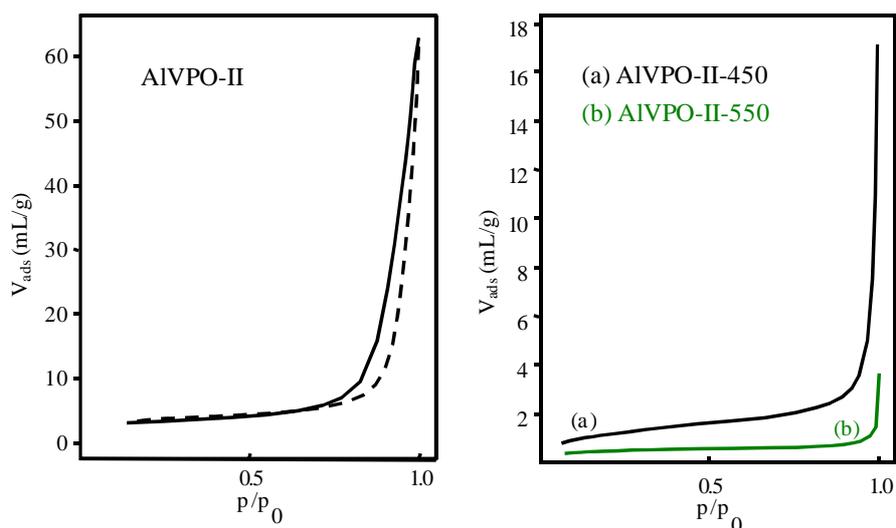


Figura IV.5.- Isotherma de adsorción del sistema AIVPO-II.
- isoterma de adsorción; -- isoterma de desorción.

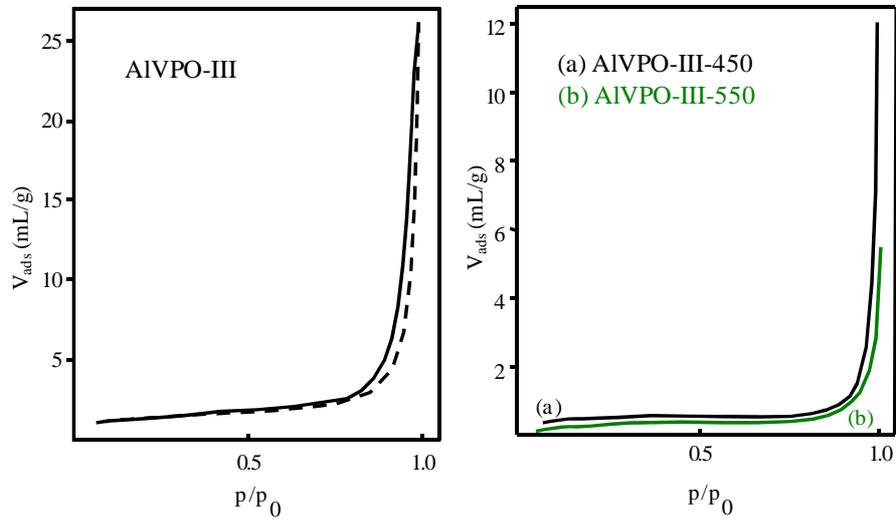


Figura IV.6.- Isotherma de adsorción del sistema AIVPO-III.
- isoterma de adsorción; -- isoterma de desorción.

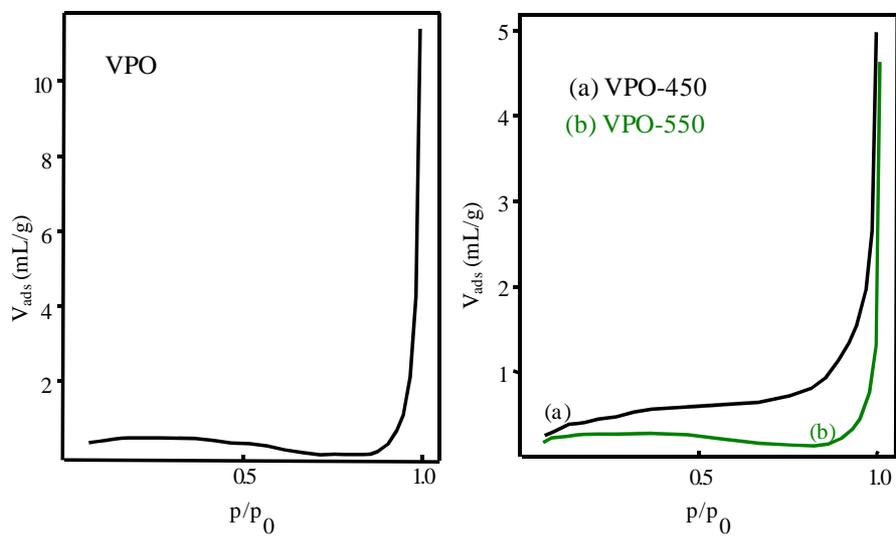


Figura IV.7.- Isotherma de adsorción del sistema VPO.
- isoterma de adsorción

b) Propiedades texturales

La Tabla IV.1 muestra los valores de área superficial (S_{BET}), el volumen (V_p) y diámetro medio de poro (d_p) de todos los sistemas obtenidos para la presente Memoria.

Tabla IV. 1.- Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_p (mL/g)	d_p (nm)	($\%$)	
				mesoporos	macroporos
AIVPO	12.6	0.07	22.2	29.20	70.21
AIVPO-450	10.9	0.07	24.9	26.73	72.40
AIVPO-550	2.9	-	-	-	-
AIVPO-650	3.1	-	-	-	-
AIVPO-750	1.0	-	-	-	-
AIVPO-I	43.2	0.21	19.2	41.70	50.09
AIVPO-I-450	17.7	0.05	19.2	41.7	52.05
AIVPO-I-550	2.7	-	-	-	-
AIVPO-II	12.0	0.08	11.9	68.00	32.00
AIVPO-II-450	4.3	0.02	15.9	41.94	58.05
AIVPO-II-550	1.0	-	-	-	-
AIVPO-III	4.8	0.03	25.1	49.13	50.87
AIVPO-III-450	1.9	-	-	-	-
AIVPO-III-550	1.4	-	-	-	-
VPO	2.0	-	-	-	-
VPO-450	1.8	-	-	-	-
VPO-550	0.9	-	-	-	-

Como era de esperar, el mayor valor de superficie de los sistemas AIVPO corresponde al sólido sin calcinar, siendo su valor semejante, sólo un 10% menor, al del sólido calcinado a 450°C. Sin embargo, al calcinar por encima de 450°C la disminución de superficie se hace muy evidente. De hecho, el sistema AIVPO-450 presenta una superficie un 75% mayor que los sólidos calcinados a 550°C y 650°C en los que el tratamiento térmico no supone cambio alguno. Sin embargo, al calcinar a 750°C tiene lugar la pérdida prácticamente total de superficie.

Por lo que respecta a los sistemas obtenidos a partir de vanadato amónico, puede observarse como la calcinación supone una disminución apreciable de la superficie BET, que se acentúa al aumentar la temperatura de calcinación. De hecho los sistemas calcinados a 550°C muestran valores muy bajos ($<2.7 \text{ m}^2/\text{g}$). No obstante, el efecto que la composición tiene sobre la superficie es más significativo que el tratamiento térmico del mismo. Así, los sólidos con mayor porcentaje de aluminio son los que exhiben mayores valores de superficie con independencia del tratamiento térmico. De hecho, el sistema AIVPO-I exhibe valores que son casi tres veces mayores que los correspondientes del sistema AIVPO-II, que a su vez exhibe valores superiores que el AIVPO-III.

En lo que respecta al sistema VPO, sin calcinar y calcinado, exhibe unos valores de superficie considerablemente inferiores a los sistemas ternarios, mostrando el sistema sin calcinar un valor muy bajo ($2 \text{ m}^2/\text{g}$), que es similar, por otra parte, a los reportados para esta clase de sólidos [45,64].

Los valores de volumen y diámetro de poro obtenidos para los sólidos que exhiben porosidad, Tabla IV.1, está de acuerdo con la pérdida de porosidad que tiene lugar al calcinar los sólidos y al aumentar la cantidad de vanadio en el medio de precipitación.

IV. 2.-DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

IV.2.1- Dispositivo y condiciones experimentales

Los diagramas de difracción de rayos-X de los diferentes sólidos se han obtenido con un difractómetro convencional Siemens, D-5000 con el goniómetro y la toma de datos automatizada con un sistema DACO-MP. Se trabajó con la radiación K_{α} del Cu ($\lambda=1.5417 \text{ \AA}$), generada a partir de un tubo de difracción de rayos-X con ánodo de Cu, a 35 kV y 20 mA, un filtro de Ni y un monocromador de grafito.

El método utilizado, en todos los casos, ha sido el de barrido continuo, $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 75^{\circ}$, con una velocidad de goniómetro de $2^{\circ}/\text{min}$.

Las muestras se prepararon depositando el sólido, pulverizado en un mortero de ágata, sobre un portamuestras de aluminio con una superficie aproximada de 4 cm^2 y un grosor suficiente como para que la radiación no penetre hasta el aluminio a fin de eliminar las líneas de difracción de este material.

IV.2.2.- Resultados y discusión

Los diagramas de difracción de rayos-X de los sólidos ternarios sin calcinar y calcinados aparecen recogidos en la Figura IV.8, por su parte, en la Figura IV.9 se muestran los difractogramas obtenidos para los sistemas de referencia VPO.

a) Sistemas a partir de cloruro de vanadilo

El análisis de los diagramas de difracción de rayos-X para el sistema AlVPO, Figura IV.8 (A) pone de manifiesto que la cristalinidad aumenta con el tratamiento térmico. Así, el sólido sin calcinar muestra un difractograma característico de un sólido amorfo. No obstante, el

ensanchamiento de la línea de base entre $2\theta=20-30^\circ$ puede relacionarse con la presencia de un fosfato de aluminio amorfo [132], mientras que las líneas de difracción, de muy baja intensidad, que aparecen a $2\theta=5.1^\circ$ ($d=17.34$); $2\theta=7.8^\circ$ ($d=11.35$); $2\theta=11.0^\circ$ ($d=8.00$); $2\theta=17.6^\circ$ ($d=5.04$); $2\theta=31.8^\circ$ ($d=2.81$) y $2\theta=32.8^\circ$ ($d=2.73$) podrían relacionarse con la presencia de hidrógeno fosfatos de vanadilo hidratados, tales como, $\text{VOHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [2], en el sólido.

Tras la calcinación a 450°C , AIVPO-450, se mantiene la predominancia del carácter amorfo, así, el difractograma muestra también la banda ancha entre, aproximadamente, $2\theta=17^\circ-25^\circ$, atribuible a un fosfato de aluminio amorfo, si bien, presenta además una nueva línea de difracción a $2\theta=21.5^\circ$ ($d=4.07$) que puede ser asignada a una fase cristalina del fosfato de aluminio, en concreto, a la α -cristobalita¹. El difractograma exhibe, además, otras líneas, de muy baja intensidad, algunas de las cuales, como las que aparece a $2\theta=26.2^\circ$ ($d=3.40$) y $2\theta=28.1^\circ$ ($d=3.18$), pueden ser atribuidas a un fase de fosfato de vanadilo, concretamente, la fase β ($\beta\text{-VOPO}_4$)².

Por su parte, en los sólidos calcinados a 550°C y 650°C se observa un notable aumento de la cristalinidad, con líneas de difracción estrechas y de gran intensidad presentes en sus correspondientes difractogramas. Algunas de estas líneas de difracción son atribuibles a la α -cristobalita¹, $2\theta=21.7^\circ$ ($d=5.19$) y $2\theta=28.1^\circ$ ($d=3.17$); mientras que otras se asociarían al $\beta\text{-VOPO}_4$ ², $2\theta=17.5^\circ$ ($d=5.19$); $2\theta=19.5^\circ$ ($d=4.60$); $2\theta=22.3^\circ$ ($d=3.98$); $2\theta=22.8^\circ$ ($d=3.89$); $2\theta=25.6^\circ$ ($d=3.45$); $2\theta=26.2^\circ$ ($d=3.39$); $2\theta=29.2^\circ$ ($d=3.06$) y $2\theta=30.1^\circ$ ($d=2.97$). Además, en ambos difractogramas existen algunas diferencias dignas de mención. Así, en el del sólido calcinado a 650°C la línea más característica de α -cristobalita¹ aumenta en intensidad mientras que una de las líneas del $\beta\text{-VOPO}_4$ ², $2\theta=26.8^\circ$ ($d=3.39$), disminuye ligeramente en relación a las correspondientes líneas presentes en el difractograma del sólido calcinado a 550°C . Asimismo, el difractograma del AIVPO-650 presenta una nueva línea $2\theta=24.83^\circ$ ($d=3.58$) que no puede relacionarse con ninguna de las fases descritas para estos fosfatos.

¹ JCPDS 11-500

² JCPDS 27-948

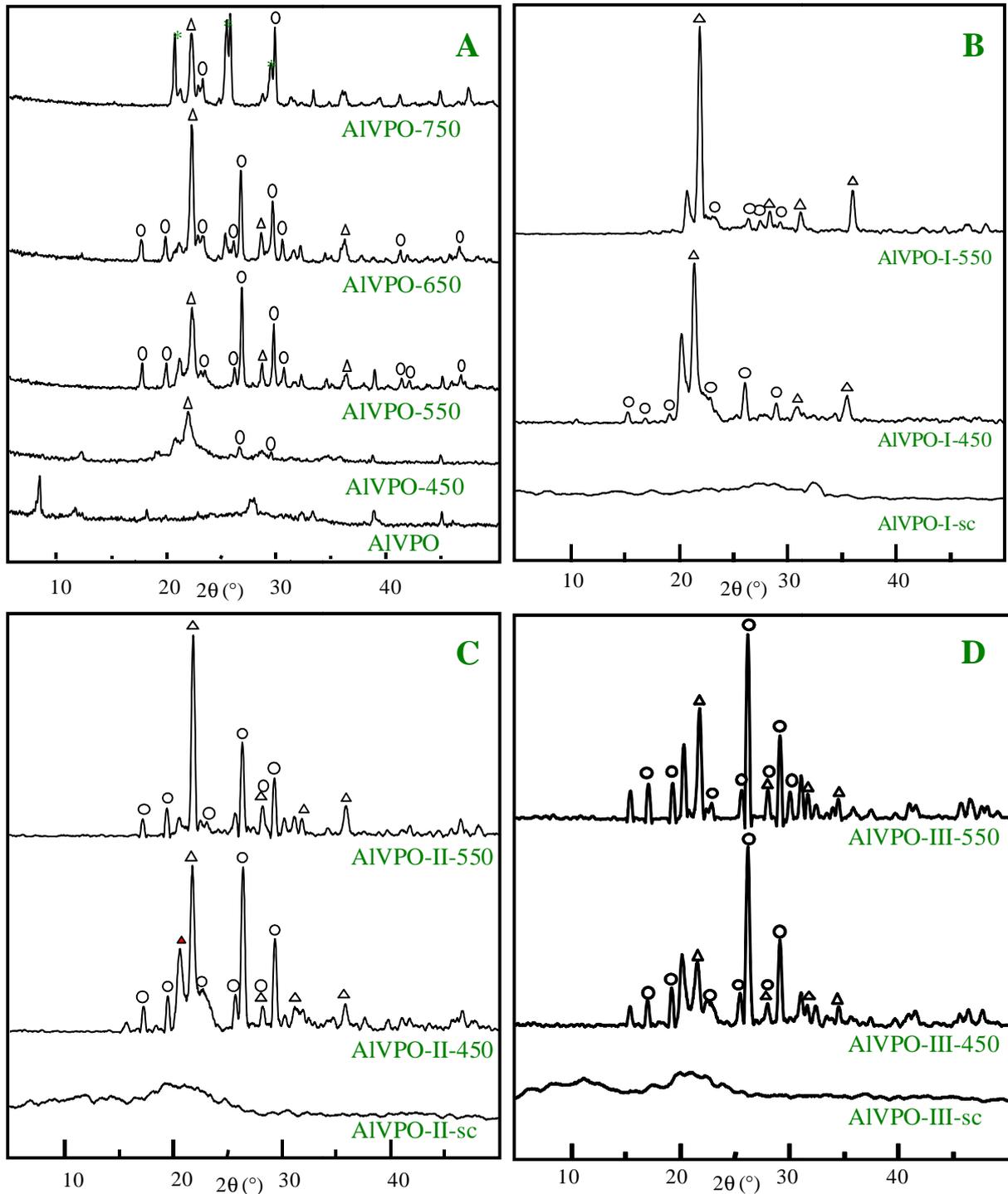


Figura IV. 8.- Diagrama de difracción de rayos-X de los sistemas ternarios.
 Símbolos: Δ - AlPO_4 α -cristobalita (JCPDS 11-500); \circ - β - VOPO_4 (JCPDS 27-948).

En lo que se refiere al sólido AIVPO-750, como puede observarse, Figura IV.8 (A) presenta un difractograma que difiere notablemente de los otros anteriores. Así, aunque exhibe la línea característica de α -cristobalita¹ disminuye en intensidad respecto al sólido calcinado a 650°C, además, desaparecen “prácticamente” todas las líneas asignables al β -VOPO₄². Por otra parte, cabe reseñar la presencia de nuevas líneas de difracción, $2\theta=22.7^\circ$ ($d=3.90$); $2\theta=25.3^\circ$ ($d=3.52$) y $2\theta=29^\circ$ ($d=3.04$); de intensidades apreciables, especialmente, la línea principal, $2\theta=25.3^\circ$, ya presente en el difractograma correspondiente al sólido calcinado a 650°C, que junto con el resto de reflexiones intensas no pueden ser asignadas a ninguna fase cristalina descrita para estos fosfatos. Solamente, y de forma tentativa, la línea que aparece a $2\theta=29^\circ$ ($d=3.04$) y el aumento de intensidad que experimenta la línea $2\theta=22.83^\circ$ ($d=3.58$) podrían estar relacionadas con la presencia de pirofosfato de vanadilo³. No obstante, la existencia de esta fase como tal no es muy probable si se tiene en cuenta la atmósfera oxidante en la que se ha llevado a cabo el proceso de calcinación, más probablemente, el sistema AIVPO-750 se trataría de un compuesto complejo cristalino, en el que el vanadio tendría un menor estado de oxidación, que resultaría de una disolución sólida de los fosfatos existentes, previamente, consecuencia de la alta temperatura a la que ha sido sometido. De hecho, los resultados de ATG apuntan a la formación de una nueva fase por encima de 700°C, tal y como se ha indicado previamente, pág. 33.

b) Sistemas a partir de vanadato amónico

Como puede observarse, Figura IV.8 (B) a (D), los difractogramas que exhiben estos sistemas ponen de manifiesto también el carácter amorfo de los sólidos no sometidos a tratamiento térmico así como la pérdida de este carácter conforme la temperatura de calcinación aumenta.

Así, los difractogramas de los sólidos no sometidos a tratamiento térmico muestran la banda ancha entre $2\theta=20-30^\circ$ característico del fosfato de aluminio amorfo, no apareciendo líneas que pudieran relacionarse claramente con alguna fase de vanadio. En cambio, en los difractogramas de los sólidos sometidos a tratamiento térmico, aparecen no sólo las líneas de

³ JCPDS 34-1381

difracción correspondientes a un fosfato de aluminio en su fase α -cristobalita¹, sino también las correspondientes a un fosfato de vanadilo, en concreto al β -VOPO₄². El carácter cristalino de ambos fosfatos aumenta, además, con el contenido en vanadio, en especial, el β -VOPO₄². En adición a las líneas de difracción anteriores, los difractogramas de los sistemas AlVPO-I-450 y AlVPO-II-450, Figura IV.8 (B) y (C), muestran dos nuevas líneas. Una, menos intensa, a $2\theta=15.5^\circ$ ($d=5.65 \text{ \AA}$), que podría ser del VOHPO₄·0.5H₂O [2], y la otra a $2\theta=20.5^\circ$ ($d=4.36$) que es incompatible con la simetría ortorrómbica de la α -cristobalita¹ y que se asociaría con la presencia de defectos estructurales en su estructura [132]. Ambas líneas desaparecen o disminuyen en intensidad apreciablemente al calcinar los sólidos a 550°C.

Por su parte, en los diagramas del sistema AlVPO-III calcinado, Figura IV.8 (D), se detectan nuevas líneas que no estaban presentes en los diagramas anteriores y que aumentan de intensidad con la calcinación del sólido. Estas líneas son: $2\theta=15.4^\circ$ ($d=5.76$); $2\theta=20.16^\circ$ ($d=4.40$); y $2\theta=31.8^\circ$ ($d=2.88$) y podrían relacionarse con la presencia de V₂O₅⁴ en el sólido. La formación de V₂O₅ se explicaría por la menor relación P/V+Al que presenta este sistema, Tabla III.2.

c) Sistemas de referencia

Como puede observarse, Figura IV.9, el difractograma obtenido para el sistema sin calcinar corresponde, de nuevo, al de un sólido con un bajo grado de cristalinidad. Sólo es destacable la presencia de dos líneas anchas de difracción centradas, aproximadamente, a $2\theta=14^\circ$ ($d=6.34$) y $2\theta=29^\circ$ ($d=3.12$) que pueden ser asignadas a la fase de hidrogeno fosfato de vanadilo, VOPO₄·0.5H₂O [2].

La calcinación del sistema VPO supone su transformación en un sólido cristalino, de acuerdo a las líneas de difracción intensas y bien definidas que presentan los difractogramas, especialmente, el correspondiente al sólido calcinado a 550°C. El análisis de dichas líneas indica la presencia de β -VOPO₄², cuya presencia en lugar de pirofosfato de vanadilo, la fase que cabría esperar de acuerdo al método de síntesis llevado a cabo, se explicaría teniendo en cuenta que el tratamiento térmico se ha llevado a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, lo que favorece

⁴ JCPDS 9-387

la oxidación del pirofosfato [165]. Además, el difractograma exhibe otras líneas de baja intensidad que aparecen a $2\theta=18^\circ$ ($d=4.89$), $2\theta=20.5^\circ$ ($d=4.37$), $2\theta=21.5^\circ$ ($d=4.15$), $2\theta=28^\circ$ ($d=3.18$) y $2\theta=31.5^\circ$ ($d=2.83$) que pueden relacionarse con la presencia de $V_2O_5^4$ en el sólido, cuya presencia se explicaría porque estos sólidos tienen una relación P/V aproximadamente de 0.75. Los resultados obtenidos por rayos-X indicarían una clara influencia de la presencia simultánea de vanadio y aluminio sobre la morfología de los correspondientes sistemas binarios. Así, la presencia de aluminio retarda la cristalización de la fase de vanadio, el VPO sin calcinar exhibe algo de cristalinidad mientras que los sistemas ternarios no, por su parte, la presencia de vanadio favorece la cristalización del fosfato de aluminio. De hecho, el fosfato de aluminio por debajo de 1000°C exhibe un carácter totalmente amorfo mientras que los sistemas ternarios presentan un grado de cristalinidad importante a partir de una temperatura de calcinación de 550°C . Esto está de acuerdo con resultados previos de nuestro Equipo de Investigación que han puesto de manifiesto que la presencia de boro también acelera la cristalización del fosfato de aluminio en sistemas $\text{AlPO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ [141] mientras que la presencia de Al_2O_3 o TiO_2 la retardan [129,132].

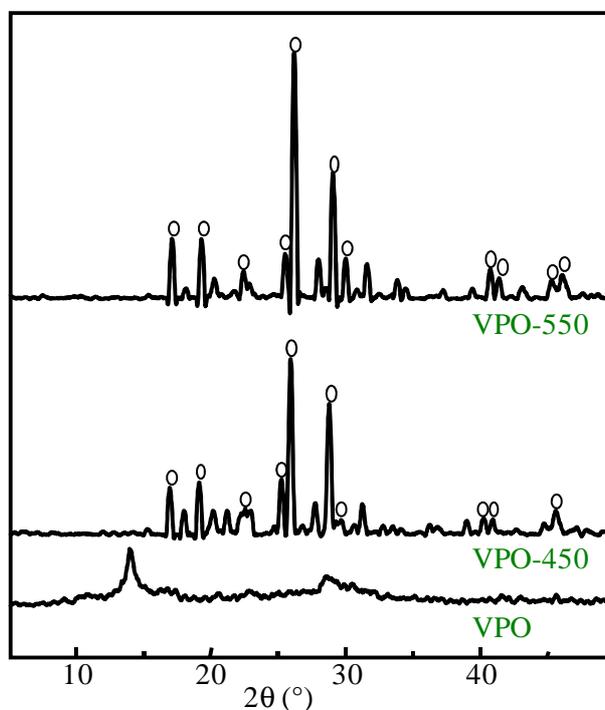


Figura IV. 9.- Diagrama de difracción de rayos-X del sistema de referencia VPO.

Símbolos: -o- $\beta\text{-VOPO}_4$ (JCPDS 27-948).

IV.3.- ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ÁNGULO MÁGICO

IV.3.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

Los espectros RMN del ^{51}V , ^{31}P y ^{27}Al se realizaron, a temperatura ambiente, con un espectrómetro multinuclear Bruker ACP-400, con transformadas de Fourier y campo magnético externo de 9.4 T, a las frecuencias de resonancia de 105.25, 161.98 y 104.26 MHz, respectivamente. Se empleó la técnica MAS (“Magic Angle Spinning”) con rotores de dióxido de circonio que fueron girados, alrededor del ángulo mágico ($54^{\circ}44'$, con respecto al campo magnético), con una frecuencia de 5.5 kHz a excepción de los espectros de ^{51}V que fueron realizados, a tres frecuencias diferentes, 3.5; 5.5 y 6 kHz con el fin de poder asignar mejor las resonancias por comparación de los tres espectros. La cantidad de muestra colocada en el rotor fue de unos 200 mg con un volumen aproximado de 0.35 cm^3 . Se realizaron ensayos en blanco con el rotor para comprobar su contribución a los espectros, que en todos los casos fue nula.

Tabla IV.2.- Condiciones experimentales adoptadas en la realización de los espectros de RMN de ángulo mágico

	^{51}V	^{31}P	^{27}Al
Frecuencia del espectrómetro (MHz)	105.25	161.98	104.26
Frecuencia MAS (kHz)	3.5 ; 5.3 ; 6	3.5	3.5
Pulso de radiofrecuencia (μs)	5	2.6	2
Tiempo de reciclaje (s)	5	6	2
Referencia externa	VOCl_3	H_3PO_4	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$

El espectro del ^{51}V fue realizado después de un pulso de excitación de 5 μs y tiempo de reciclaje de 5 s. Por su parte, el espectro del ^{31}P fue realizado con un pulso de excitación de 2.6 μs y tiempo de reciclaje de 6 s. Por último, el espectro del ^{27}Al fue obtenido después de un pulso de 2 μs y un tiempo de reciclaje de 2 s. Como referencia externa estándar, para el desplazamiento químico del vanadio se utilizó VOCl_3 , y para el fósforo y aluminio disoluciones acuosas de H_3PO_4 y $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente.

La señal de RMN no ha sido tratada con ningún procedimiento matemático, como multiplicación por una función exponencial, a fin de que el análisis sea cuantitativo. Asimismo, no se han corregido los efectos cuadrupolares de los desplazamientos químicos.

En todos los casos, las muestras han estado un tiempo mínimo de 72 h en estufa, a 120°C.

Todos los datos sobre las condiciones en que se han realizado los espectros RMN de ^{51}V , ^{31}P y ^{27}Al aparecen recogidos en la Tabla IV.2 de forma esquemática.

IV.3.2.- Resultados y discusión

a) Espectros RMN de ^{51}V

Los espectros RMN de ángulo mágico del núcleo ^{51}V permiten, a diferencia de la técnica estática o de línea ancha, la asignación de los valores de los desplazamientos químicos isotrópicos de las especies de V^{+5} . En el espectro, aparecen las *spinning sidebands* (SSB) que son líneas debidas a la modulación de frecuencia de la señal por la rotación de la muestra. Estas líneas están separadas unas de otras, exactamente, la frecuencia de espín. Realizando el espectro a diferentes frecuencias de rotación, la asignación de la(s) banda(s) se realiza comparando los espectros y viendo las líneas que no han cambiado de desplazamiento químico. En la presente Memoria se han empleado tres velocidades de acuerdo a las características del aparato utilizado. En la actualidad se están empleando velocidades de giro de hasta 35 kHz (ultra alta velocidad) que permite una perfecta separación de todas las líneas isotrópicas correspondientes a las especies de vanadio presentes en los sólidos, concretamente catalizadores de vanadio soportado, y las SSB [166].

En la Figura IV.10 se muestran los espectros de ^{51}V , obtenidos a diferentes frecuencias de giro correspondiente al sistema AIVPO calcinado y el VPO; mientras que en la Tabla IV.3 se recogen los valores de los desplazamientos químicos isotrópicos.

Como puede observarse el espectro obtenido para el sólido AIVPO-450, Figura IV.10 (A), es claramente diferente al del resto de los sólidos. En él aparece una banda ancha entre -200 y -500 ppm, mientras que el resto de los sólidos presentan espectros con líneas de resonancia bien definidas, lo que pone de manifiesto el carácter cristalino de la fase de vanadio de estos frente al carácter, mayormente, amorfo que exhibe el sistema AIVPO-450 en clara concordancia con los resultados obtenidos por rayos-X. No obstante, la presencia en este sólido de especies de V^{+4} , que por su carácter paramagnético distorsiona y ensancha la señal [167], no puede ser descartada.

Por su parte, los espectros del sistema calcinado a las temperaturas intermedias, 550°C y 650°C, presentan una única serie de SSB, Figura IV.10 (C), lo que indica la presencia mayoritaria de un sólo tipo de vanadio en estos catalizadores. Al comparar entre sí los espectros obtenidos para cada uno de los sólidos se constata que la señal que permanece inalterable con la frecuencia de giro es la que aparece a -760 ppm. Esta señal podría ser adscrita al vanadio en un entorno octaédrico y que podría relacionarse con la fase de $\beta\text{-VOPO}_4$, de acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, anteriormente comentados, y a la proximidad de dicho valor con el descrito en la bibliografía, -730 ppm, para el fosfato de vanadilo [167] y para vanadatos soportados sobre alúmina [168].

Tabla IV.3.- Desplazamientos químicos isotrópicos de ^{51}V

Catalizador	^{51}V δ (ppm)	
AIVPO-450	-	
AIVPO-550	-760	
AIVPO-650	-760	
AIVPO-750	-450	-760
AIVPO-450	-760	-777
AIVPO-550	-760	-777

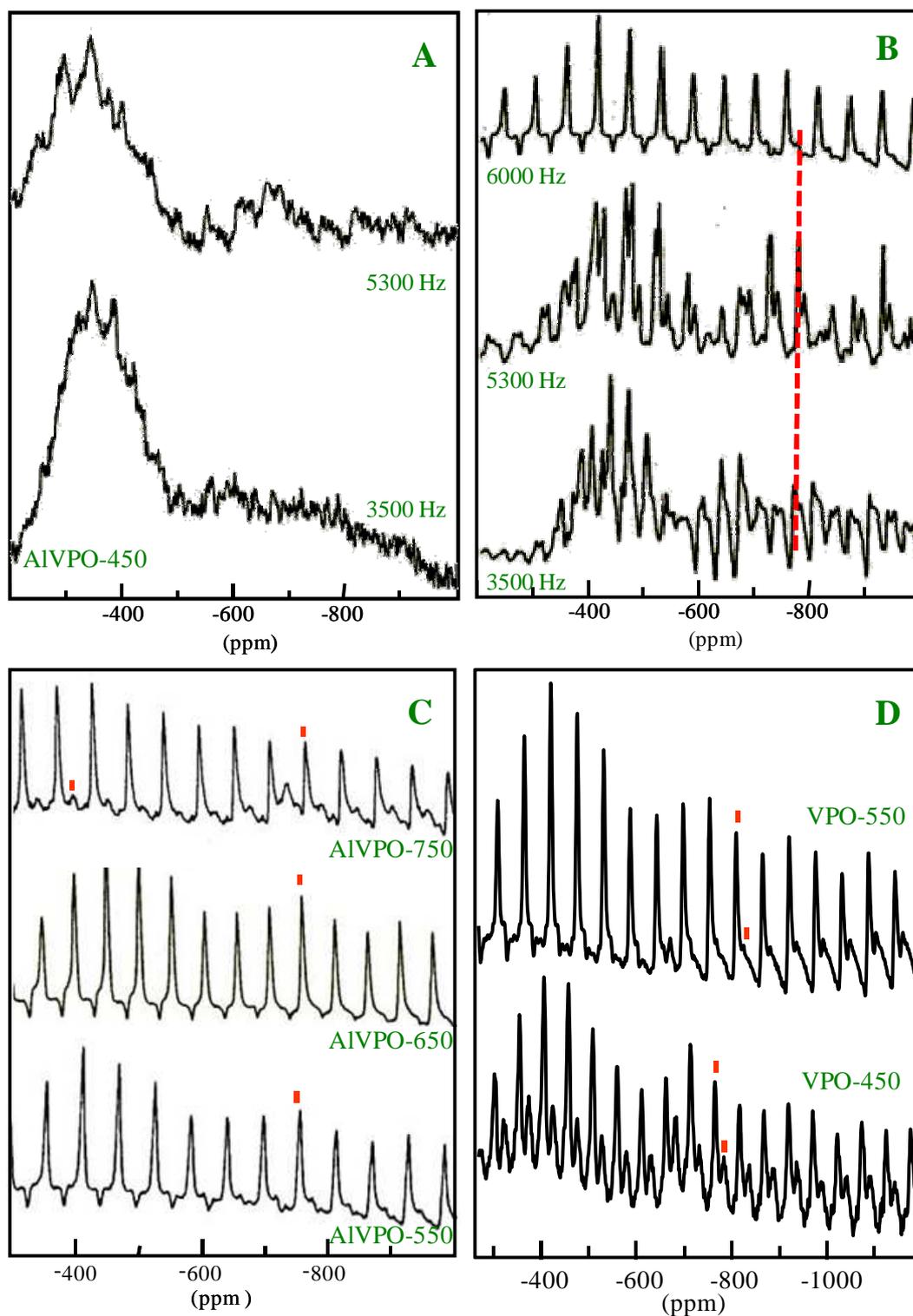


Figura IV.10.- Espectros RMN de ángulo mágico de ^{51}V . (A) AIVPO-450 a las frecuencias de rotación de 3.5 y 5.3 KHz. (B) AIVPO-550 a la frecuencias de rotación de 3.5, 5.3 y 6 KHz. (C) AIVPO-550; AIVPO-650; AIVPO-750 a la frecuencia de rotación de 6 KHz. (D) VPO-450 y VPO-550 a 6 KHz.

Los espectros obtenidos para el sistema calcinado a la mayor temperatura, Figura IV.10 (C), presentan dos series de SSB. En una de ellas, el valor del desplazamiento isotrópico coincide con el obtenido para los sólidos calcinados a las temperaturas intermedias, -760 ppm, mientras que la otra serie de SSB, de mayor intensidad, presenta un valor de desplazamiento menor en términos absolutos, concretamente, -450 ppm. La presencia de esta señal sugiere la existencia en este sólido de un segundo tipo de compuesto de vanadio, cuya simetría local sería muy diferente a la que presenta en el β -VOPO₄. Posiblemente, esta señal se asociaría a un vanadio con un número de coordinación que sería menor al octaédrico, presente en cualquier fase de VOPO₄. Este nuevo compuesto sería el responsable de las líneas de difracción de rayos-X, presentes en este sólido, y que no han sido asignadas a ninguna especie descrita en la bibliografía.

Por su parte, el sistema de referencia VPO calcinado, Figura IV.8 (D), además de la línea principal a -760 ppm que se asociaría a la fase de β -VOPO₄, aparece una segunda señal, cuya intensidad es significativamente inferior a la anterior, localizada a -777 ppm y que se relacionaría a otra fase de VOPO₄ de estructura similar a la del β -VOPO₄.

b) Espectros RMN de ³¹P

En la Figura IV.11 se muestran los espectros RMN de ángulo mágico de ³¹P para los sistemas ternarios mientras que los correspondientes al sistema de referencia VPO se muestra en la Figura IV.12. Los valores de los desplazamientos químicos de las resonancias presentes en cada uno de los espectros se muestran en la Tabla IV.4.

Por lo que al sistema AlVPO se refiere, el espectro del sólido no calcinado, Figura IV.11 (A), muestra una amplia señal con un pico alrededor de -30.6 ppm. La amplitud de dicha señal podría relacionarse con un gran desorden en torno a los átomos de fósforo, que se dispondrían, mayoritariamente, en coordinación tetraédrica [120,132,141,170,171], P(OAl)₄, dado el valor concreto de la resonancia. Sin embargo, el ensanchamiento de la señal podría relacionarse también con la presencia de una fase de fosfato de vanadilo, conteniendo iones V⁺⁴, debido al carácter paramagnético de este ión [167]. Esto vendría a corroborar la asignación realizada a las pequeñas señales presentes en su espectro de difracción de rayos-X, a fases hidratadas de hidrógeno fosfato de vanadilo.

El tratamiento térmico del sistema AlVPO por debajo de 750°C muestra espectros que se caracterizan por la presencia de dos resonancias, como puede observarse en la Figura IV.11 (A). Una de ellas situada alrededor de -30 ppm se relacionaría con fosfato tetraédrico coordinado con aluminio tetraédrico, típico de la estructura del fosfato de aluminio en su fase de α -cristobalita [120,141,170,171]. La otra señal, localizada en torno a -11.5 ppm, cuya intensidad relativa varía de unos espectros a otros siendo máxima para el correspondiente al sólido calcinado a 550°C, que puede ser asignada a la fase β -fosfato de vanadilo [54,167]. El estrechamiento y aumento de intensidad de esta resonancia en el sólido calcinado a 550°C en relación a la del calcinado a 450°C estaría unido a la total cristalización de la fase.

Por su parte, el espectro del sólido calcinado a 750°C presenta únicamente una señal centrada a -29 ppm si bien destaca en ella un hombro a -25 ppm presente también en el espectro del sólido calcinado a 650°C. La presencia de este hombro junto a la disminución, espectro de AlVPO-650, o total desaparición, espectro de AlVPO-750, de la línea de resonancia asignada a β -fosfato de vanadilo, podría relacionarse con la formación de una nueva fase, tal como se adelantaba en el análisis de los correspondientes difractogramas de rayos-X. Además, la proximidad en el valor de esta señal con la debida al fosfato de aluminio parece indicar que en este nuevo compuesto el fósforo tendría un entorno semejante al del fosfato de aluminio, pero con la segunda esfera de coordinación modificada.

En lo que a los sistemas obtenidos a partir de vanadato amónico se refiere, todos ellos presentan espectros análogos entre sí y a los mostrados por el sistema AlVPO, tal como puede observarse en la Figura IV.11 (B) a (D). Así, los espectros de los sistemas no calcinados indicarían también el carácter altamente amorfo de los sólidos así como la existencia de fósforo tetraédrico [120,141,170,171], máximo alrededor de -20 ppm, y de iones V^{+4} en ellos. Estos resultados, de nuevo, estarían en clara concordancia con los obtenidos a partir de la técnica de difracción de rayos-X.

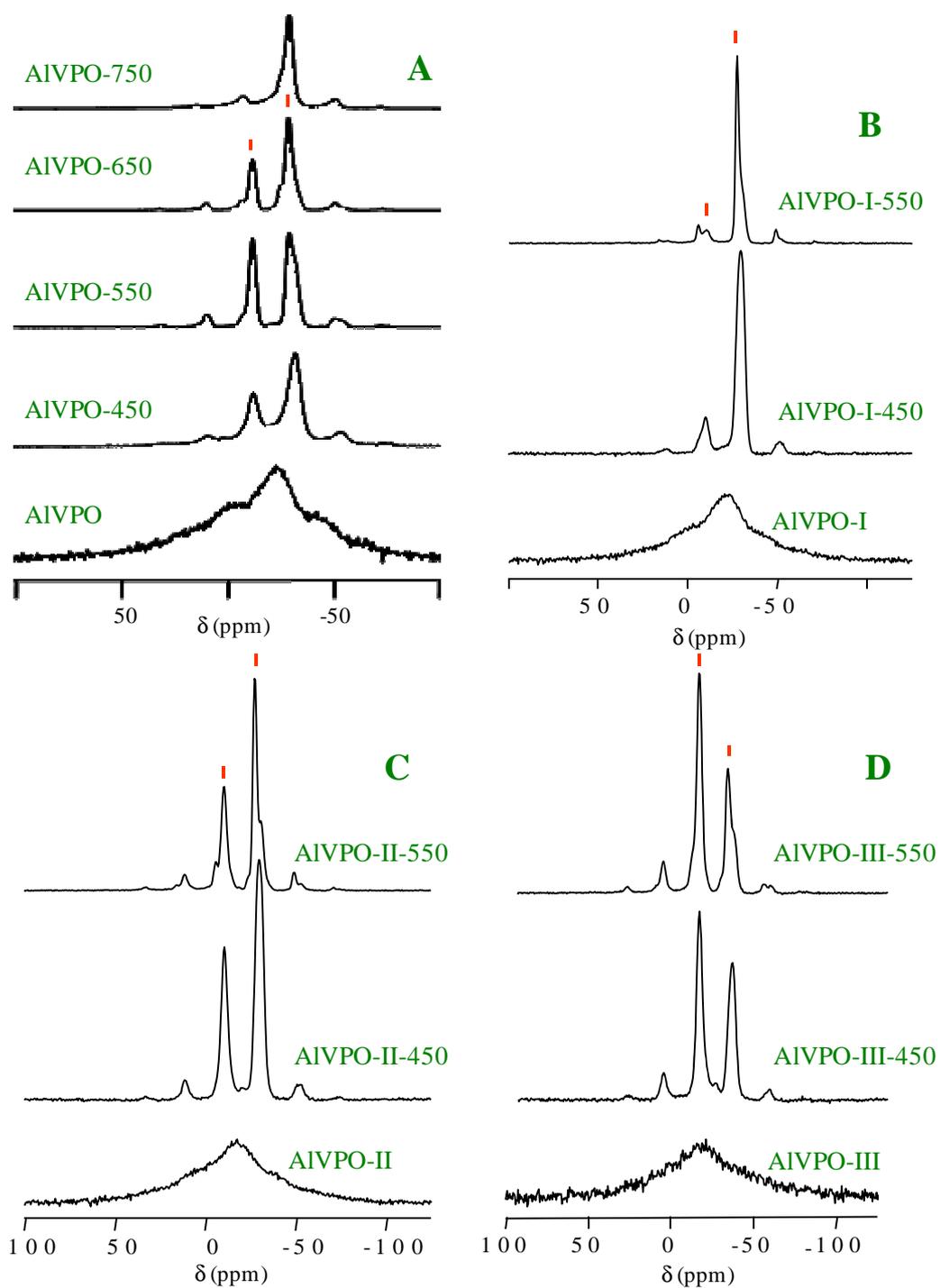


Figura IV.11.- Espectros RMN de ángulo mágico de ^{31}P para los sistemas ternarios.

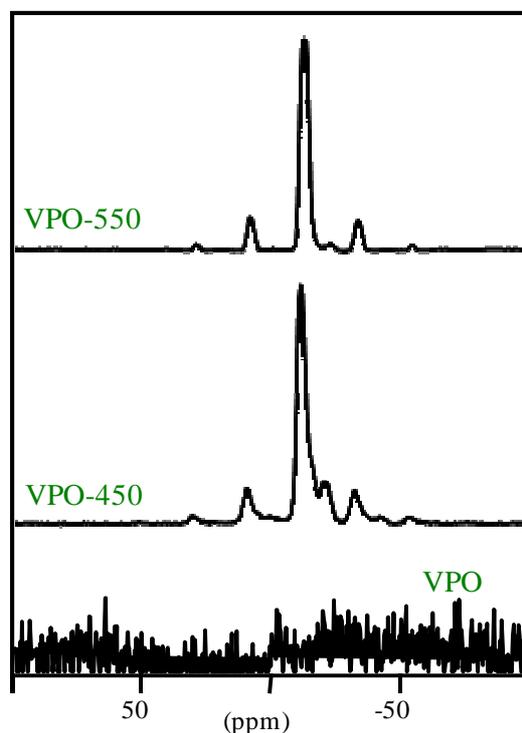


Figura IV. 12.- Espectros RMN de ángulo mágico de ^{31}P para el sistema de referencia.

Por su parte, los espectros de los sistemas calcinados exhiben también sólo dos resonancias alrededor de -10 y -29 ppm, al igual que sucede en el sistema AlVPO, indicando la presencia de β -fosfato de vanadilo y fosfato de aluminio, respectivamente, en ellos. La intensidad relativa de ambas resonancias va en consonancia con la composición química de los sistemas, así como, su estrechamiento con la temperatura de calcinación, indicando, de nuevo, que a 550°C tiene lugar la completa cristalización de dichas fases. Además, los valores de los desplazamientos apenas si sufren cambio con la composición de los sistemas, Tabla IV.4, implicando, por tanto, que no tienen lugar cambios en el entorno electrónico de los átomos de fósforo.

Por último, en lo que respecta a los espectros del sistema de referencia, VPO, mostrados en la Figura IV.12, destaca la ausencia de señales definidas en el espectro del sólido sin calcinar lo que indicaría, al igual que el espectro de difracción de rayos-X, el carácter amorfo del sólido y la presencia de fases con V^{+4} . En cambio, los espectros correspondientes al sistema calcinado exhiben una intensa resonancia, alrededor de -10 ppm, asignable a fósforo en un entorno análogo al de la fase β -fosfato de vanadilo bien cristalizado como ocurre en los sistemas mixtos. También, se observa otra resonancia, alrededor de -20 ppm, de muy baja intensidad,

especialmente, en el sistema calcinado a 550°C, que podría relacionarse con la presencia de α_{II} -VOPO₄ [167].

Tabla IV.4.- Desplazamientos químicos de ³¹P y ²⁷Al.

Catalizador	³¹ P		²⁷ Al	
	δ (ppm)		δ (ppm)	
AIVPO		-30.7	39.4	-7.1
AIVPO-450	-11.9	-31.7	37.5	
AIVPO-550	-11.7	-29.0	38.8	
AIVPO-650	-11.6	-28.6	39.1	28.7
AIVPO-750		-29.1	38.6	33.1 28.7
AIVPO-I		-22.9	40.5	-5.8
AIVPO-I-450	-10.1	-29.9	39.4	
AIVPO-I-550	-10.0	-27.1	40.6	
AIVPO-II		-17.4	40.8	-6.8
AIVPO-II-450	-10.5	-29.8	39.3	
AIVPO-II-550	-10.4	-27.7	40.3	
AIVPO-III		-22.5	41.3	-8.1
AIVPO-III-450	-10.5	-30.5	39.2	
AIVPO-III-550	-10.4	-28.1	40.0	
VPO		-		-
VPO-450	-10.6	-20.2		-
VPO-550	-10.4	-20.2		-

c) Espectros RMN de ^{27}Al

En la Figura IV.13 se muestran los espectros RMN de ángulo mágico del núcleo ^{27}Al obtenidos para los sistemas ternarios sin calcinar y calcinados. Asimismo, en la Tabla IV.4 están recogidos los correspondientes valores de los desplazamientos de las resonancias.

Como puede observarse, Figura IV.13, los espectros de los sistemas no sometidos a tratamiento térmico son muy parecidos entre sí e indicativos del carácter predominantemente amorfo de todos ellos así como de la presencia de Al con una coordinación, principalmente, tetraédrica, pico alrededor de +40 ppm, junto a coordinación octaédrica, pico entorno a -7 ppm.

El tratamiento térmico de todos los sistemas supone la desaparición de la señal a -7 ppm junto con el estrechamiento y ligera disminución de la frecuencia de resonancia de la señal correspondiente al aluminio tetraédrico, Tabla IV.4. Estos hechos sugieren una total eliminación de las moléculas de agua, lo que supone paso de coordinación octaédrica a tetraédrica y la cristalización del AlPO_4 . De hecho, la señal a +39 ppm es típica de aluminio en coordinación tetraédrica compartiendo átomos de oxígeno con tetraedros de fósforo $[\text{Al}(\text{OP})_4]$, correspondiente tanto a la α -cristobalita como a la tridimita [120,141,170,171].

En los espectros correspondientes al sistema AlVPO calcinado a 650 y 750°C, Figura IV.13 (A), aparecen además otras señales de resonancia, de muy baja intensidad. Así, en ambos espectros se aprecia una nueva señal alrededor de +28 ppm, y en el del AlVPO-750 otra más, un poco más intensa que la anterior, a aproximadamente +33 ppm. Los desplazamientos químicos de estas señales, por encima de cero, nos hace suponer que se trata también de aluminio tetraédrico, pero con un entorno electrónico ligeramente diferente al que existe en el fosfato de aluminio y que estaría relacionado con la fase nueva, en la cual estarían implicados también átomos de vanadio, que se forma a temperaturas de calcinación a partir de 650°C.

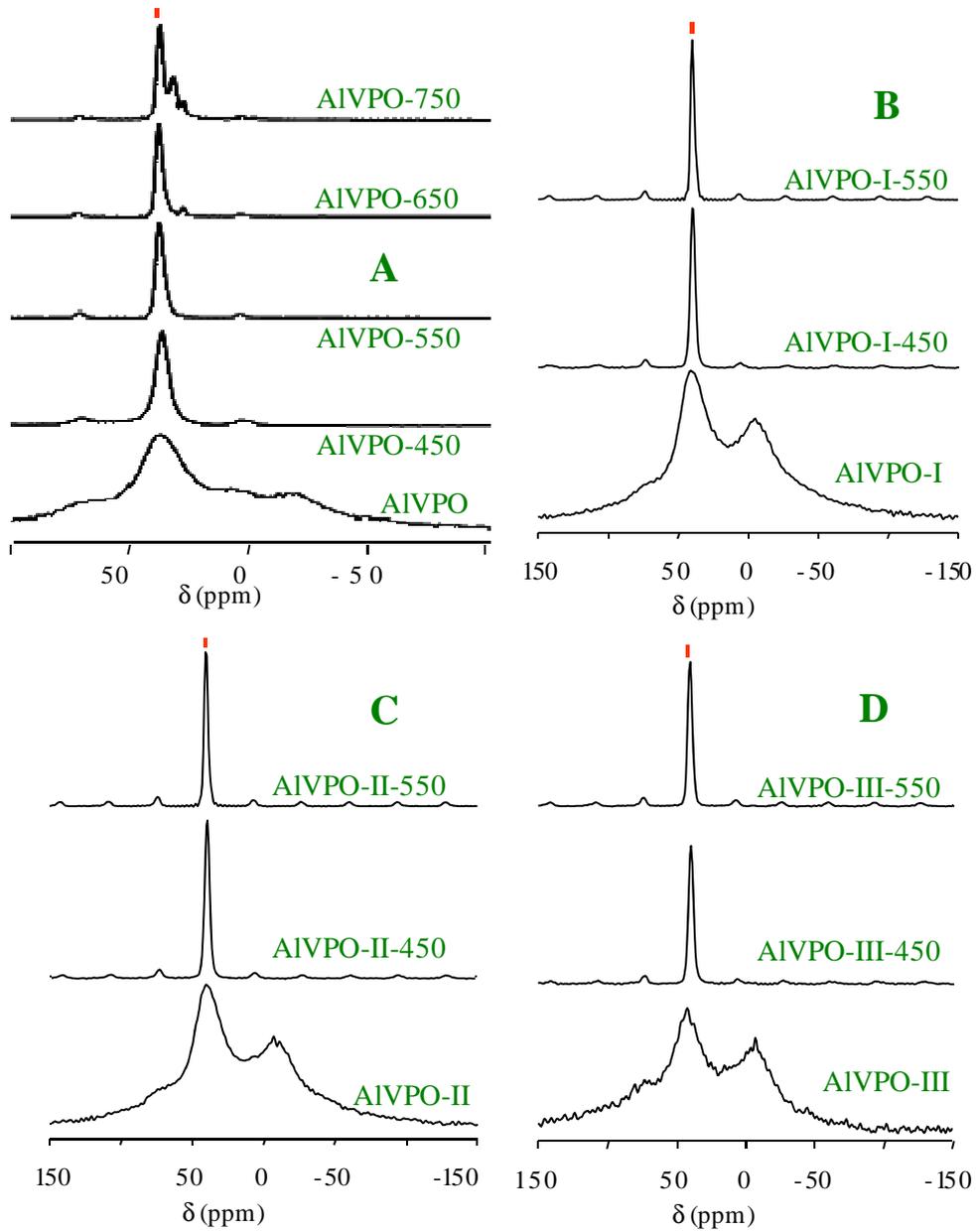


Figura IV.13.- Espectros RMN de ángulo mágico de ^{27}Al para los sistemas ternarios.

IV.4.- ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

IV.4.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

Los espectros UV-Visible de los diferentes sólidos fueron realizados en un espectrofotómetro UV-Visible modelo Cary 1E de Varian, equipado con un dispositivo de reflexión difusa, utilizando como referencia politetrafluoroetileno.

Los espectros se efectuaron a temperatura ambiente, en una región comprendida entre 200 y 800 nm, utilizando un número de barridos de 900 nm/min.

En todos los casos, se representa la intensidad de absorción en unidades Kubelka-Munk frente a longitud de onda, en nanómetros. La confirmación de las bandas en los espectros se ha llevado a cabo mediante el cálculo de la segunda derivada del espectro correspondiente.

IV.4.2.- Resultados y discusión

En la Figura IV.14 se muestran los espectros UV-Vis obtenidos para los sistemas ternarios, por su parte en la Figura IV.15 aparecen los del sistema de referencia VPO.

La asignación de las bandas que aparecen en los diferentes espectros se ha realizado teniendo en cuenta los espectros obtenidos en las mismas condiciones para el V_2O_5 y NH_4VO_3 comercial (no mostrados) y las referencias bibliográficas.

Como puede observarse todos los sistemas, tanto mixtos como el de referencia, presentan espectros similares entre sí, diferenciándose claramente los espectros de los sistemas no calcinados de aquellos correspondientes a los sólidos sometidos a tratamiento térmico. No obstante, no se observan diferencias adicionales ni en función de la sal de vanadio de partida ni de la composición química de los sistemas.

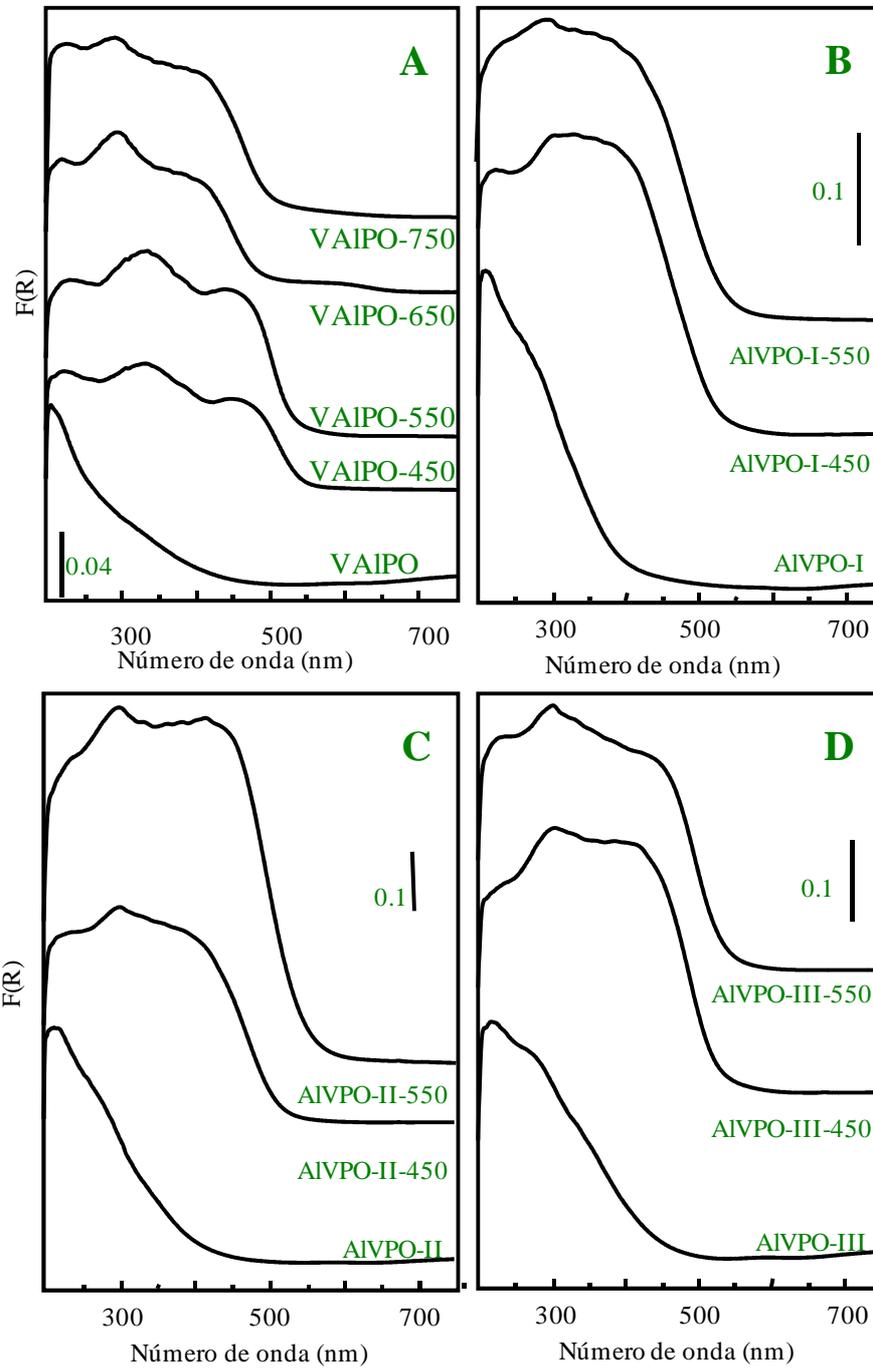


Figura IV.14.- Espectros UV-Visible de los sistemas ternarios.

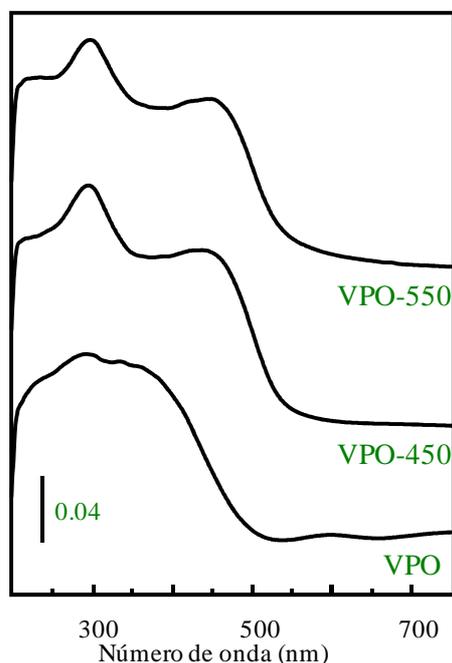


Figura IV.15.- Espectros UV-Visible obtenidos para el sistema de referencia.

Los espectros de los sistemas no calcinados se caracterizan por una amplia banda de absorción por debajo de los 500 nm, aproximadamente, con un máximo más o menos definido en torno a los 230 nm, que puede ser asignada a transferencia de carga implicando iones V^{4+} y oxígeno. La existencia de vanadio en este estado de oxidación se confirma además por la presencia, en la mayoría de estos espectros, de algunas pequeñas absorciones entre 550 y 850 nm que se asignan a transiciones d-d de iones V^{4+} (d^1) [172-174]. Estas absorciones desaparecen después del tratamiento térmico de los sistemas, lo que sugiere una oxidación de V^{4+} a V^{5+} . De hecho, los espectros de los sistemas calcinados muestran, principalmente, bandas de transferencia de carga en el intervalo 300 a 500 nm, que son características de compuestos de vanadio con iones V^{5+} en simetría octaédrica, $V^{5+}=O$, más o menos distorsionada [172-174].

IV.5.- MICROSCOPIA ELETRONICA DE BARRIDO

IV.5.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (“SEM”) se han realizado en un instrumento Jeol, modelo JSM6300, equipado con un Instrumento Oxford, modelo Link ISIS.

IV.5.2.- Resultados y discusión

En las Figuras IV.16 a IV.19 se muestran las microfotografías correspondientes a los diferentes sistemas ternarios, mientras que en la Figura IV.20 aparece la correspondiente al sistema de referencia VPO.

La imagen superficial de los sistemas ternarios, Figuras IV.16 a IV.19, muestran una distribución de partículas poco homogénea en morfología, textura y tamaño. Asimismo, se observa como el tamaño medio de la partícula disminuye ligeramente y su morfología cambia tanto con el contenido en vanadio como con la temperatura de calcinación de los sólidos.

En la vista en detalle de las partículas, se observa que tienen forma más o menos redondeadas sobre la que hay depósitos más pequeños e irregulares. Tentativamente, las partículas esféricas podrían asociarse con la fase de AlPO_4 , ya que son análogas a las observadas por nuestro Equipo de Investigación en catalizadores de $\text{AlPO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ [141] y $\text{AlPO}_4\text{-Cs}$ [144] o por *Volta y col.* en catalizadores VPO- AlPO_4 [98]. Mientras que, los depósitos irregulares que hay sobre dichas partículas se asociarían a la fase de vanadio, cuyas partículas, en general, están formadas por pequeñas láminas irregulares con formas más o menos características [10,14,15,25,65,98].

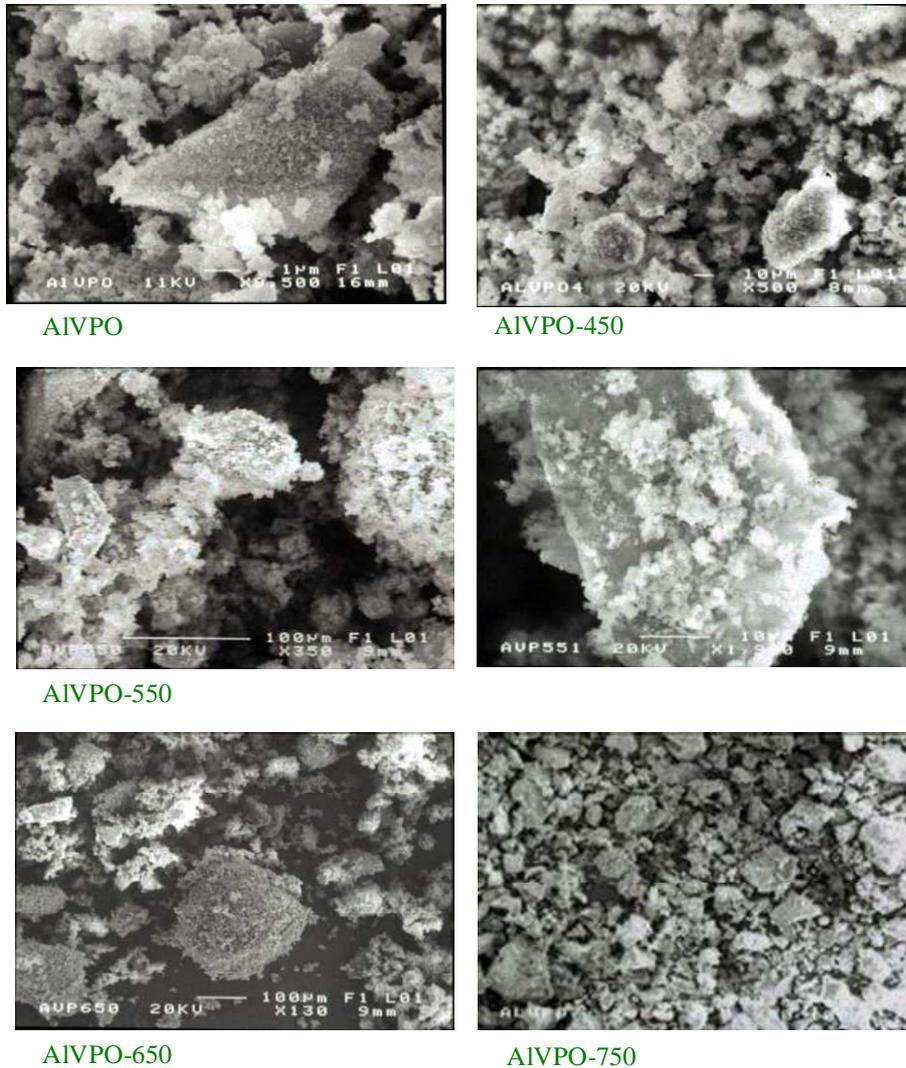
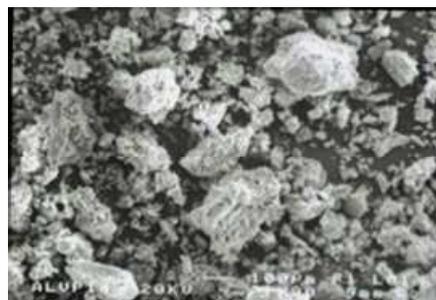
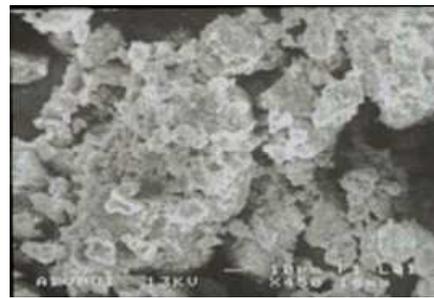


Figura IV.16.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema AIVPO.

Esta hipótesis, se avalaría, por un lado en el hecho de que al aumentar el contenido en vanadio, menos aluminio, las partículas redondeadas disminuyen en tamaño y son cada vez más difíciles de observar, mientras aumentan los depósitos rugosos, asociados a la fase de vanadio. Además, hemos de tener en cuenta que el análisis superficial (EDX) muestra que la composición superficial es análoga a la del bulk, por lo que ambas fases estarían presentes en las partículas.



AIVPO-I

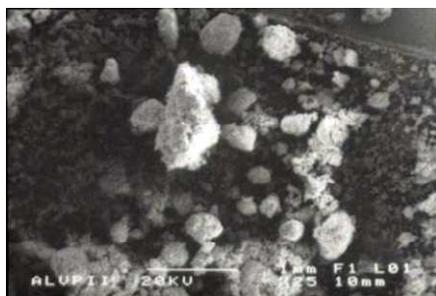


AIVPO-I-450

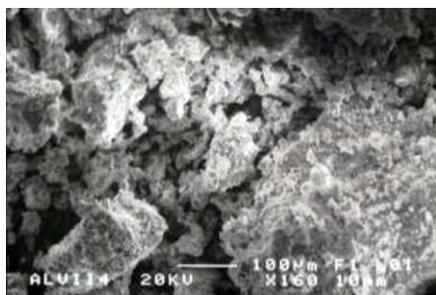
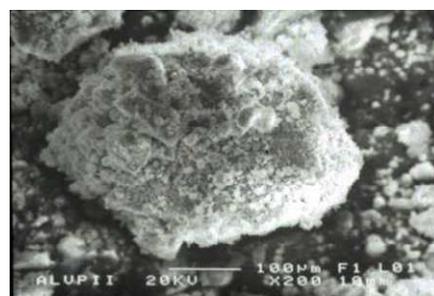


AIVPO-I-550

Figura IV.17.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema AIVPO-I.



AIVPO-II

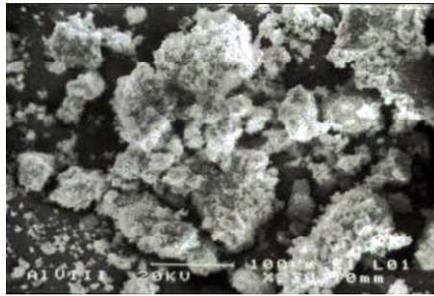


AIVPO-II-450

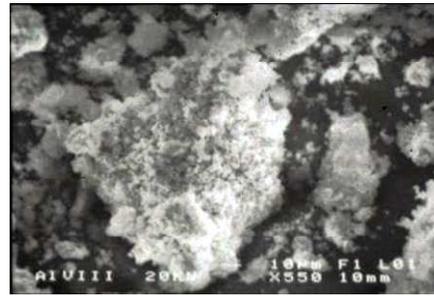


AIVPO-II-550

Figura IV.18.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema AIVPO-II.



AIVPO-III



AIVPO-III-450

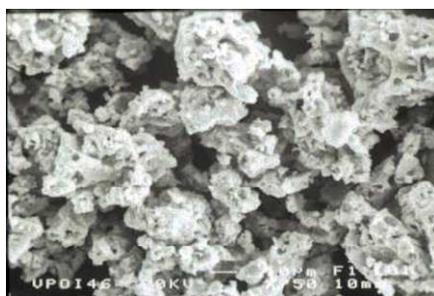


AIVPO-III-550

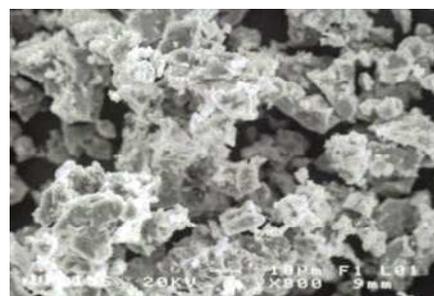
Figura IV.19.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema AIVPO-III.



VPO



VPO-450



VPO-550

Figura IV.20.- Microfotografías “SEM” obtenidas para el sistema de referencia VPO.

Por lo que al sistema VPO se refiere, Figura IV.20, puede observarse que está formado por las partículas delgadas y aisladas dispuestas aleatoriamente en agregados de tamaño no uniforme. La calcinación del sólido conlleva la formación de partículas de tamaño semejante pero cuya orientación es al azar. Esta morfología es similar a la descrita en la Bibliografía para $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $\beta\text{-VOPO}_4$ [23].

CAPÍTULO V

CARACTERIZACIÓN ÁCIDO-BASE Y REDOX

La determinación de las propiedades ácido-base y redox superficiales son fundamentales en la caracterización de los catalizadores. Debido a la heterogeneidad en su composición y superficie, los catalizadores no presentan un sólo tipo de centros, ácidos o básicos (*Brönsted* o *Lewis*), sino que normalmente presentan los dos con mayor abundancia de alguno de ellos.

Se han desarrollado multitud de procedimientos para la determinación de las mismas, algunos permiten distinguir entre centros de tipo *Brönsted* y de *Lewis* y, al mismo tiempo, caracterizar la superficie en términos de número y fortaleza de centros ácidos y/o básicos.

En la presente Memoria, se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades ácido-básicas y redox de los sólidos sintetizados empleando unos procedimientos habituales que implican tanto técnicas de quimisorción de moléculas sonda como aquellas que suponen el empleo de “reacciones modelo”. Las primeras suministran información de los centros de adsorción con características químicas específicas, ácidas, básicas o redox dependiendo de la naturaleza de la molécula utilizada; mientras que las segundas utilizan un proceso químico conocido, desde el punto de vista mecanístico.

Los centros ácidos, junto a los básicos y/o redox, han sido determinados a través de la evaluación de los resultados obtenidos en la reacción modelo de conversión de 2-propanol, en fase gaseosa, la cual viene siendo extensivamente utilizada para tal propósito, si bien todavía existe alguna controversia sobre el papel de los centros ácidos y los básicos en la formación

de los productos de deshidratación y deshidrogenación. El estudio cinético adicional llevado a cabo nos permitirá aportar nuevos datos sobre el mecanismo de la reacción.

La determinación de la acidez superficial se ha llevado a cabo, además, por adsorción, en fase gaseosa, de una base como es la piridina utilizando una técnica cromatográfica de pulsos puesta a punto, con anterioridad, por nuestro Equipo de Investigación [175]. Esto permitirá obtener la suma de centros *Brönsted* y *Lewis* dado que dicha base se adsorbe sobre ambos tipos de centros. Además, la adsorción de la base a diferentes temperaturas permitirá evaluar, también, la fortaleza de tales centros.

Por su parte, la determinación de los centros susceptibles de ser reducidos (o con capacidad para reducirse) se ha llevado a cabo empleado la técnica de termorreducción programada con hidrógeno.

La ventaja principal de las técnicas empleadas, en esta Memoria, en la determinación de las propiedades químicas superficiales de los sólidos, es que al realizarse en fase gaseosa permiten medir la acidez, basicidad o propiedades redox de los sólidos objeto de estudio bajo unas condiciones experimentales próximas a las que se emplearán en las reacciones de oxidación selectiva.

V.1.- QUIMISORCIÓN DE PIRIDINA

V.1.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

La determinación de las propiedades ácidas superficiales se ha realizado a 100, 200 y 300°C. Los pulsos, en el lecho catalítico, se han efectuado por medio de un microinyector, a partir de una disolución ciclohexánica del agente valorante 1M en piridina (Py), aproximadamente. El sólido se estandariza antes de cada valoración, en un flujo de nitrógeno (50 ml/min) deshidratado y desoxigenado (99.9% de pureza) a 25°C durante una hora. El

sólido utilizado (30 mg, aproximadamente) se fija, mediante topes de lana de vidrio Pyrex, en el interior de un microreactor tubular de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interno. La base inyectada se analiza por Cromatografía de Gases, con un detector de ionización de llama y utilizando una columna de 0.5 m de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno, rellena de Chromosorb AW DMCS 80/100.

La integración de la señal se lleva a cabo por conexión del cromatógrafo de gases a un integrador digital. El tamaño del pulso (1 μl) está en el intervalo correspondiente a 0.1-0.5 monocapas. Así, no sólo evitamos dificultades en la velocidad de adsorción del soluto sino que, además, la detección de los picos efluyentes es más precisa. Asimismo, se ha comprobado que la contribución de la lana de vidrio es insignificante.

El procedimiento seguido puede dividirse en dos etapas, bien definidas, que se describen a continuación:

a) **Saturación de la muestra.** Para dicha saturación, se efectúan pulsos de 1 μl cada uno, de la disolución ciclohexánica de piridina sobre la muestra, hasta la obtención de un valor constante en la respuesta del detector, es decir, hasta alcanzar un valor constante en el área integrada del pico de soluto, como se observa en la Figura V.1. Generalmente, la integración del pico de piridina en el primer pulso es cero, ya que ésta es adsorbida en su totalidad por la superficie del catalizador.

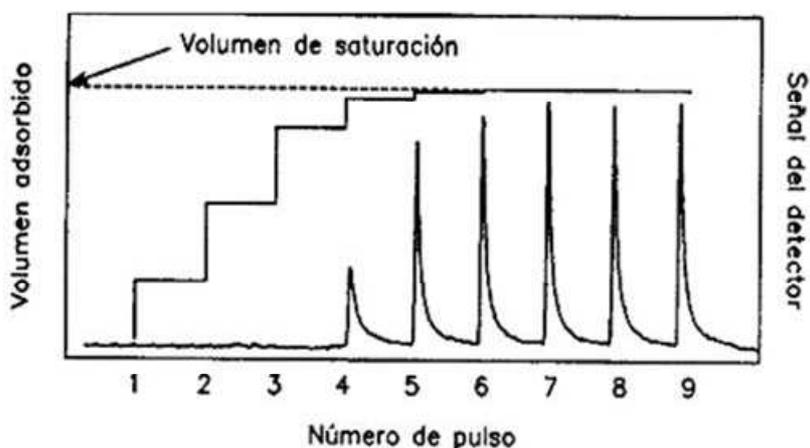


Figura V.1.- Esquema en el que se observa la saturación de la muestra con piridina conforme aumenta el número de pulsos.

b) Calibrado de la respuesta del detector. Una vez alcanzada la saturación, se inyectan diferentes volúmenes de la disolución de piridina, obteniéndose una respuesta lineal del detector en el intervalo de pulso elegido (con coeficientes de determinación de *Pearson*, R^2 , superiores a 0.998).

La cantidad de piridina, adsorbida irreversiblemente por la muestra, se determina por diferencia entre la cantidad total de base inyectada y la cantidad de base detectada (no adsorbida) hasta la saturación de la muestra. La cantidad de base adsorbida hasta que se alcanza la saturación, se calcula a partir de las áreas integradas de estos picos y el calibrado de la respuesta del detector. Los cálculos se realizan a partir de la siguiente ecuación [176]:

$$C_a = \frac{\sum_{i=0}^n (C_o - C)}{m} \quad [V.1]$$

C_a , cantidad de base adsorbida, irreversiblemente, por gramo de catalizador ($\mu\text{mol/g}$); n , número de pulsos hasta la saturación de la muestra; C_o , piridina inyectada en cada pulso (μmol); C , piridina no adsorbida en cada pulso (μmol); m , masa de catalizador (g).

Las medidas de la base quimisorbida se llevaron a cabo varias veces obteniéndose siempre resultados reproducibles con una desviación estándar del 7%.

V.1.2.- Resultados y discusión

En la Tabla V.1 se muestran los valores por gramo de catalizador así como la distribución de la fortaleza de los centros ácidos. Además en la Figura V.2 se muestran dichos valores por unidad de superficie (metro cuadrado). Reseñar que ninguno de los sólidos ternarios adsorbe piridina a 300°C , así como ninguno de los sólidos calcinados por encima de 450°C

Como puede observarse, tanto el contenido de vanadio como la sal de vanadio influyen en la acidez y fortaleza de los centros ácidos superficiales. Así, aún teniendo en cuenta el efecto de la superficie del sólido, el sistema obtenido a partir de VOCl_3 es el sólido que adsorbe la mayor cantidad de piridina.

Tabla V.1.- Valores de acidez superficial obtenidos por quimisorción de piridina y distribución de la fortaleza de los centros ácidos para los sistemas calcinados a 450°C.

Catalizador	Py ($\mu\text{mol/g}$)		Porcentaje de fortaleza (%)	
	100°C	200°C	Débil	Media
AIVPO-450	15.5	6.7	70	30
AIVPO-I-450	9.9	5.6	63	37
AIVPO-II-450	2.6	-	100	-
AIVPO-III-450	-	-	-	-
VPO-550	-	-	-	-

Nota. Ninguno de los sistemas calcinados a 550°C o temperaturas superiores quimisorben piridina.

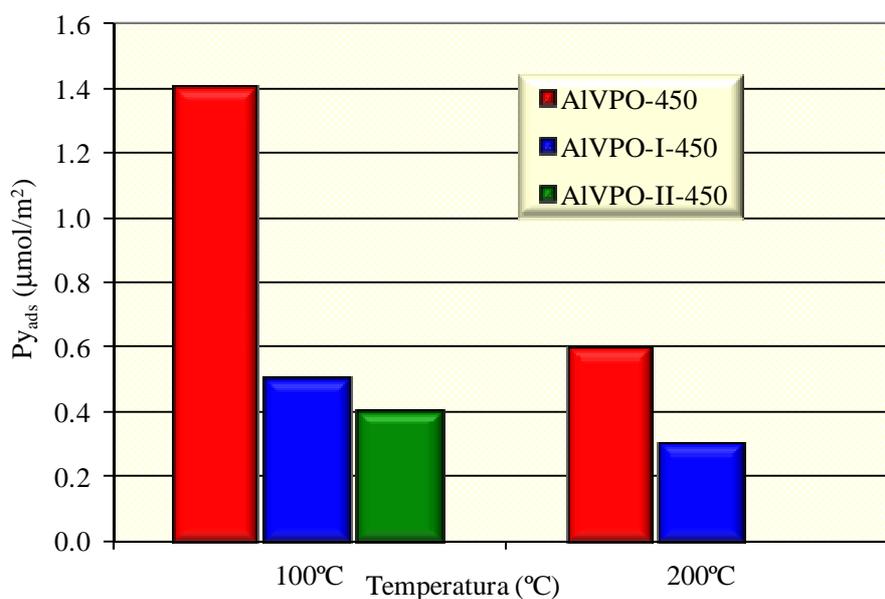


Figura V. 2.- Valores de densidad de centros ácidos obtenidos en función de la temperatura para los sistemas ternarios.

Por otro lado, en los sistemas obtenidos a partir de vanadato amónico, es el sólido que contiene el mayor porcentaje de aluminio el que adsorbe mayor cantidad de piridina y el único que adsorbe a 200°C. El aumento en el contenido de vanadio disminuye tanto la densidad como la fortaleza de los centros, de tal manera que el sistema con el mayor contenido en vanadio no adsorbe a ninguna de las temperaturas. Lo mismo sucede con el sistema de referencia VPO.

A la vista de estos resultados, la precipitación conjunta de los fosfatos de vanadilo y aluminio conlleva una clara alteración en la densidad y fortaleza de los centros ácidos de *Brönsted* y *Lewis* susceptibles de ser valorados con piridina, especialmente en el fosfato de vanadilo, que carece de este tipo de centros y que, sin embargo, la presencia de aluminio en el sólido conlleva la aparición de dichos centros a la vez que disminuyen considerablemente los centros presentes en el AlPO_4 . Así, puede establecerse el siguiente orden de acidez:



V.2.- REACCIÓN MODELO DE CONVERSIÓN DE 2-PROPANOL

El uso de reacciones modelo en Catálisis Heterogénea permite determinar el número de centros activos en una reacción, que no tienen por qué coincidir con el número de centros de adsorción, ya que los centros activos además de requerimientos geométricos deben cumplir requerimientos energéticos. Las reacciones modelo deberían ser sencillas, es decir que interviniera un solo tipo de centros en el proceso, y no tener lugar reacciones secundarias, si bien éstas pueden dar información acerca de otro tipo de centros. Además, la desactivación del catalizador debería ser la mínima posible.

La conversión de alcoholes es una reacción modelo típica para la caracterización ácido-base de catalizadores. Concretamente, nuestro Equipo de Investigación tiene una amplia

experiencia en el empleo y estudio de este tipo de reacciones, en fase gaseosa. Como reacción modelo ha sido objeto de investigación entre otros alcoholes 2-propanol [177-179], 1-butanol [180], 1-feniletanol [179], 2-metil-3-butin-2-ol [144,179] y ciclohexanol [145,181]. La ventaja principal de emplear 2-propanol sobre otros alcoholes, radica en que los productos obtenidos en su conversión son los correspondientes a la reacción de deshidratación a propeno, principalmente, y diisopropil éter y a la reacción de deshidrogenación, propanona, no teniendo lugar, lógicamente, la formación de productos debidos a reacciones secundarias como, por ejemplo, reacciones de isomerización, que producen 2-butenos (E- y Z-) en la conversión de 1-butanol [180] o metilciclopentenos en la conversión de ciclohexanol [145].

Como en el caso de otros alcoholes, está generalmente aceptado, Figura V.3, que la deshidratación unimolecular de 2-propanol, que conduce a la formación de propeno requiere la presencia de centros ácidos en la superficie del catalizador mientras que la formación de propanona requeriría la presencia de centros básicos, o de pares de centros ácido-base o de centros básicos con propiedades redox. Además, bajo determinadas condiciones experimentales, temperaturas bajas y presión parcial de 2-propanol elevada, se favorecería la deshidratación bimolecular que conduciría a la formación de diisopropil éter, también sobre centros ácidos. No obstante, el papel de los centros ácidos y básicos en la formación de propeno y propanona no está aún suficientemente claro. En este sentido, se ha publicado que condiciones experimentales como temperatura, presión parcial de 2-propanol y otros factores afectarían a los procesos de deshidratación y deshidrogenación [182-183]. De hecho, nuestro Equipo de Investigación [184-185] ha puesto de manifiesto en catalizadores soportados de V/Ti-Sep que no existe una relación directa entre la formación de propeno y la densidad de centros ácidos valorados con piridina, por lo que se ha propuesto un mecanismo concertado del tipo E_2 para la formación de propeno, en el que además de los centros ácidos se propone la participación de centros básicos. Por otro lado, si se encontró relación entre los centros capaces de ser reducidos y la capacidad de deshidrogenar de los sólidos para formar propanona. Por tanto, para formar propanona se admite que sería necesaria la participación de centros básicos con habilidades redox.

En este sentido, se ha considerado que la deshidratación a olefina puede proceder a través de los siguientes mecanismos:

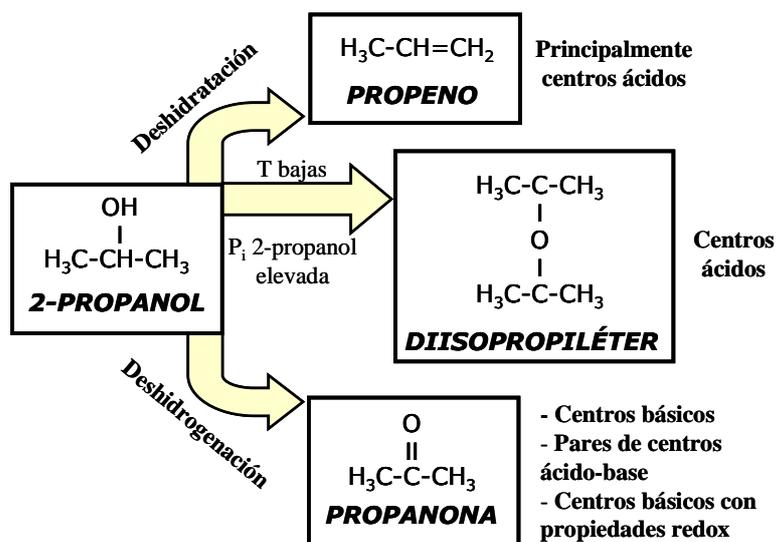


Figura V.3.- Productos obtenidos en la descomposición del 2-propanol y centros responsables de la formación de cada uno de ellos. [Esquema tomado de la cita 186].

- (1) Mecanismo carbocatiónico, E_1 , en el que están implicados los centros ácidos del catalizador y que transcurre con la formación del carbocatión más estable.
- (2) Mecanismo concertado, E_2 , que transcurre con la participación de un centro ácido y un centro básico y que conduce al alqueno más sustituido siguiendo la regla de *Saytzeff*.
- (3) Mecanismo carbaniónico, E_{1cb} , que requiere la presencia en el catalizador de centros básicos de alta fortaleza.

V.2.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

La conversión del 2-propanol se ha llevado a cabo en un reactor microcatalítico de pulsos, consistente en un cromatógrafo de gases (HP-5890) modificado por la introducción de un microreactor entre la cámara de inyección y la columna analítica.

El catalizador utilizado se fija mediante dos topos de lana de vidrio, tal y como se muestra en la Figura V.4, en el interior del tubo de reacción de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interno. La lana de vidrio es inerte, como se ha comprobado en el correspondiente ensayo en blanco. Antes de cada reacción, el catalizador se estandariza pasando a su través una corriente de nitrógeno deshidratado y desoxigenado a 300°C, durante 30 min.

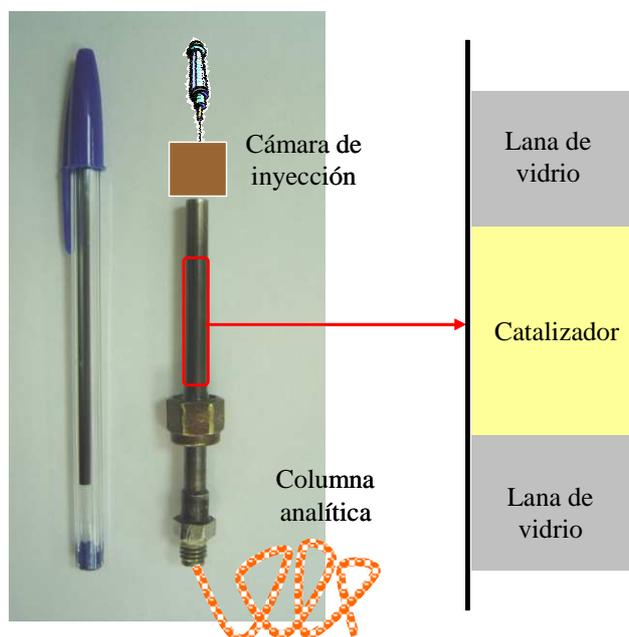


Figura V.4.- Microreactor empleado en la conversión del 2-propanol. [Gráfica obtenida de la cita 186].

Previamente a la reacción se realizan cuatro o cinco pinchazos para saturar el catalizador, la reproducibilidad del método se comprueba, experimentalmente, repitiendo las medidas 2 o 3 veces. El proceso térmico, sin catalizador, es despreciable.

Los productos han sido separados utilizando una columna de 2 m de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro interno, rellena de Ester Celanese, al 5%, sobre Chromosorb G AW-DMCS 80/100. El detector utilizado ha sido de ionización de llama a una temperatura de 200°C y la temperatura del horno fue de 50°C. Para la integración de la señal se ha utilizado un integrador digital electrónico (HP-3395).

Como reactivo se ha empleado 2-propanol calidad Aldrich, con una riqueza del 99%, y como gas portador se ha empleado nitrógeno deshidratado y deshidrogenado.

V.2.2.- Resultados y discusión

Los productos obtenidos han sido los correspondientes a la reacción de deshidratación, propeno (C=C), principalmente, y diisopropil éter (-O-); y el correspondiente a la deshidrogenación, propanona (C=O). La determinación cuantitativa de los productos de reacción se ha realizado mediante factores de respuesta. En la Tabla V.2 se muestran los tiempos de retención de los productos mencionados y del 2-propanol.

Tabla V.2.- Productos obtenidos en la reacción de 2-propanol y sus tiempos de retención.

Productos	Tiempos de retención (min)
Propeno	1.2
Propanona	4.9
Diisopropil éter	7.8
2-propanol	11.2

Para la expresión de los resultados experimentales se han utilizado las siguientes ecuaciones para el cálculo de la conversión de 2-propanol (X), rendimiento (Ri) y selectividad (Si) a los productos de reacción:

$$X(\% \text{ molar}) = \frac{\text{moles de 2 - propanol transformados}}{\text{moles de 2 - propanol alimentados}} * 100 \quad [\text{V.2}]$$

$$Ri(\% \text{ molar}) = \frac{\text{moles de producto i obtenidos}}{\text{moles de 2 - propanol alimentados}} * \frac{\text{at de C de i}}{3} * 100 \quad [\text{V.3}]$$

$$Si(\% \text{ molar}) = \frac{Ri}{X} * 100 \quad [\text{V.4}]$$

a) Influencia de las variables de reacción y tratamiento cinético

Se ha estudiado la influencia que sobre la conversión de 2-propanol y/o selectividad a los productos de reacción tiene el flujo de gas portador; peso de catalizador y pulso de 2-propanol.

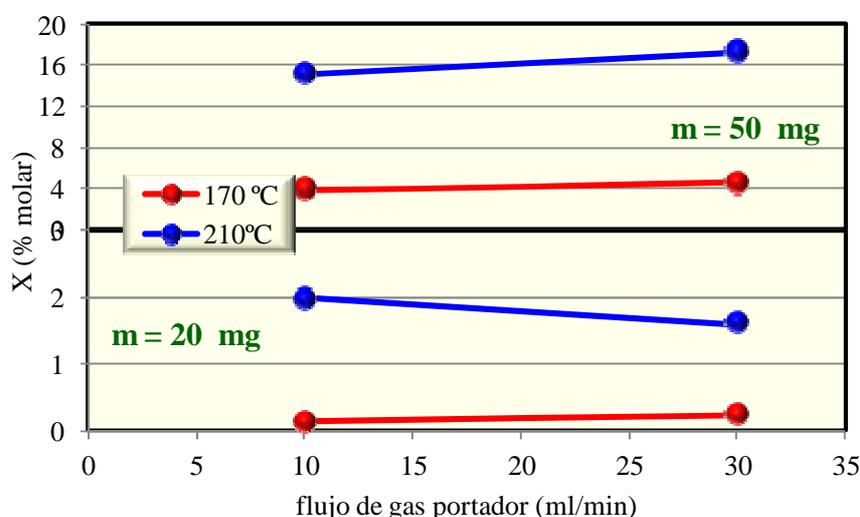


Figura V.5.- Variación de la conversión en función del flujo total de gas portador para dos pesos de catalizador a diferentes temperaturas. AIVPO-450.

En la Figura V.5 se recoge el efecto que sobre la conversión tiene el flujo de gas portador para dos pesos de catalizador (20 y 50 mg) a diferentes temperaturas de reacción, usando un pulso de 2 μ l de 2-propanol. Como puede observarse, para 20 mg de catalizador la conversión se mantiene prácticamente constante, dentro del error experimental del 10%, al aumentar el flujo de gas portador de 10 a 30 ml/min para distintas temperaturas de trabajo. Sin embargo, para una masa de 50 mg de catalizador se observa un aumento en la conversión al aumentar el flujo, por encima de dicho error, para las distintas temperaturas ensayadas.

Por su parte, se estudió la variación de la conversión con el peso de catalizador para un flujo de gas portador de 10 ml/min, para las temperaturas de trabajo entre 170°C y 250°C, se muestra en la Figura V.6. Como puede observarse, para las temperaturas de trabajo de 170°C y 190°C la conversión aumenta linealmente con el peso de catalizador, no obstante, a temperaturas de reacción de 210°C y superiores se pierde tal linealidad para pesos de catalizador por encima de 50 mg, un efecto que se hace cada vez más acusado con la temperatura de trabajo.

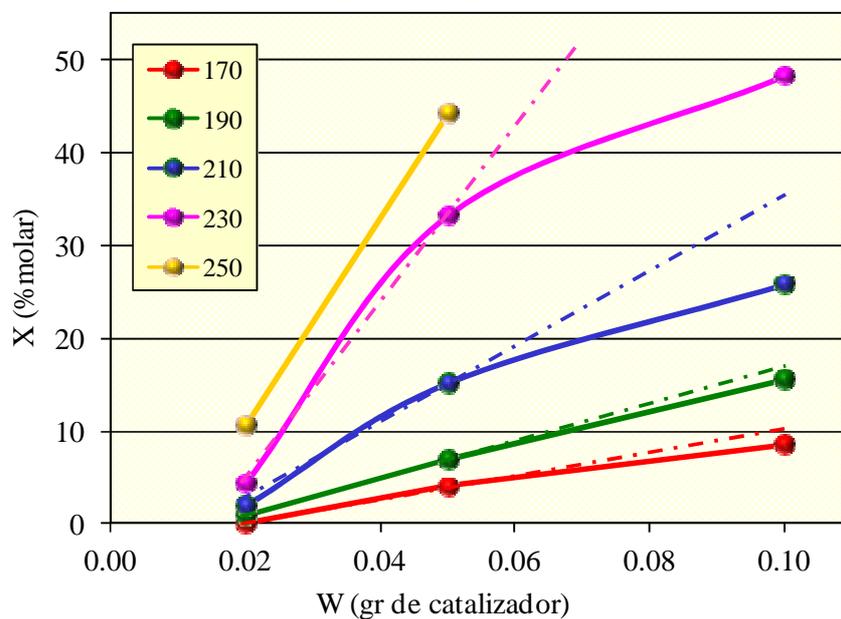


Figura V.6.- Variación de la conversión de 2-propanol en función del peso de catalizador a diferentes temperaturas. AIVPO-450. Flujo de gas portador=10 ml/min.

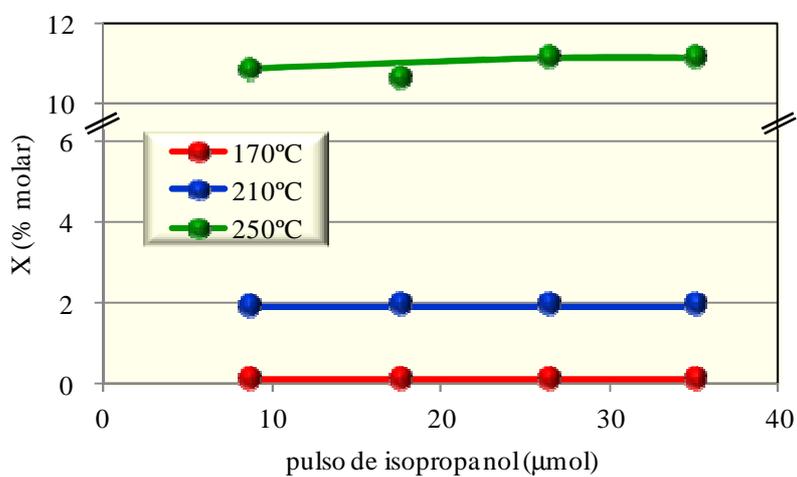


Figura V.7.- Efecto de la concentración de 2-propanol sobre la conversión total a diferentes temperaturas. AIVPO-450. Flujo de gas portador=10 ml/min, W= 20 mg.

La evolución de la conversión en función de los moles de reactivo inyectado se muestra en la Figura V.7 a tres temperaturas de reacción, con un peso de catalizador de 20 mg y un flujo de gas portador de 10 ml/min. Como puede observarse, la conversión se mantiene constante en el intervalo ensayado.

Por tanto, las condiciones a las que se ha evaluado el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores han sido: masa de catalizador de 20 mg, un pulso de 2-propanol de 26.3 μ moles que corresponde a 2 μ l y flujo de gas portador (nitrógeno deshidratado y desoxigenado) de 10 ml/min.

A estas condiciones, se ha estudiado la variación de la conversión y de la selectividad a cada uno de los productos de reacción en función de la temperatura de reacción. En la Figura V.8, se muestra la evolución obtenida con el catalizador AlVPO-II-450, mientras que los resultados obtenidos para el resto de los sólidos estudiados se muestran en la Tabla V.3.

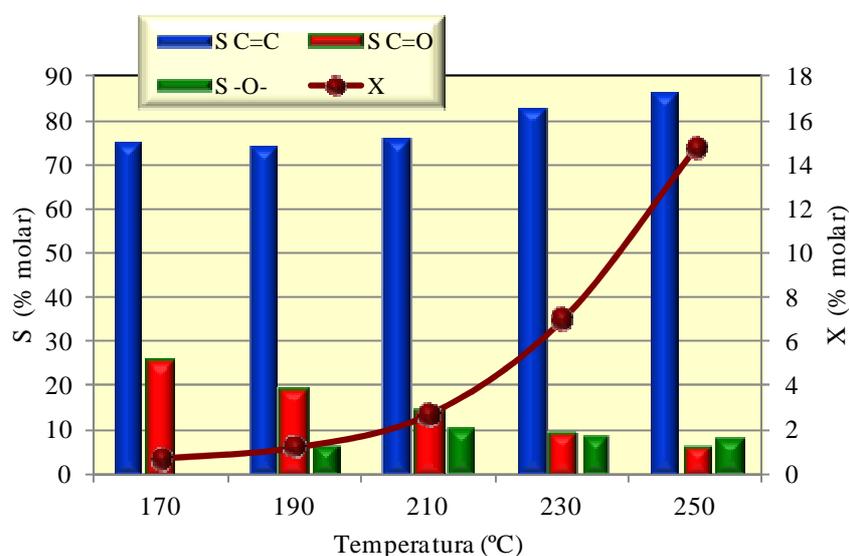


Figura V.8.- Variación de la conversión y la selectividad en función de la temperatura de reacción. AlVPO-II-450, Flujo de gas portador=10 ml/min, W= 20 mg y 2 μ l de 2-propanol.

Los resultados de la Figura V.8 indican que la conversión aumenta exponencialmente con la temperatura de reacción, pasando en este caso de una conversión del 0.7% molar para una temperatura de reacción de 170°C a una conversión de casi un 15% molar a 250°C. Asimismo, un aumento en la temperatura de reacción supone un aumento en la selectividad a

propeno, pasando del 75% molar a 170°C al 86% molar a 250°C. Una tendencia contraria se ha observado en la selectividad a propanona que pasa del 25% molar a 170°C a sólo un 6% molar a 250°C. Con el resto de los catalizadores se observa análoga tendencia a la mostrada por este sistema como se recoge en la Tabla V.3.

Además, como tendencia general, un aumento en la temperatura de calcinación del sólido conlleva una disminución apreciable en los valores de conversión obtenidos. Así, por ejemplo, el sistema AIVPO-450 presenta un valor del 10% a 250°C, mientras que el calcinado a 550°C, AIVPO-550, exhibe un 4.5% y los sistemas sometidos a tratamientos térmicos superiores, AIVPO-650 y AIVPO-750, no llegan a valores del 1%, Tabla V.3.

Un efecto análogo sucede con el contenido en vanadio del sólido, se encuentra que el sistema más activo de todos los ensayados es el sistema con menor contenido en vanadio, AIVPO-I-450, que muestra un valor de conversión en torno al 40% molar a 250°C, el sólido con un contenido intermedio, AIVPO-II-450, alcanza un 15% molar y el sistema con mayor contenido en vanadio, AIVPO-III-450, exhibe un valor del 3% a la misma temperatura de reacción, un valor considerablemente superior al 0.5% del sistema de referencia a dicha temperatura.

En lo que a la selectividad se refiere, en todos los sólidos estudiados la descomposición de 2-propanol produce propeno como producto mayoritario, con valores de selectividad superiores al 50%, Tabla V.3. El producto de deshidrogenación se obtiene también si bien la capacidad de los sólidos para producir propanona depende de la temperatura de calcinación y del contenido en vanadio. Así, los sólidos calcinados por encima de 550°C no producen propanona mientras que los que poseen mayor contenido en vanadio, AIVPO-III, y el propio sistema de referencia, VPO, exhiben los valores de selectividad más elevados (> 40%). También, se observa la presencia de diisopropil éter aunque los valores de selectividad obtenidos raramente superan el 10%.

Para todos los sólidos ensayados los datos de deshidratación a propeno y de deshidrogenación a propanona se ajustan a la ecuación de *Bassett* y *Habgood* [187] que es aplicable a procesos unimoleculares de primer orden, siempre que se cumpla que la presión parcial de reactante sea baja y que la velocidad de adsorción sea más rápida que la reacción superficial, es decir, siempre que la reacción superficial sea el paso controlante de la

velocidad. Por ello, sólo se han considerado conversión por debajo del 20% molar, donde el equilibrio no tiene efecto.

La ecuación de *Bassett y Habgood* [187] viene expresada por:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = kK R T (W/F) \quad [\text{V.5}]$$

X, conversión molar (tanto por uno); R, constante de los gases ideales (atm·l/K·mol); T, temperatura de reacción (K); k, constante de velocidad del proceso superficial (mol/s); K, constante de adsorción del reactivo en el catalizador (mol/atm·g); W, peso del catalizador (g); F, flujo de gas portador (ml/s).

Tabla V.3.- Valores de conversión, selectividad y constantes aparentes de velocidad para la reacción de descomposición del 2-propanol

Catalizador	T °C	X	S _{C=C} S _{C=O} S _O			kK _{C=C} kK _{C=O}		kK _{C=C} kK _{C=O}	
			% molar			μmol/atm·g·s		μmol/atm·m ² ·s	
AIVPO-450	170	0.2	45	-	55	0.18	-	0.02	-
	190	1.4	80	13	7	2.31	0.4	0.22	0.04
	210	2.0	80	10	10	4.43	0.54	0.41	0.05
	230	5.9	84	7	9	10.03	0.76	0.93	0.07
	250	10.7	89	4	7	25.84	1.15	2.39	0.11
AIVPO-550	170	0.2	100	-	-	0.40	-	0.15	-
	190	0.4	100	-	-	0.70	-	0.24	-
	210	0.7	81	11	8	1.47	0.19	0.51	0.07
	230	2.3	85	8	7	3.45	0.31	1.19	0.11
	250	4.5	88	5	7	9.38	0.52	3.26	0.18
AIVPO-650	210	0.1	100	-	-	0.20	-	0.07	-
	230	0.2	100	-	-	0.40	-	0.15	-
	250	0.5	100	-	-	1.00	-	0.33	-
AIVPO-750	210	0.04	100	-	-	0.11	-	0.12	-
	230	0.1	100	-	-	0.37	-	0.41	-
	250	0.2	100	-	-	0.82	-	0.91	-

Flujo de gas portador = 10 ml/min, W = 20 mg y 2 μl de 2-propanol.

Tabla V.3.- Continuación

Catalizador	T	X	S _{C=C}	S _{C=O}	S _{O-}	kK _{C=C}	kK _{C=O}	kK _{C=C}	kK _{C=O}
	°C	% molar			μmol/atm·g·s		μmol/atm·m ² ·s		
AIVPO-I-450	170	3.3	87	8	5	5.84	0.54	0.33	0.03
	190	4.8	84	6	10	7.51	0.51	0.42	0.03
	210	10.4	82	4	14	15.4	0.77	0.87	0.04
	230	22.0	84	3	13	34.48	1.22	1.95	0.07
	250	40.4	88	2	10	74.93	2.15	4.23	0.12
AIVPO-I-550	170	0.2	100	-	-	0.50	-	0.19	-
	190	0.5	79	21	-	0.87	0.23	0.32	0.09
	210	1.0	86	14	-	1.90	0.30	0.70	0.11
	230	2.6	87	8	5	4.78	0.46	1.77	0.17
	250	5.7	90	6	4	11.76	0.72	4.36	0.27
AIVPO-II-450	170	0.7	75	25	-	1.20	0.40	0.28	0.09
	190	1.2	74	19	6	2.00	0.52	0.47	0.12
	210	2.7	78	15	7	4.42	0.81	1.03	0.19
	230	7.0	83	9	8	12.12	1.30	2.82	0.30
	250	14.8	86	6	8	26.70	1.87	6.21	0.43
AIVPO-II-550	190	0.1	100	-	-	0.20	-	0.20	-
	210	0.2	100	-	-	0.40	-	0.40	-
	230	0.5	100	-	-	0.90	-	0.90	-
	250	1.4	90	10	-	2.33	0.27	2.33	0.27
AIVPO-III-450	190	0.1	100	-	-	0.27	-	0.14	-
	210	0.4	80	20	-	0.73	0.17	0.38	0.09
	230	1.4	77	13	10	2.29	0.39	1.21	0.21
	250	3.1	83	10	7	5.13	0.64	2.70	0.34
AIVPO-III-550	210	0.3	53	47	-	0.32	0.28	0.21	0.19
	230	0.5	68	32	-	0.68	0.32	0.45	0.21
	250	1.1	79	21	-	1.66	0.44	1.11	0.29
VPO-450	210	0.06	100	-	-	0.20	-	0.11	-
	230	0.2	100	-	-	0.40	-	0.22	-
	250	0.6	79	21	-	0.79	0.21	0.44	0.12
VPO-550	210	0.05	100	-	-	0.10	-	0.11	-
	230	0.2	60	40	-	0.30	0.20	0.33	0.22
	250	0.5	73	27	-	0.73	0.27	0.81	0.30

Flujo de gas portador = 10 ml/min, W = 20 mg y 2 μl de 2-propanol.

A partir de esta ecuación de *Bassett* y *Habgood* [V.5], y representando el $\ln[l/(l-X)]$ frente a l/F , o frente a W , se obtiene el valor de la constante aparente de velocidad (kK). En todos los casos estudiados, la representación es lineal con coeficientes de correlación superiores a 0.99. En base a estos coeficientes de correlación se determinan los valores de " t " de Student experimental encontrándose, en todos los casos, valores superiores al " t " teórico para un 98% de certeza, lo cual nos indica la buena aplicabilidad de la ecuación de *Bassett* y *Habgood* al proceso que nos ocupa.

En la Tabla V.3 se muestran los valores de las constantes obtenidas para cada catalizador, concretamente, se muestran los valores de kK , tanto por gramo como por metro cuadrado de catalizador, para la formación de propeno y propanona a cada temperatura de reacción de todos los sistemas calcinados. A la vista de estos resultados, se constata que incluso añadiendo el efecto del área superficial, para ambas reacciones, los sistemas ternarios son más activos que los de referencia VPO. Además, la actividad para ambas reacciones disminuye, como tendencia general, con la temperatura de calcinación de los sólidos mientras que no existe una tendencia clara con el contenido en vanadio. Además, hay que tener en cuenta que tanto el sistema con mayor contenido en vanadio como el de referencia no muestran actividad por debajo de 190°C y 210°C, respectivamente. Teniendo en cuenta los valores obtenidos a 230°C que es a la cual todos los sólidos muestran un valor aceptable de conversión (superior de 0.1%). Además, se han comparado los valores de kK en $\mu\text{mol}/\text{atm}\cdot\text{g}\cdot\text{s}$ tal y como se observa en la Figura V.9. De acuerdo a esta, la capacidad de formación de propeno y propanona aumenta con el contenido en aluminio en el sólido (o disminución de vanadio), Figura V.9 (B). La misma tendencia es obtenida para el resto de temperaturas de reacción a las cuales todos los sólidos muestran actividad, 210°C y 250°C. En la Figura V.9 (A) se ve claramente el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad de los sólidos.

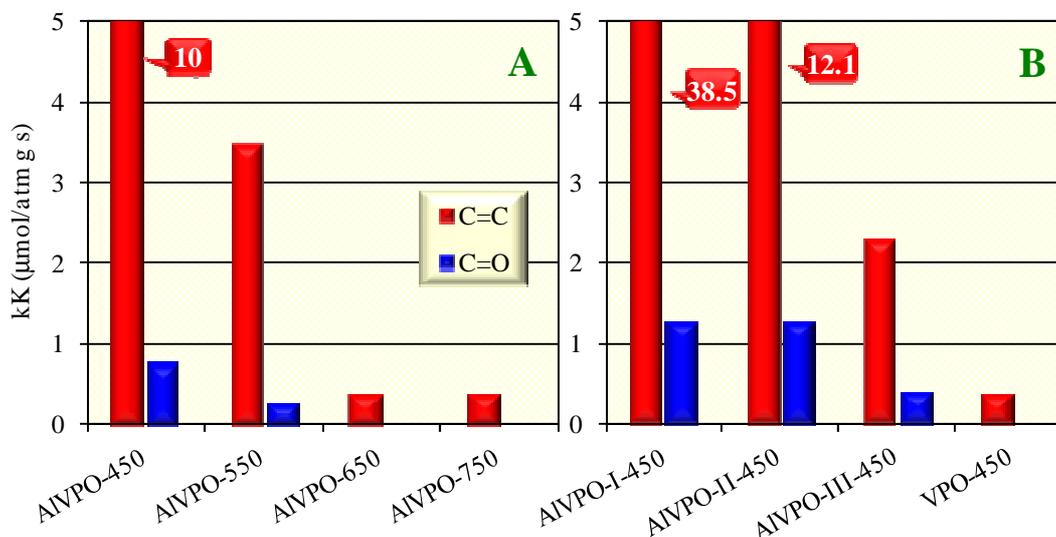


Figura V.9.- Valores de las constantes aparentes de velocidad de formación a propeno y propanona, a 230°C, en función de la temperatura de calcinación (A) y de la composición (B) de los sólidos.

A la vista de estos resultados y admitiendo que los centros ácidos superficiales son los encargados de catalizar la reacción de deshidratación de 2-propanol [177-179,184-185,188-198] tales centros serían los mayoritarios en los sólidos estudiados. Además, la presencia de aluminio en el medio de precipitación del fosfato de vanadio no solo aumentaría el número de centros ácidos sino también la fortaleza de estos centros tal como se ha evidenciado por los resultados obtenidos en los experimentos de quimisorción de piridina, Tabla V.1. Sin embargo, la capacidad de los sistemas para deshidrogenar el 2-propanol parece estar más relacionada con el contenido del vanadio del sólido. Así en general, los valores de selectividad a propanona aumentan con el contenido en vanadio en los sólidos ternarios, siendo similares a los del sistema de referencia VPO, a las temperaturas de reacción a las que son activos. Además, la selectividad a isoconversión, en torno al 3% molar, de nuevo indica que la deshidrogenación es mayor en los sólidos con mayor contenido en vanadio. Por tanto, considerando que los centros básicos y/o redox fueran los responsables de la transformación del 2-propanol a propanona, de acuerdo a diferentes autores [177-179,184-185,188-198], la presencia de AlPO_4 modificaría la densidad y/o fortaleza de estos centros en el fosfato de vanadio, dado que los sistemas ternarios son más activos en la formación de propanona que el propio VPO mostrando, incluso, actividad a temperaturas de reacción, las más bajas, a las que el VPO no es activo.

b) Energías de activación. Efecto de compensación

A partir de los valores de las constantes aparentes de velocidad (kK), recogidas en la Tabla V.3, se calculan de las energías de activación aparentes a partir de la ecuación de *Arrhenius*:

$$kK = A \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right) \quad [V.6]$$

donde: kK, constante aparente de velocidad; A, factor preexponencial de *Arrhenius*; E_a , energía de activación; R, constante de los gases ideales; T, temperatura de reacción.

En la Tabla V.4 se muestran los valores de los parámetros de activación, E_a y $\ln A$, obtenidos en la descomposición del 2-propanol y en la formación de propeno y propanona, cuando ha sido posible su cálculo.

Tabla V.4.- Valores de la energía de activación, E_a , y $\ln A$ en la descomposición de 2-propanol y la formación de propeno y propanona

Catalizador	E_a (kcal/mol)	$\ln A^a$	$E_{a_{C=C}}$ (kcal/mol)	$\ln A^a$	$E_{a_{C=O}}$ (kcal/mol)	$\ln A^a$
AIVPO-450	26±4	15±2	8.4±0.7	-5.6±0.4	26±4	15±2
AIVPO-550	18±1	5.7±0.5	12.6±0.5	-2.3±0.1	18±1	5.7±0.5
AIVPO-650	20±2	5.5±0.6	-	-	20±2	5.5±0.6
AIVPO-750	26±4	11±2	-	-	26±4	11±2
AIVPO-I-450	15±2	4.9±0.6	11.6±0.9	-1.9±0.2	15±2	4.9±0.6
AIVPO-I-550	18±1	6.1±0.5	9.2±0.9	-5.3±0.6	18±1	6.1±0.5
AIVPO-II-450	18±1	7.0±0.6	9.3±0.8	-4.2±0.4	18±1	7.0±0.6
AIVPO-II-550	19±1	5.7±0.4	-	-	19±1	5.7±0.4
AIVPO-III-450	23±1	10.2±0.6	17±2	1.8±0.2	23±1	10.2±0.6
AIVPO-III-550	21.7±0.8	7.6±0.3	6±1	-9±2	21.7±0.8	7.6±0.3
VPO-450	17.3±0.4	2.68±0.06	-	-	17.3±0.4	2.68±0.06
VPO-550	24±1	9.4±0.5	-	-	24±1	9.4±0.5

^a A en $\mu\text{mol}/\text{atm}\cdot\text{g}\cdot\text{s}$

Como se puede observar, Tabla V.4, los valores de energía de activación obtenidos para los sistemas objeto de estudio en la presente Memoria son bastante parecidos entre sí. En general, los valores de energía de activación son más elevados conforma aumenta el tratamiento térmico y el contenido en vanadio de los sistemas catalíticos. Estos valores son comparables a los encontrados referenciados en la Bibliografía [177-179,183-185,188-198].

Por otra parte, la existencia de un efecto de compensación o correlación isocinética ha sido puesta de manifiesto al existir una relación lineal entre los valores de E_a y $\ln A$ obtenidos tanto para la reacción de deshidratación como para la deshidrogenación de 2-propanol, con los catalizadores estudiados, tal como se muestra en la Figura V.10, y de acuerdo a la expresión:

$$\ln A = \ln \alpha + \frac{E_a}{\theta R} \quad [V.7]$$

θ es la temperatura isocinética a la que se obtienen idénticos valores en las constantes de reacción;
 α es una constante.

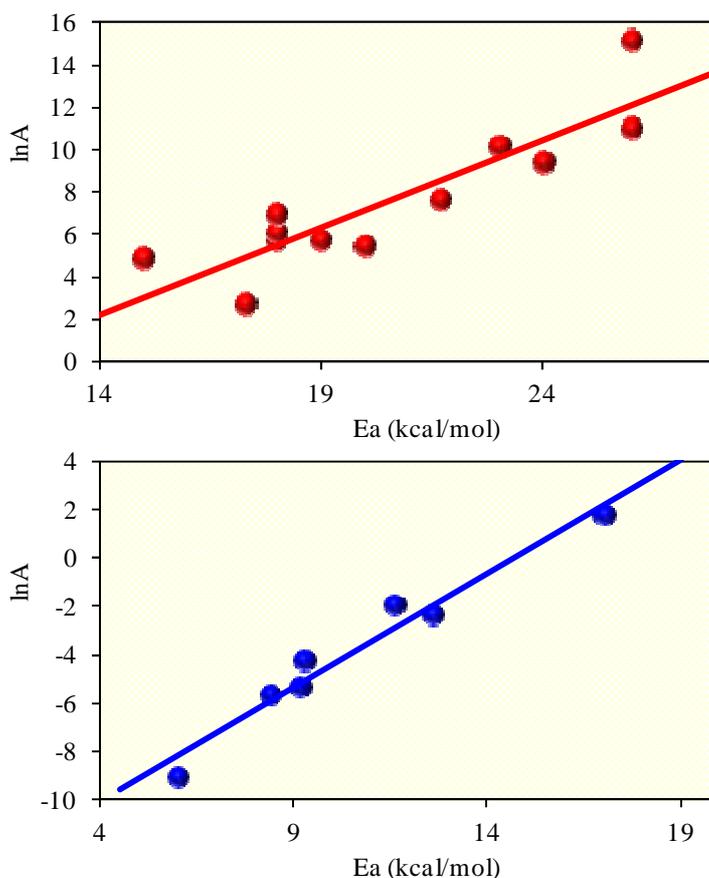


Figura V.10.- Representación de $\ln A$ frente a E_a en la formación de propeno y propanona. En ambos casos los datos se ajustan con unos niveles de significancia mayores del 99.9%.

Si para una serie de reacciones (o de catalizadores) existe un efecto de compensación y, por tanto, valores similares de parámetros isocinéticos, implicaría un mismo mecanismo de reacción con un estado de transición común [199-202]. En base a esto, y a la vista de los valores de los parámetros isocinéticos, Figura V.10, con todos los catalizadores ensayados la formación de propeno y propanona a partir de 2-propanol debe implicar diferentes centros activos y diferentes intermedios. Reseñar que previamente nuestro Equipo de Investigación obtuvo valores análogos ($\theta=284\pm 20^\circ\text{C}$, $\ln\alpha=-10.2\pm 0.9$) para la reacción de deshidrogenación de 2-propanol con catalizadores de vanadio o soportado sobre un soporte mixto titanio-sepiolita [184-185].

V.3.- REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Dentro de las técnicas de caracterización de sólidos basadas en métodos físicos, la reducción a temperatura programada (TPR), es, en la actualidad, una de las más usadas. Puede ser clasificada dentro del grupo de las técnicas termoanalíticas que se basan en la medida de un parámetro, de una propiedad física o química, mientras varía la temperatura.

La reducción a temperatura programada está basada en la reducibilidad de especies en sólidos lo que permite obtener información no solo de la naturaleza analítica, sino también, sobre la condición de las especies presentes.

La técnica se basa en el registro de la velocidad de reducción de un sólido reducible mientras pasa, a través del mismo, un flujo de gas reductor al mismo tiempo que es sometido a un aumento lineal de la temperatura. Esto se consigue midiendo los cambios de concentración del gas, que comúnmente es el hidrógeno, que se va consumiendo durante la reacción y que se puede medir fácilmente por conductividad térmica. Al usar un detector de conductividad térmica es necesario que las especies gaseosas liberadas, durante la reducción, sean retenidas antes de llegar al detector, donde producirían interferencias, para lo que se usa una trampa de frío antes del detector.

Los parámetros experimentales, tales como la velocidad de calentamiento, la velocidad de flujo del gas reductor, el peso de la muestra y la concentración de gas reductor puede afectar sensiblemente a la muestra [203]. Así:

- Al aumentar la concentración del gas reductor disminuye la temperatura a la que aparecen los picos de reducción.
- La cantidad de muestra afecta a la resolución del perfil disminuyendo cuando la masa es muy elevada. También puede provocar diferencias de temperatura entre el sensor y el material sólido y que el gradiente de hidrógeno provoque una reducción no homogénea.
- La velocidad de calentamiento afecta a la forma de los picos, a mayor velocidad de calentamiento los picos resultan más agudos y la temperatura a la que se localiza el máximo disminuye.

La reacción química que tiene lugar durante un experimento TPR para el V_2O_5 se puede describir:



En la Bibliografía pueden encontrarse referencias tanto para V_2O_5 como para VPO soportado [94-95,204-215]. Cada pico de reducción se ha relacionado con un tipo diferente de centros de reducción, mientras que si en los picos aparecen hombros se debe a especies con diferente reducibilidad.

V.3.1.- Dispositivo y condiciones experimentales

Los registros del perfil TPR se realizaron en un aparato Micromeritics TPD/TPR 2900 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

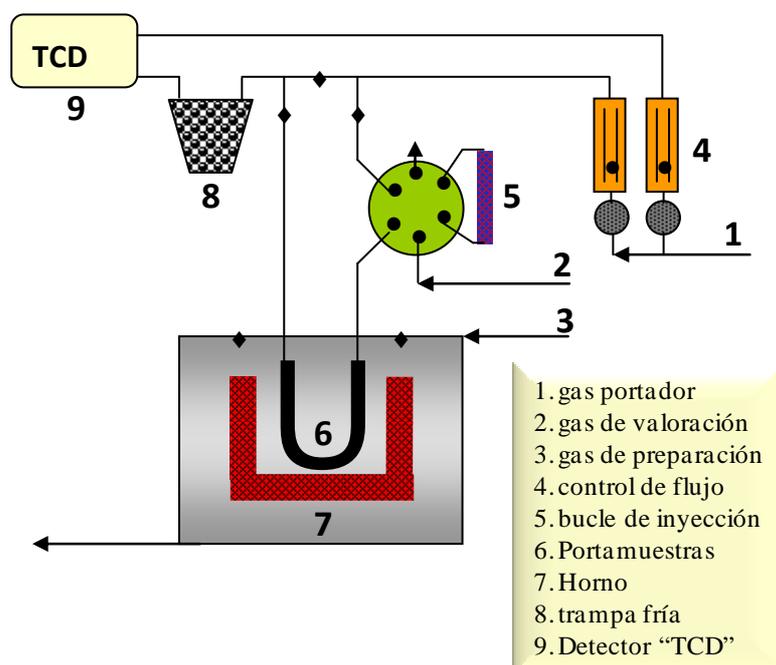


Figura V.11.- Esquema del dispositivo experimental usado para llevar a cabo los perfiles "TPR".
[Imagen de la cita 186].

Para el análisis se empleó una cantidad de sólido de 50 mg que se introdujo en un portamuestras constituido por un tubo de cuarzo en forma de U. La temperatura de la muestra fue constantemente medida por un termopar tipo K, introducido en el lecho del catalizador. En la Figura V.11 se muestra un esquema del dispositivo empleado.

Antes de comenzar el análisis, las muestras fueron sometidas a un pretratamiento para estandarizar la muestra y así eliminar el agua fisisorbida. La muestra es calentada en una corriente de argón desde temperatura ambiente hasta 120°C, a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Una vez alcanzada esta temperatura, es mantenida durante una hora tras la cual se deja enfriar en un baño de hielo.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente el flujo de argón es sustituido por el gas reductor, constituido por una mezcla de hidrógeno en argón al 10%, con un caudal de flujo de 50 ml/min. Una vez estabilizada la señal del detector el catalizador es sometido a un aumento lineal de temperatura de 10°C/min, hasta alcanzar los 800°C. Al iniciarse el gradiente de temperatura es el momento en el que comienza el registro simultáneo del tiempo, la temperatura y la señal del detector, parámetros con los que se elabora el perfil TPR.

Para evitar las interferencias de los productos secundarios de reducción, como hemos indicado, se coloca una trampa de frío constituida por una mezcla de nitrógeno líquido e isopropanol, situada en la línea a la salida del portamuestras.

El análisis cuantitativo se ha llevado a cabo en base a una recta de calibrado, la cual ha sido obtenida inyectando diferentes cantidades de la mezcla de gas reductor (10% H₂/Ar).

V.3.2.- Resultados y discusión

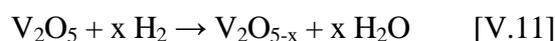
En las Figuras V.12 y V.13 aparecen representados los perfiles de consumo hidrogeno en función de la temperatura de los sólidos objeto de estudio en la presente Memoria. Como puede observarse, existen claras diferencias entre los perfiles de los sólidos sin calcinar y los que muestran, tras el tratamiento térmico, así como entre los correspondientes a los sistemas ternarios y a los del sistema de referencia.

En los sólidos ternarios sin calcinar encontramos una banda ancha entre aproximadamente 300°C y 700°C con un único pico de reducción cuya temperatura máxima aumenta con el contenido en vanadio del sólido. Así, el máximo pasa de 463°C en el sólido con menor contenido en vanadio, AIVPO-I, a 534°C en el sólido con mayor contenido en este elemento, AIVPO-III. Por su parte, el perfil obtenido para el sistema de referencia VPO, Figura V.13, en relación a los sistemas ternarios, indicaría una clara influencia del aluminio en la capacidad de reducción del vanadio. Así, el perfil muestra dos máximos a 391°C y 663°C que se corresponden con el 20% y el 80%, respectivamente, del hidrógeno consumido, lo que indica centros que, en general, son más difíciles de reducir que los presentes en los sólidos ternarios.

El tratamiento térmico de los sólidos conlleva un cambio apreciable en sus perfiles de reducción con la aparición de nuevos máximos, que se hacen más definidos y aparecen a temperaturas de reducción superiores conforme aumenta la temperatura de calcinación y, por tanto, el carácter cristalino de los sólidos. Así, el sistema ternario AIVPO-450 muestra una banda ancha entre 300 y 600°C mientras que el sistema calcinado a 550°C exhibe dos máximos bien definidos a temperaturas de 558 y 697°C; el calcinado a 650°C los presenta a 579 y 716°C, y el calcinado a 750°C muestra un solo máximo a una temperatura muy elevada, entre 700-800°C, Figura V.12 (A). Por tanto al aumentar la temperatura de calcinación los átomos de vanadio son

más difíciles de reducir. Además, en general, los sistemas ternarios se reducen más fácilmente que los sistemas binarios.

En la Tabla V.5 se recoge la temperatura de los máximos del perfil de reducción (T_{\max}); el consumo de hidrógeno (H_2); la relación entre el hidrógeno consumido y el vanadio superficial, (H_2/V_s), calculado de acuerdo a los datos mostrados en la Tabla III.4 y el estado de oxidación (e.o.V) final del catalizador. En se ha calculado considerando que inicialmente todo el vanadio se encuentra en estado de oxidación V^{+5} y de acuerdo a la siguiente expresión:



5-x es el estado de oxidación final del catalizador

En lo que al consumo de hidrógeno se refiere, como era de esperar aumenta con el contenido en vanadio en el sólido, tanto por gramo de catalizador como por metro cuadrado de superficie. Así, el sistema con menor contenido en vanadio, AlVPO-I, presenta un consumo de hidrógeno de 1 mmol por gramo de catalizador, mientras que el sólido que tiene el mayor contenido, AlVPO-III, muestra un consumo de 2 mmol por gramo de catalizador. No obstante, los tres sistemas muestran una relación H_2/V_s bastante parecida y superior a 0.5, lo que indicaría que los centros de vanadio tienen capacidad suficiente para reducirse a V^{+4} y/o V^{+3} , suponiendo que inicialmente todo el vanadio se encuentre como V^{+5} , con independencia del contenido de vanadio en el sólido. En cambio, el sistema de referencia presenta un estado de oxidación medio muy elevado 4.75, dado que el consumo de hidrógeno es muy pequeño.

La calcinación de los sólidos a 450°C conlleva un incremento en el consumo de hidrógeno en relación a los sólidos sin calcinar, este es especialmente apreciable en el sistema de referencia, VPO, y en sólido ternario con mayor contenido en vanadio, Tabla V.5. Una explicación a este hecho sería la presencia de V^{+4} , además de V^{+5} , en los sólidos sin calcinar tal como se ha puesto de manifestó previamente en la caracterización de estos sólidos, Capítulo IV. Sin embargo la calcinación por encima de 450°C supone un menor consumo de hidrógeno.

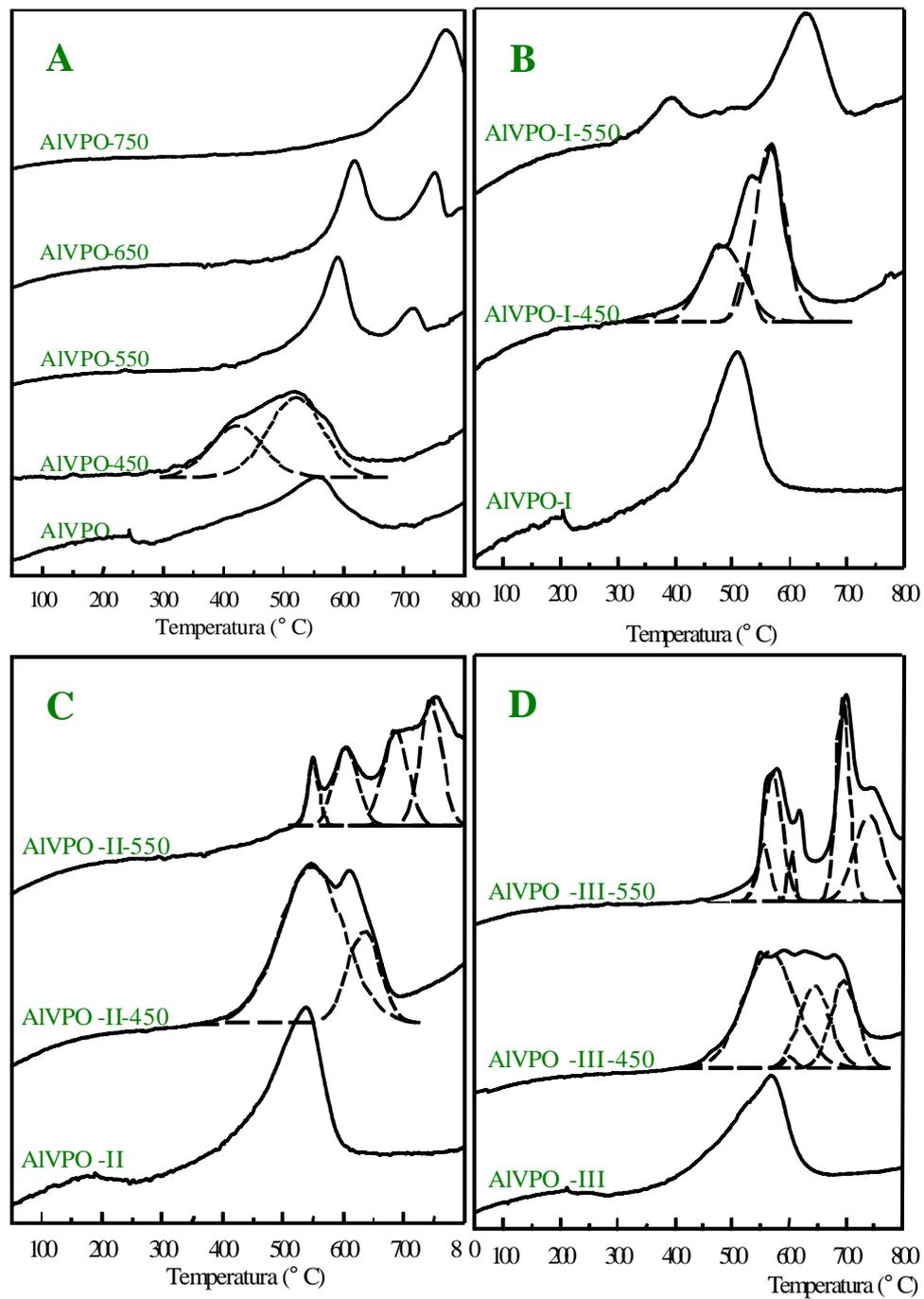


Figura V.12.- Perfiles "TPR" de los sistemas ternarios.

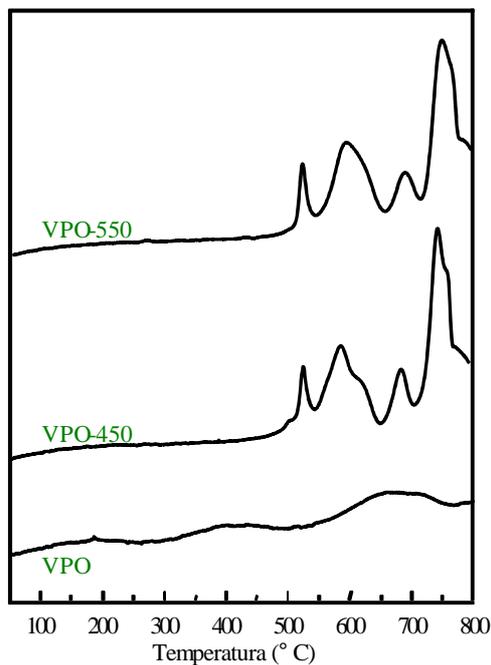


Figura V.13.- Perfiles “TPR” del sistema de referencia.

Tabla V.5.- Temperaturas máximas del perfil “TPR”, consumo de hidrógeno, relación molar H_2/V , estado de oxidación final estimado del vanadio y temperatura y consumo de hidrógeno de cada pico.

Catalizador	$T_{m\acute{a}x}$ °C	H_2 mmol /g	H_2 mmol /m ²	H_2/ V_s mol / mol	e.o. V	T_i^a °C	H_{2i}^b mmol /g
AlVPO	524	1.2	0.10	0.48	4.04	-	-
AlVPO-450	514	1.6	0.15	0.50	4.00	303-622	1.6
AlVPO-550	558	0.9	0.31	0.27	4.45	381-619 638-708	0.8 0.1
AlVPO-650	579	0.7	0.23	0.2 ^b	4,60 ^c	469-617 659-739	0.5 0.2
AlVPO-750	770	0.7	0.70	0.2 ^b	4,62 ^c	- 647-800 ^d	- 0.7

^a Intervalo de temperatura de los picos deconvolucionables. ^b Consumo de hidrogeno de dicho intervalo.
^c Calculado a partir de V_{Bulk} . ^d Pico de reducción incompleto.

Tabla V.5.- Continuación

Catalizador	T _{máx} °C	H ₂ mmol /g	H ₂ mmol /m ²	H ₂ / V _s mol / mol	e.o. V	T _i ^a °C	H _{2i} ^b mmol /g
AlVPO-I	463	1.0	0.02	0.64	3.70	-	-
AlVPO-I 450	533	1.0	0.06	0.47	4.06	364-617	1.0
AlVPO-I 550	599	1.0	0.38	0.36	4.30	360-674	1.0
AlVPO-II	507	1.4	0.12	0.57	3.90	-	-
AlVPO-II-450	508 574	2.0	0.47	0.53	3.94	362-655	2.0
AlVPO-II-550	515 572 659 726	0.6	0.64	0.17	4.60	468-611 518-775 ^d	0.3 0.3
AlVPO-III	534	2.0	0.42	0.63	3.70	-	-
AlVPO-III-450	505 549 587 640	3.0	1.60	0.59	3.82	361-718	3.0
AlVPO-III-550	525 540 582 667 714	2.2	1.58	0.41	4.20	444-618 618-766 ^d	0.7 1.5
VPO	391 663	0.7	0.35	0,12	4.75	-	-
VPO-450	519 583 688 749	3.2	1.81	0.48	4.04	451-651 706-800 ^d	2.4 0.8
VPO-550	518 591 691 752	2.8	3.17	0.47	4.05	488-653 718-800 ^d	1.2 1.6

^a Intervalo de temperatura de los picos deconvolucionables. ^b Consumo de hidrogeno de dicho intervalo.

^d Pico de reducción incompleto.

No es tarea fácil la interpretación de los resultados obtenidos en el análisis de los sólidos por “TPR”, especialmente de los sólidos ternarios, ya que sus perfiles varían mucho dependiendo de su tratamiento térmico y de su composición.

Empecemos interpretando los correspondientes al sistema VPO calcinado a 450 y 550°C. Teniendo en cuenta que en estos sólidos existe una fase de β -VOPO₄ mayoritaria, en adición a otra fase, en pequeña proporción, de fosfato de vanadilo y/o V₂O₅, Capítulo IV, los picos comprendidos entre 450-653°C, Figura V.13 y Tabla V.5, podrían ser asignados a la reducción de diferentes especies de V⁺⁵ a V⁺⁴. Los picos a temperaturas por encima de 700°C corresponderían a la reducción subsiguiente de V⁺⁴→V⁺³. La no correspondencia de hidrogeno consumido en ambos intervalos, se debería al hecho de que el perfil está sin concluir, tal y como se puede observar en la Figura V.13. Estas asignaciones estarían de acuerdo con el perfil obtenido para un fosfato de vanadilo puro (VOPO₄·2H₂O, Aldrich) y que se representa en la Figura V.14, así como a los valores reportados en la bibliografía para sistemas vanadio-fosforo-aluminio [111,205,207,210-213,215,216]. En general, la reducción de V⁺⁵→V⁺⁴ ocurre en un intervalo de temperaturas 400°C y 700°C mientras que la reducción de V⁺⁴→V⁺³ tiene lugar por encima de 700°C. Teniendo en cuenta los picos presentes en el perfil del sistema de referencia sin calcinar se corresponden con la reducción de especies de V⁺⁵ a V⁺⁴. Además, el aumento en el consumo de hidrógeno tras la calcinación del sólido a 450°C se asociaría a la oxidación de parte de las especies de V⁺⁴ a V⁺⁵ por dicho tratamiento tal y como se ha puesto de manifestó también en la caracterización de los sólidos calcinados a esta temperatura, Capítulo IV.

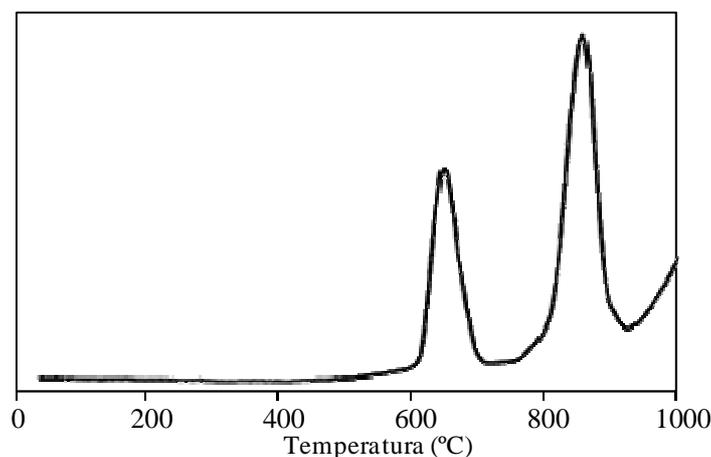


Figura V. 14.- Perfiles “TPR” de VOPO₄·2H₂O.

En base a las anteriores asignaciones, los picos presentes en los perfiles de reducción correspondientes a los sistemas ternarios calcinados a 450°C, Figura V.12, corresponderían a la reducción de las fases de V^{+5} presentes en los sólidos, β -VOPO₄ mayoritariamente, a V^{+4} . De hecho, en todos los perfiles se puede observar el comienzo de un nuevo pico a temperaturas superiores y que correspondería a la reducción posterior dichas especies de V^{+4} . Además, el consumo de hidrógeno por átomo-gramo de vanadio, alrededor de 0.5, y el valor del estado de oxidación del sólido después del análisis, alrededor de 4, estarían de acuerdo con la asignación realizada. Por tanto, la reducción de V^{+4} a V^{+3} en los sistemas ternarios es más difícil que en el sistema binario, indicando que el aluminio de alguna forma estabiliza la valencia (+4) del vanadio, lo que está de acuerdo por lo indicado por diferentes autores [111,205].

No obstante, la calcinación por encima de 450°C de los sólidos supone una disminución en el consumo de hidrógeno que podría asociarse a la cristalización total del sólido, de acuerdo con los resultados de caracterización y, por tanto, a una menor tendencia a reducirse. Comportamiento análogo ha sido puesto de manifiesto por diferentes autores que asocian un aumento en el grado de cristalización del sólido con una disminución del hidrógeno consumido [210,215,216]. En cuanto a la asignación de los picos de reducción presentes en el correspondiente perfil podría realizarse de la siguiente manera. En los sólidos con mayor contenido en vanadio, AlVPO-II-550 y AlVPO-III-550, los máximos situados entre 450-650°C se asociarían a la reducción de diferentes especies de V^{+5} a V^{+4} , mientras que los máximos situados por encima de 650°C se asociarían a que dichos centros de V^{+4} se reducirían a V^{+3} , de igual forma que sucede en los sólidos de referencia. Por tanto, estos resultados parecen indicar que al cristalizar totalmente las fases presentes en los sistemas ternarios impide la estabilización del estado de oxidación V^{+4} . Esta suposición vendría avalada, también, por los resultados obtenidos en la reducción del sistema con menor contenido en vanadio, AlVPO-I-550, que exhibe en su perfil de reducción sólo un máximo a 600°C que correspondería a la reducción de especies de $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$. De hecho, este sistema ternario es el que muestra el mayor carácter amorfo de los calcinados a 550°C.

Los mismos argumentos pueden ser utilizados para explicar los perfiles del sólido obtenido a partir de tricloruro de vanadilo, AlVPO, calcinado a 550°C y 650°C, Figura V.12 (A), pueden observarse dos máximos, el primero de los cuales se asociaría a la reducción de $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$, mientras que el segundo máximo que aumenta de intensidad en el sólido calcinado a 650°C,

respecto al sólido calcinado a 550°C, se asociaría a la reducción de especies de $V^{+4} \rightarrow V^{+3}$, asociadas a la cristalización total del sólido con el tratamiento térmico. Además, es de significar el hecho que la temperatura de reducción de especies de $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$ presentes en el sistema AIVPO-550 es, en líneas generales, inferior a la que exhiben el resto de sistemas ternarios sometidos al mismo tratamiento térmico. Por su parte, el sólido calcinado a la temperatura más alta, AIVPO-750, es el más difícil de reducir. El pico se asociaría a la reducción de $V^{+4} \rightarrow V^{+3}$, dado el colapso de la estructura que ha tenido lugar por el tratamiento térmico y que ya se puso de manifiesto durante la caracterización del mismo.

V.4.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La valoración de los resultados obtenidos a partir de las técnicas de quimisorción de piridina y de hidrógeno, así como, de la reacción de conversión de 2-propanol permite establecer algunas relaciones entre las propiedades ácidas y básicas y/o redox y la capacidad de deshidratación-deshidrogenación de los sólidos.

Así, existe una cierta relación entre la actividad de los sólidos para formar propeno con su capacidad de quimisorción de piridina, tal y como se muestra en la Figura V.15 en la que se representa ambas propiedades en función de la composición (A) y el tratamiento térmico (B) de los sólidos. Así, los sólidos que quimisorben piridina (AIVPO-I-450 y AIVPO-II-450) también son los que muestran los valores más elevados de formación de propeno, mientras que los que no quimisorben nada (AIVPO-III-450 y el sistema de referencia, VPO) no muestran actividad a las temperaturas de reacción más bajas y la que exhiben son notablemente más bajas que los sistemas con mayor contenido en aluminio. Con el tratamiento térmico también parece existir esta relación, de hecho el sistema AIVPO calcinado a 450°C es el único que quimisorbe piridina y es también el que presenta el mejor valor de velocidad de producción de propeno, Tabla V.3.

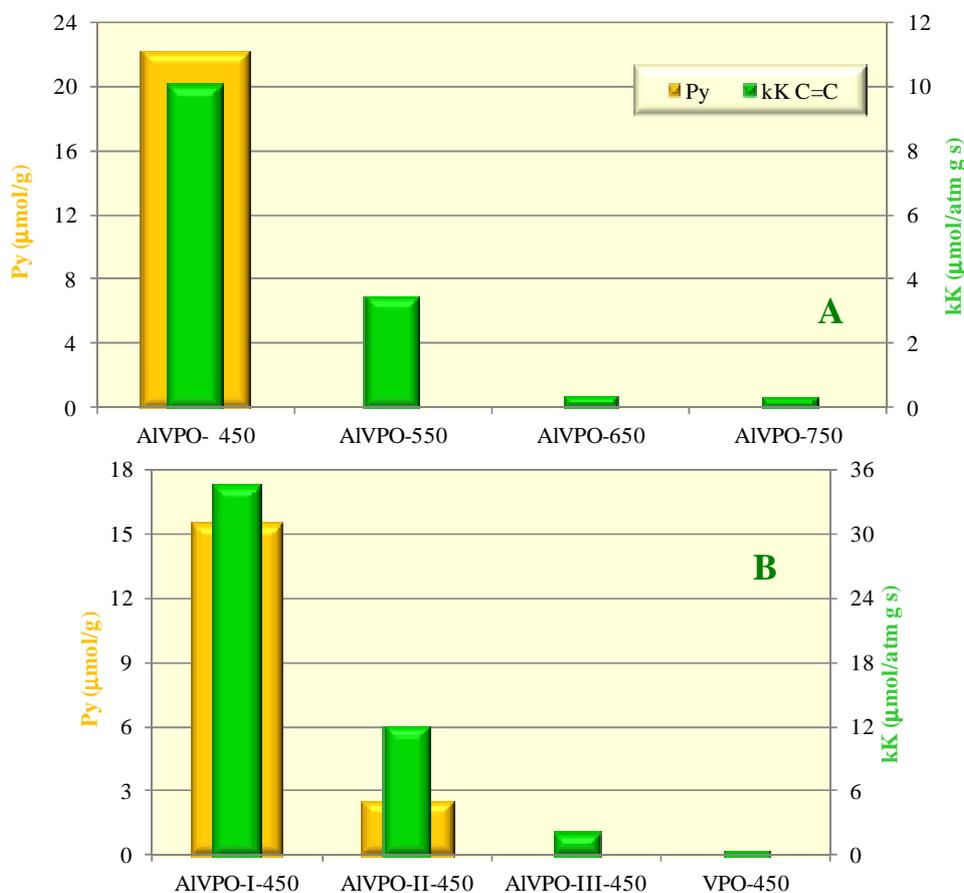


Figura V.15.- Evolución de los valores de las constantes aparentes de velocidad de formación de propeno a 230°C y de piridina total adsorbida en función del tratamiento térmico (A) y la composición (B) de los sólidos.

No obstante, el sistema que más piridina adsorbe (AIVPO-450) no es el que presenta la mayor velocidad de formación de propeno, Figura V.15, que es el sistema AIVPO-I-450. Este resultado podría relacionarse con la diferencia de porosidad que presentan ambos sólidos, tal y como se ha puesto de manifiesto en el Capítulo IV.1, Tabla IV.1. Así, la molécula de piridina, de mayor tamaño que la de 2-propanol, podría acceder más fácilmente a todos los centros activos del catalizador AIVPO-450 dado que su tamaño de poro es prácticamente el doble al que presenta AIVPO-I-450, mientras que el 2-propanol accedería a todos los centros activos con independencia del tamaño de poro de los sólidos. Por otra parte, la adsorción de piridina también pone de manifiesto que la presencia de vanadio en el medio de precipitación del fosfato de aluminio altera la densidad y fortaleza de centros ácidos de tipo *Brønsted* y de tipo *Lewis*, que son los predominantes, presentes en el fosfato de aluminio puro [180].

Esta relación ha sido constatada por otros investigadores empleando catalizadores de vanadio soportado sobre SiO_2 y MgO [217] y otros catalizadores como alúmina nanocrystalina [183] y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [218], aunque sin embargo, no pudo ser establecida por nuestro Equipo de Investigación con catalizadores de vanadio soportado sobre titanio-sepiolita [184-185]. La explicación dada es la participación, además, de centros básicos en la formación de propeno, de hecho se propuso un mecanismo concertado E_2 [178,182].

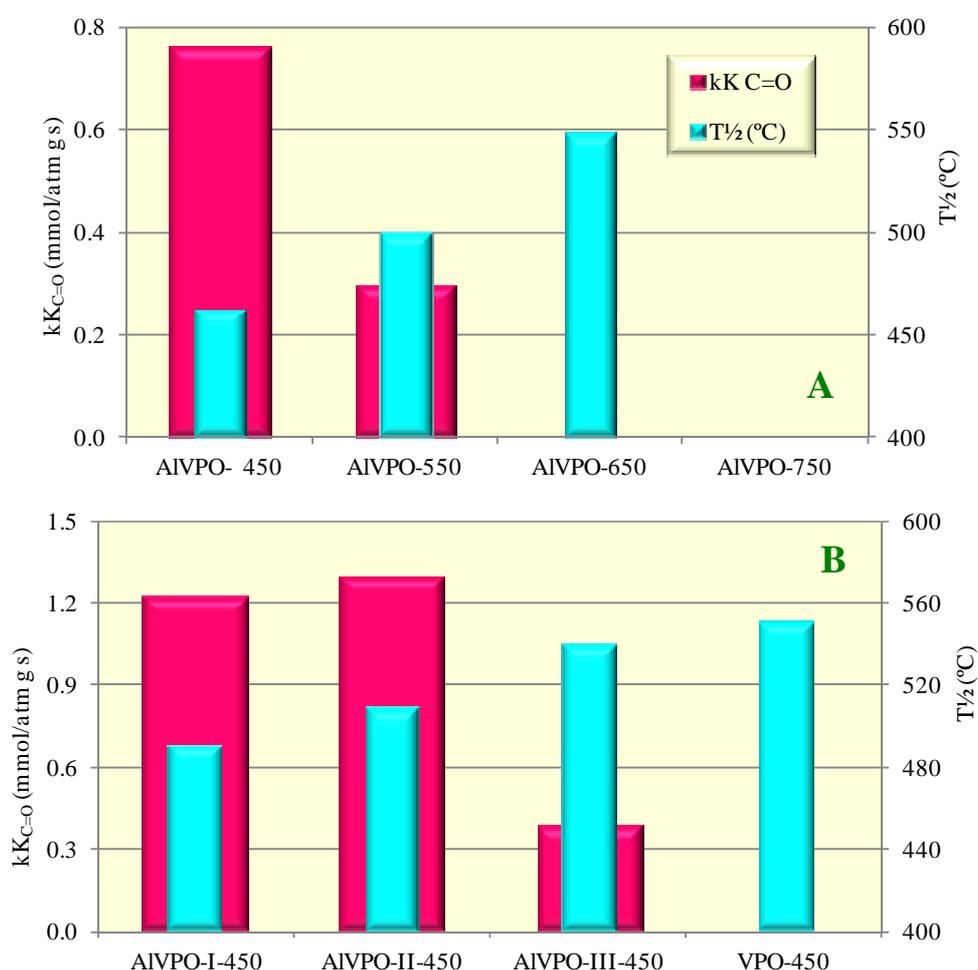


Figura V. 16.- Evolución de los valores de las constantes aparentes de velocidad de formación de propanona a 230°C y la temperatura media del primer pico de reducción del perfil “TPR” en función del tratamiento térmico (A) y la composición (B) de los sólidos.

Por otra parte, puede establecerse una cierta relación entre la capacidad de los sólidos para formar propanona y su capacidad de reducción, dada por la temperatura media del primer pico de consumo de hidrógeno del perfil “TPR”, Tabla V.5 (Ti), y que se asociaría a la reducción $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$. Este efecto puede observarse en la Figura V.16 donde se representa dicha relación en función del tratamiento térmico (A) y la composición (B) del sólido. Como puede observarse, los catalizadores con mayor capacidad para formar propanona, AlVPO-II-450, AlVPO-I-450 y AlVPO-450 son también los que exhiben una temperatura media de reducción más baja, inferior a 500°C, mientras que los sólidos con temperaturas medias de reducción superiores a dicha temperatura o no son capaces de formar propanona o su capacidad es muy pequeña.

Estos resultados vendrían a corroborar lo indicado ampliamente en la bibliografía [184-185,190,191,195] en el sentido de que la deshidrogenación de 2-propanol no sería simplemente catalizada por centros básicos sino que también necesitan la participación de centros con una determinada habilidad redox.

En conclusión, el balance de centros ácidos, básicos y/o redox en cada sólido, así como su fortaleza determinará su comportamiento catalítico.

CAPÍTULO VI

ACTIVIDAD CATALÍTICA

VI.1.- INTRODUCCIÓN

Las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos utilizando catalizadores heterogéneos ocupan un importante lugar dentro de la química moderna ya que permite su funcionalización, dando lugar a compuestos oxigenados como aldehídos, ácidos o anhídridos, de gran valor en la industria química.

Dado que el proceso de oxidación es termodinámicamente favorable hacia los productos de oxidación total, dióxido de carbono y agua, la obtención de productos intermedios de oxidación, por tanto, debe llevarse a cabo bajo control cinético de la reacción y así evitar la formación de los productos termodinámicamente más estables.

La reacción de oxidación de hidrocarburos con catalizadores heterogéneos se cree que transcurre por dos rutas principales, electrófila o nucleófila, dependiendo de que se active, respectivamente, el oxígeno o el hidrocarburo. Sin activación de alguno de ellos la reacción requeriría una elevada energía de activación, en tanto que el oxígeno en su estado fundamental está en estado triplete (con los dos electrones desapareados) y la molécula de hidrocarburo se encontraría en estado singlete [219].

Oxidación electrófila: El oxígeno al adsorberse sobre la superficie del catalizador se activa pasando al estado neutro singlete o formando iones superóxido ($O^{\cdot-}$) o peróxido ($O_2^{\cdot-}$),

cuya inestabilidad aumentaría al incrementarse la temperatura generándose especies anión-radical ($O^{\cdot -}$). En todos los casos se trata de especies de oxígeno con un carácter electrófilo elevado, que atacarán, preferentemente, a los enlaces π , dando lugar a intermedios que, en las condiciones de la reacción, pueden dar lugar a la degradación del esqueleto hidrocarbonado.

Oxidación nucleófila: en esta ruta interviene los iones óxidos de la red (O^{2-}), que no poseen carácter oxidante pero sí nucleófilo. Estos iones se insertan en la molécula de hidrocarburo activada dando lugar al producto oxigenado. La activación del hidrocarburo se lleva a cabo en la superficie del catalizador por salida de un hidrógeno. Por tanto, esta ruta consiste en dos pasos, salida de un hidrógeno de la molécula, por acción de los cationes del catalizador, que actúan de agentes oxidantes, e inserción del oxígeno de la red en la molécula generando el producto oxigenado que es desorbido, generando una vacante en la superficie del catalizador. Estas vacantes son ocupadas por el oxígeno de la fase gaseosa, que simultáneamente oxida los cationes reducidos. Se considera que es un mecanismo redox, dado que el paso de oxidación y el de reducción ocurren en diferentes centros. Un mecanismo de este tipo fue postulado por *Mars* y *van Krevelen* [220] para explicar la cinética de la oxidación de aromáticos con catalizadores basados en V_2O_5 . En la Figura VI.1 está esquematizado este mecanismo que de forma detallada implica los siguientes pasos:

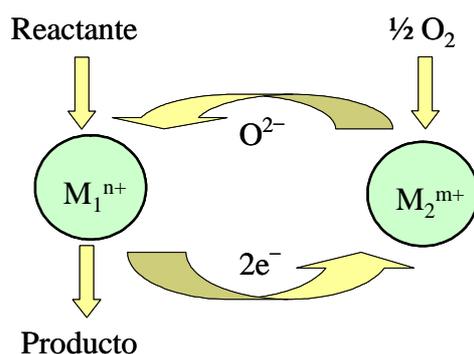


Figura VI.1.- Ciclo de oxidación-reducción en la oxidación selectiva catalítica de acuerdo al mecanismo de *Mars* y *van Krevelen* [220].

-
- Adsorción del hidrocarburo en un centro M_1^{+n} , formándose una especie quimisorbida.
 - Reacción de la especie adsorbida con un oxígeno de la red, asociado al centro M_1^{+n} , que conduce a la formación de un producto parcialmente oxidado.
 - Migración del oxígeno de la red procedente de un centro vecino M_2^{+m} hacia el centro M_1^{+n} para reponer el oxígeno perdido, con el transporte simultáneo de los electrones producidos en M_1^{+n} hacia M_2^{+m} .
 - Adsorción de oxígeno molecular en el centro M_2^{+m} para convertirlo en oxígeno de la red.

Este proceso puede repetirse indefinidamente ya que transferidos los electrones y sustituido el oxígeno de la red se recupera el estado inicial del sólido.

Así pues, los hidrocarburos aromáticos pueden reaccionar por ambas rutas de oxidación, de tal manera que la oxidación de la cadena lateral conduciría a la formación de aldehídos, ácidos y/o anhídridos mediante una oxidación nucleófila; mientras que la oxidación del anillo aromático daría lugar a la obtención de anhídridos mediante un mecanismo electrófilo. Los catalizadores de vanadio debidamente modificados, con diferentes tipos de aditivos y/o soportes, pueden catalizar tanto la oxidación electrófila como la nucleófila [219].

VI.2.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo las reacciones estudiadas en la presente Memoria se ha diseñado un sistema de reacción con reactor de lecho fijo, flujo continuo y análisis de productos en línea por cromatografía de gases, con todas las líneas debidamente calefactadas para evitar la condensación de los productos de reacción, que detallamos a continuación.

VI.2.1.- Descripción del sistema de reacción

Las reacciones de oxidación se han llevado a cabo en un equipo diseñado expresamente para la realización de este tipo de reacciones y que se esquematiza en la Figura VI.2. El sistema catalítico está formado por un reactor de lecho fijo, introducido en una caja debidamente calefactada, que permite el flujo continuo de reactante. Este sistema está en línea con un cromatógrafo de gases FISON, modelo CG 8000 series, que presenta una modificación para poder analizar de forma simultánea con dos columnas y dos detectores. Una capilar y otra empacutada y dos detectores, uno de ionización de llama ("FID") y otro de conductividad térmica ("TCD"), respectivamente.

a) Alimentación de los reactantes

Los gases utilizados para la alimentación, helio y oxígeno, son suministrados en balas de alta presión controladas por un manómetro que proporciona una presión de 4 Kg/cm². La regulación del flujo suministrado al reactor se realiza con dos sistemas diferentes:

- Un *controlador de flujo másico ICP, modelo MFCBP* que controla la presión de los gases a 2 Kg/cm².
- Un segundo *sistema de controlador de flujo ICP, modelo FC-31* que regula el flujo introducido en el reactor, que puede llegar a caudales de hasta 200 ml. Su principio de operación garantiza que el flujo molar no tendrá fluctuaciones debidas a cambios de presión y/o temperatura.

El reactante [benceno (B), tolueno (T) y o-xileno (X)] calidad Merck para síntesis, con una riqueza mayor del 99%, es alimentado mediante una bomba de desplazamiento positivo para líquidos, Perfusor IV B, BRAUN, modelo SPRITZE, equipado con una jeringa de 50 ml, que tiene 10 velocidades lo que proporciona caudales de alimentación entre 0.6 y 600 ml/h.

La alimentación se introduce en el vaporizador, que consiste en un serpentín de acero inoxidable de 1/8" de diámetro, que se encuentra dentro de la caja calefactada, donde el reactante pasa a fase gas y es arrastrado por la mezcla de gases, helio y oxígeno, hasta el reactor.

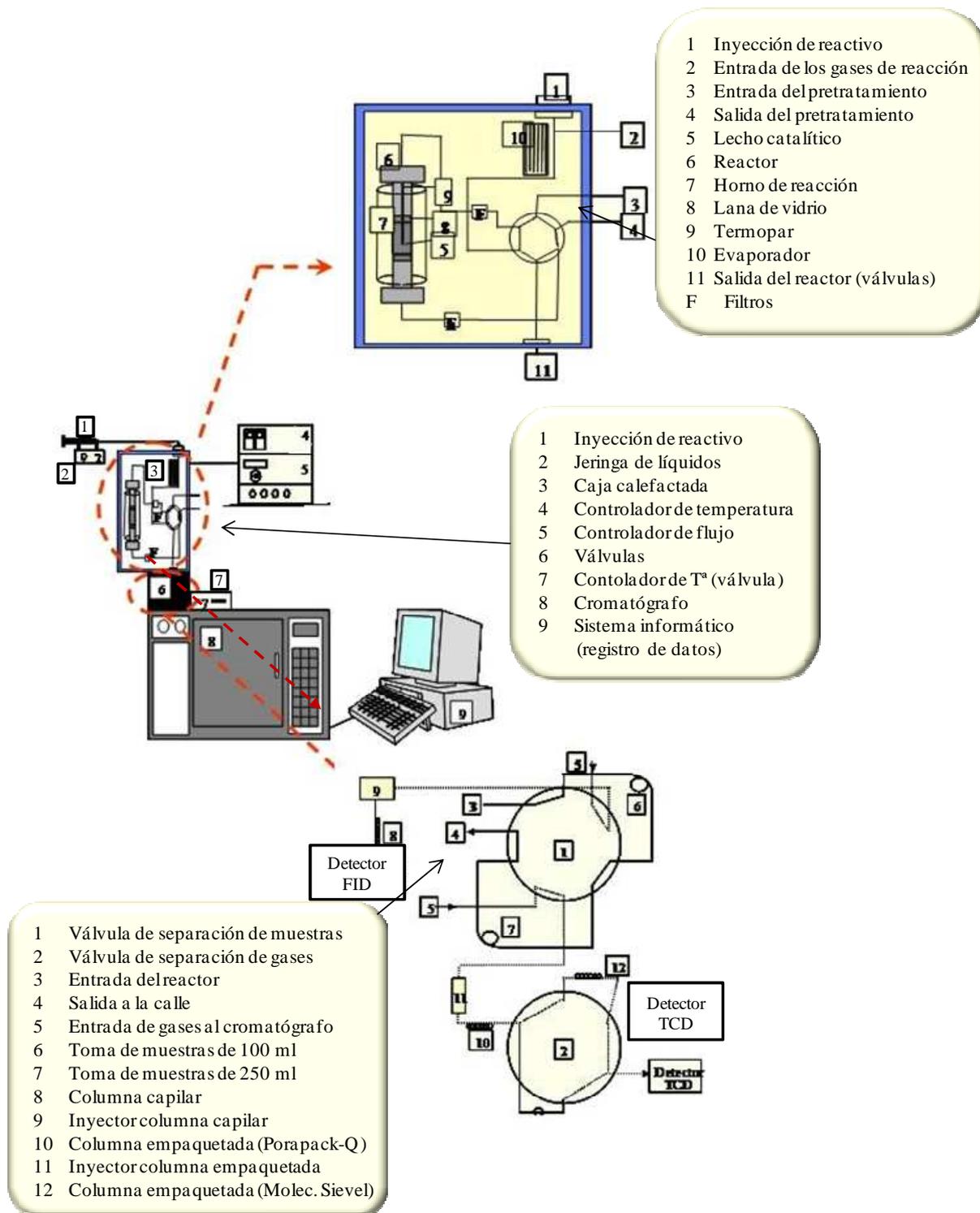


Figura VI.2.- Esquema del sistema de reacción y del análisis de reactantes y productos.

b) Caja calefactada y reactor

La temperatura de la caja calefactada es controlada mediante un termopar con un sistema ICP, modelo TC 22 cuya respuesta se ha optimizado para evitar fluctuaciones de temperatura. Esta temperatura será lo suficientemente alta, como para que no se produzcan condensaciones en las conducciones, por las que pasan reactivos y productos, pero no tan alta que impida que el reactante fluya de manera continua al reactor. Así, las temperaturas utilizadas fueron: 180°C para benceno, 210°C para tolueno; y 230°C para o-xileno.

La alimentación, una vez vaporizada, pasa por una válvula de partición de 6 vías que permite hacer un "by pass" con la alimentación. Así las dos posiciones de la válvula son:

1. *Durante el pretratamiento* los gases de la alimentación pasan directamente al cromatógrafo de gases mientras que por el reactor pasa un flujo de nitrógeno de 30 ml/min, que se utiliza para "estandarizar" el catalizador durante 1 h.

2. *Durante la reacción*, (segunda posición de la válvula), la alimentación pasa por el lecho catalítico.

El reactor catalítico consta de un tubo de acero inoxidable de 7 mm de diámetro interno y 19 cm de longitud que se coloca en un horno eléctrico tubular. El reactor dispone de una placa porosa de vidrio sinterizado sobre la que se deposita el catalizador, aproximadamente 0.1 g, mediante topes de lana de vidrio, mezclado con bolas de sílice para favorecer la transferencia de calor y evitar la aparición de puntos calientes que faciliten la combustión total del hidrocarburo y, que por tanto, lleve a mediciones erróneas en la evaluación de los catalizadores.

La temperatura en el reactor es regulada, en cada momento, por un termopar controlado por un sistema ICP, modelo TC 22; colocado coaxialmente en el centro del reactor, sobre la placa porosa encima de la cual se encuentra el catalizador, lo que permite medir la temperatura a la que se encuentra el lecho catalítico y, así, detectar las variaciones de temperatura que el sólido pudiera experimentar durante la reacción.

c) Sistema de análisis

Los productos de reacción al salir del reactor pasan a través de un pequeño tubo de 1/16 de acero inoxidable a una válvula de 10 vías del cromatógrafo de gases que permite la toma de

muestra en línea, para lo que dispone de dos depósitos tomamuestras de 100 y 250 μl , que pasan a las columnas capilar y empaquetada, respectivamente. Esta válvula tiene dos posiciones:

- Cuando la válvula se encuentra en **OFF** los productos que llegan del reactor tras pasar por los depósitos salen al exterior donde son condensados.
- En el momento de la inyección la válvula cambia su posición y pasa a **ON**, la mezcla de productos presentes en los depósitos tomamuestras es inyectada en las columnas de manera directa y simultánea con una corriente de nitrógeno de 100 ml/min.

La temperatura de las válvulas está controlada mediante un sistema VICI que mantiene una temperatura constante de 230°C.

VI.2.2.- Análisis cromatográfico de los productos

a) Análisis de productos por "FID"

La columna capilar, DB-1 (100%, metilpolisiloxano) de 60 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y 0.25 μm de espesor, está conectada al detector de ionización de llama (FID) permitiendo la separación y análisis de todos los productos de reacción, a excepción del oxígeno y óxidos de carbono. En la columna capilar se vuelca el depósito de 100 μl tras experimentar una partición 2/100 dado el pequeño diámetro de la columna.

b) Análisis de productos por "TCD"

El análisis de compuestos gaseosos se ha realizado con un detector de conductividad térmica tras ser separados los 250 μl de mezcla gaseosa con una columna empaquetada, Porapack-Q 80/100 de 3 m de longitud.

Dado que esta columna no es capaz de separar el monóxido óxidos de carbono, CO, y oxígeno, O₂, se ha utilizado una segunda columna empaquetada Molecular Sieve de 2 m de longitud en serie con la anterior. El paso de la mezcla por esta columna está regulado con una válvula de 6 vías, que posee también el cromatógrafo, Figura VI.2, que presenta dos posiciones:

-*Cuando la válvula está en ON* la mezcla de productos es introducida directamente en la columna empaquetada Porapak-Q pasando por un restrictor que iguala los flujos.

-*Cuando la válvula está en OFF* la mezcla de productos pasa durante 5 minutos por la columna empaquetada Molecular Sieve hasta la salida y separación de CO y O₂, para luego volver a la posición **ON** y continuar con el análisis.

Mediante este sistema podemos analizar además de los productos de reacción gaseosos el reactante, ya que la concentración de los demás productos es tan pequeña que no llega a ser detectada.

Para el análisis cromatográfico en la columna empaquetada con "TCD" se ha usado helio como gas portador.

Con el fin de acortar el tiempo de análisis se realizó una programación de temperatura que permitió la elución de los productos a un tiempo de retención más bajo. En las Figuras VI.3 a VI.5 se representa el programa de temperatura utilizado con cada uno de los reactantes:

- Benceno: temperatura inicial de 60°C durante 3 minutos y un gradiente de 30 °C/min hasta alcanzar la temperatura final de 230°C que se mantuvo 5 minutos.
- Tolueno: temperatura inicial de 50°C durante 7 minutos y un gradiente de 45 °/min hasta alcanzar la temperatura final de 230°C que se mantuvo 15 minutos.
- o-Xileno: temperatura inicial de 60°C durante 3 minutos y un gradiente de 30 °C/min hasta alcanzar la temperatura final de 230°C que se mantuvo 15 minutos.

La identificación de los productos de reacción se ha realizado mediante patrones cromatográficos y espectrometría de masas. Para este fin, se ha utilizado un espectrómetro de masas (HP-5971), acoplado a un cromatógrafo de gases (HP-5890II) en el que se ha inyectado una mezcla de los productos de reacción que se han condensado tras la reacción de oxidación. En las Figuras VI.3 a VI.5 también se representan los cromatogramas obtenidos para cada reacción con cada uno de los detectores; por su parte, en las Tablas VI.1 a VI.3 se muestran los diferentes tiempos de retención obtenidos para cada uno de los compuestos analizables obtenidos en las reacciones objeto de estudio en la presente Memoria.

La cuantificación de los productos se ha realizado tanto por rectas de calibrado como por el cálculo de factores de respuesta.

La ausencia de reacciones homogéneas así como la inactividad del reactor, se han determinado haciendo la reacción con una carga sin catalizador (con los topos de lana de vidrio y las bolas de sílice).

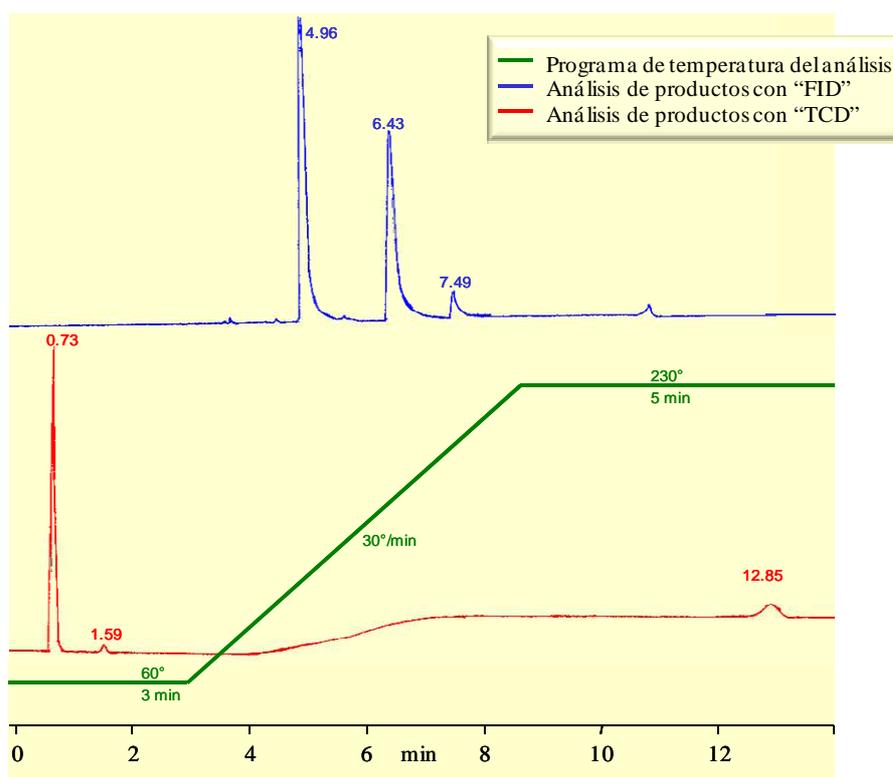


Figura VI.3.- Cromatogramas típicos obtenidos en la reacción de benceno.

Tabla VI.1.- Tiempo de retención de los productos obtenidos en la reacción de oxidación de benceno.

Producto	Tiempo de retención (min)	
	"FID"	"TCD"
Oxígeno (O ₂)	-	0.73
Dióxido de carbono (CO ₂)	-	1.59
Benceno (B)	4.96	12.85
Anhídrido Maleico (AM)	6.43	
Benzoquinona (BQ)	7.49	

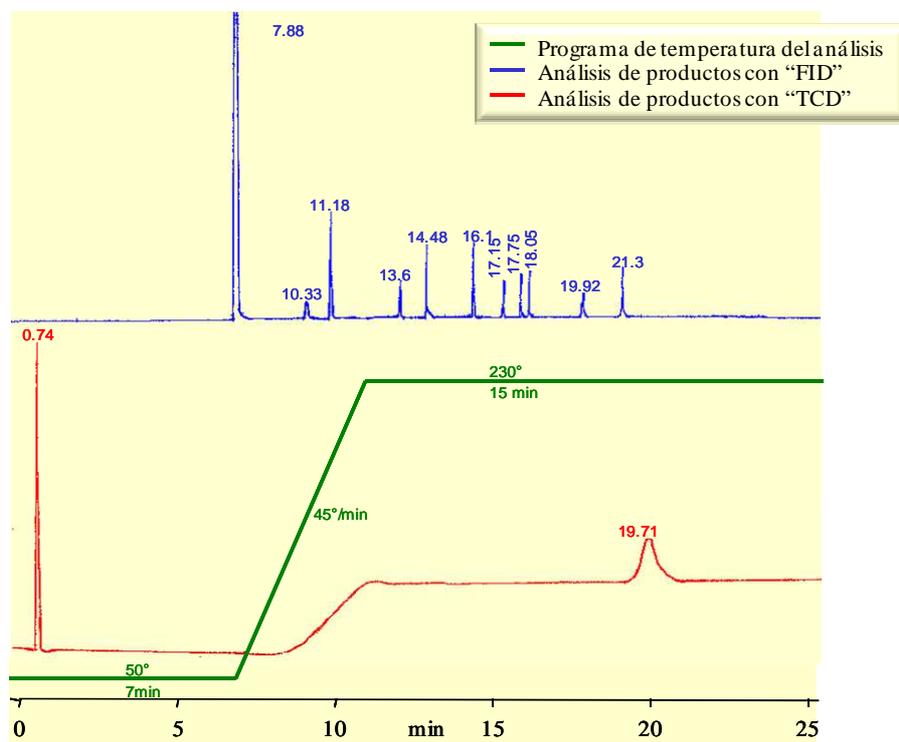


Figura VI.4.- Cromatogramas típicos obtenidos en la reacción de tolueno.

Tabla VI.2.- Tiempo de retención de los productos obtenidos en la reacción de oxidación de tolueno.

Producto	Tiempo de retención (min)	
	“FID”	“TCD”
Oxígeno (O ₂)	-	0.74
Dióxido de carbono (CO ₂)	-	1.59
Tolueno (T)	7.88	19.71
Anhídrido maleico (AM)	8.72	
Benzoquinona (BQ)	10.33	
Benzaldehído (BzA)	11.18	
Alcohol Bencílico	12.51	
Ácido benzoico (AcBz)	13.60	
Anhídrido ftálico (AF)	14.48	
Productos de Acoplamiento (AC)	<16.16	

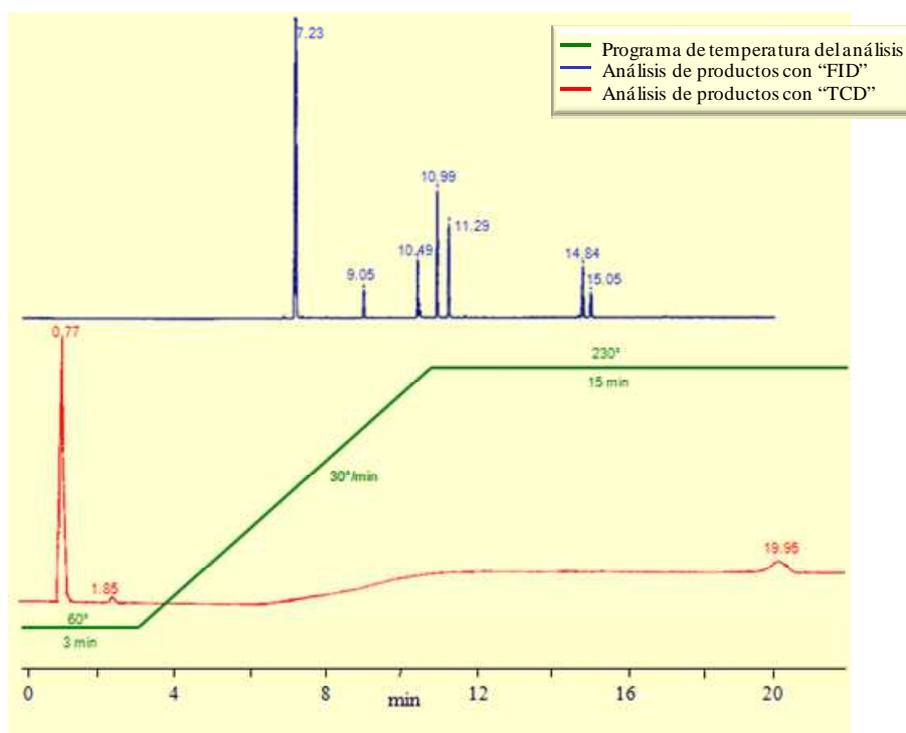


Figura VI.5.- Cromatogramas típicos obtenidos en la reacción de o-xileno.

Tabla VI.3.- Tiempo de retención de los productos obtenidos en la reacción de oxidación de o-xileno.

Producto	Tiempo de retención (min)	
	“FID”	“TCD”
Oxígeno (O ₂)	-	0.77
Dióxido de carbono (CO ₂)	-	1.85
o-Xileno (X)	7.23	19.95
Metilbenzaldehído (mBzA)	9.05	
Ácido metilbenzoico (Acmbz)	10.49	
Anhídrido Ftálico (AF)	10.99	
Ftalida (FD)	11.29	
Productos de Acoplamiento (AC)	< 15.10	

VI.2.3.- Procedimiento experimental

En la evaluación catalítica de los diferentes sólidos se procedió del siguiente modo:

1. Preparación de la muestra

- a. Se pesa 0.1 g de catalizador que es mezclando con las bolas de sílice.
- b. Se carga el reactor situando el sólido entre dos topes de lana de vidrio.
- c. Se cierra el reactor comprobando que el termopar se encuentra situado sobre el sólido.
- d. Se coloca el reactor en el horno y se conecta al resto del equipo, comprobándose la ausencia de fugas en el sistema.

2. Pretratamiento

- a. Se establecen los flujos de helio y oxígeno para la alimentación y de nitrógeno para el pretratamiento del catalizador.
- b. La válvula del horno se coloca en posición de pretratamiento.
- c. Se aumenta la temperatura de la caja caliente y el reactor, de manera progresiva hasta alcanzar la temperatura deseada.
- d. Una vez alcanzada la temperatura en el sistema, se inicia la alimentación de reactante.
- e. La alimentación es analizada durante este tiempo para comprobar su estabilidad.
- f. El pretratamiento se mantiene durante 1h., se gira la válvula de la caja caliente hasta ponerla en posición de reacción.

3. Reacción

- a. A los 5 minutos de estar pasando la alimentación por el reactor comienza el análisis de los productos. Se realizan 3-4 análisis cuya duración depende del reactante, transcurriendo el tiempo necesario para que el cromatógrafo vuelva a la situación inicial de análisis. Además se presta especial atención a la posible disminución de flujo de gas consecuencia de la condensación de algunos productos de reacción en la tubería de salida del reactor.

b. Una vez concluido el análisis de los productos obtenidos a una determinada temperatura se repite el proceso desde el punto 2-b, poniendo una nueva temperatura en el reactor. Cada experiencia isotérmica se mantiene, al menos, durante cuatro o cinco horas, alcanzándose el estado estacionario, por regla general, a partir de la hora de reacción.

4. Una vez concluidas todas las experiencias isoterma se deja enfriar el sistema, se descarga el catalizador que es pesado para detectar posibles pérdidas de carga y/o depósitos de coque. El proceso se repite con un nuevo sólido.

VI.2.4.- Expresión de los resultados catalíticos

Los valores utilizados para el estudio catalítico de los sólidos responden a la media de 3 valores (con un error experimental menor del 3%) obtenidos en estado estacionario a 1-2 h de reacción.

En lo que se refiere a la expresión de los resultados experimentales, se han utilizado las siguientes ecuaciones para el cálculo del rendimiento al producto i (X_i), conversión total de reactante r (X_r) y selectividad al producto i (S_i):

$$X_i(\% \text{ molar}) = \frac{\text{moles } i/s * n^\circ \text{ de átomos de Ci}}{\text{moles reactivo alimentado/s} * n^\circ \text{ átomos de C reactante}} * 100 \quad [\text{VI.1}]$$

$$X_r (\% \text{ molar}) = \sum X_i \quad [\text{VI.2}]$$

$$S_i (\% \text{ molar}) = \frac{X_i}{X_t} * 100 \quad [\text{VI.3}]$$

Para el cálculo de rendimientos y selectividades se han aceptado como válidos los resultados de experimentos cuyos balances de masa de C y O presentan errores inferiores a $\pm 5\%$.

La velocidad de reacción (v_r) se ha definido como la razón entre el número de moles de reactante transformados por segundo y el tiempo de residencia (W/F):

$$v_r \text{ (mol/g s)} = \frac{X_t/100}{W/F} \quad [\text{VI.4}]$$

La velocidad de formación de un determinado producto (v_i) se obtiene de forma análoga pero considerando los valores de rendimiento a ese producto.

$$v_i \text{ (mol/g s)} = \frac{X_i/100}{W/F} \quad [\text{VI.5}]$$

Siendo W el peso de catalizar en gr y F el flujo de reactante en mol/s

VI.2.5.- Control de difusión

Las reacciones catalíticas se producen en la superficie del catalizador sólido a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse por las siguientes etapas:

1. Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
2. Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
3. Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador.
4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Los pasos 1, 2, 6 y 7 son procesos de tipo físico, mientras que los 3, 4 y 5 corresponden a fenómenos de naturaleza química.

Dado que se considera que las siete etapas anteriores se producen en serie, la velocidad global del proceso vendrá gobernada por la velocidad de la etapa más lenta. Así pues, se han de ajustar las condiciones de reacción para asegurar que la velocidad de reacción no está

controlada por etapas difusionales, si esto ocurre, el catalizador no recibe la cantidad de reactante que potencialmente puede transformar, o bien, se encuentra saturado de un producto cuya difusión a la masa del fluido es excesivamente lenta.

En el caso de los sistemas gas-sólido las etapas 1 y 7 son muy sensibles a la variación del flujo de gases. Así, en equipos de reacción con un reactor tubular de flujo continuo, un aumento en la velocidad del gas a través del lecho catalítico suele ser suficiente para obtener una velocidad adecuada de difusión. Por consiguiente, se ha de incrementar el flujo de alimentación hasta tener un valor de conversión constante, con lo que se evita que la difusión interparticular controle la velocidad de reacción.

En la Figura VI.6 se muestra la variación de la conversión en función del flujo total de gases, para la oxidación selectiva de tolueno. La experiencia se ha realizado manteniendo constante el flujo de oxígeno en 30 ml/min y variando el flujo de helio hasta obtener el flujo total de gases deseado. Como puede apreciarse no existe control por difusión interparticular a partir de un flujo aproximado de 100 ml/min, por lo que se ha trabajado con flujo total de gases superior a este valor.

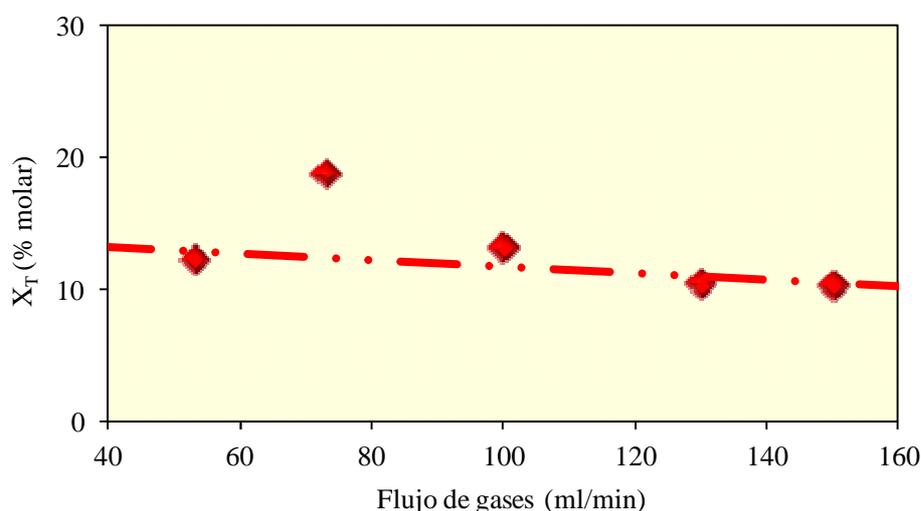


Figura VI.6.- Evolución de la conversión de tolueno en función del flujo total de gases.
AIVPO-550; W=0.1 g; F_T=0.6 ml/h; T=350°C.

Además, la difusión de reactantes y productos a través del sistema poroso puede llegar a controlar la velocidad global de reacción, especialmente en aquellos en los que la velocidad de transformación química es muy rápida o bien cuando el catalizador es compactado en pastillas o posee un elevado tamaño de partícula. En estas condiciones los reactantes y productos tienen que recorrer distancias considerables hasta llegar a los poros más internos del catalizador. Así pues, se ha de seleccionar un tamaño de grano lo suficientemente pequeño para que los fenómenos de transferencia de materia a través del sistema poroso, etapas 2 y 6, tengan una velocidad mayor que las etapas de transformación química. En nuestro caso, para evitar que la difusión intraparticular controle la velocidad de reacción, se han tamizado todos los sólidos sintetizados, tal y como se ha indicado en el Capítulo III, hasta obtener un tamaño de grano bastante fino, inferior a 0.149 mm.

VI.3.- REACCIÓN DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE BENCENO

VI.3.1.- Introducción

El anhídrido maleico es uno de los productos más importantes en la industria dado el elevado número de aplicaciones que posee. Una de las principales es como materia prima para la producción de poliéster insaturado, que, junto a la fibra de vidrio es usado en la industria del automóvil y la construcción.

Inicialmente fue obtenido como subproducto en la oxidación de naftaleno a anhídrido ftálico. Posteriormente, este proceso dio paso a otro en el que se partía de benceno usando V_2O_5 como catalizador y catalizadores de vanadio soportado sobre alúmina, aluminosilicatos o titanio entre otros. Además, la presencia de óxido de molibdeno retrasa la reacción de oxidación total por lo que los catalizadores comerciales típicos se basan en una mezcla de V_2O_5 - MoO_3 [219,221]. La formulación de estos catalizadores también posee promotores como

óxidos de fósforo, plata, metales alcalinos, titanio, o boro. Actualmente, la obtención de anhídrido maleico a partir de benceno es considerada una reacción obsoleta. De hecho, industrialmente, está siendo sustituida por la oxidación de hidrocarburos C₄, principalmente n-butano, sobre óxidos de vanadio o fosfatos de vanadilo [3,5,6,35,37,45,59,85,87].

La formación de anhídrido maleico a partir de benceno de acuerdo a *Dolgov* [222] transcurre por una serie de pasos consecutivos tal y como se recoge en la Figura VI.7.

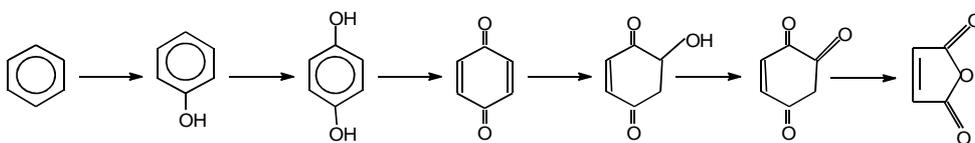


Figura VI.7.- Ruta de oxidación de benceno propuesta por *Dolgov* [esquema de la cita 221].

La primera etapa sería la abstracción de un hidrógeno seguida de la adición de una molécula de oxígeno que conduciría a la formación de dos posibles peróxidos intermedios [221], Figura VI.8.



Figura VI.8.- Intermedios formados por la adición de O₂ al anillo de benceno [esquema de la cita 221].

Sin embargo, posteriormente, *Petts* y *Waugh* [223] consideran que la p-benzoquinona no es un producto intermedio en la formación del anhídrido sino que sería un intermedio en la oxidación total del benceno tal como se muestra en la Figura VI.9.

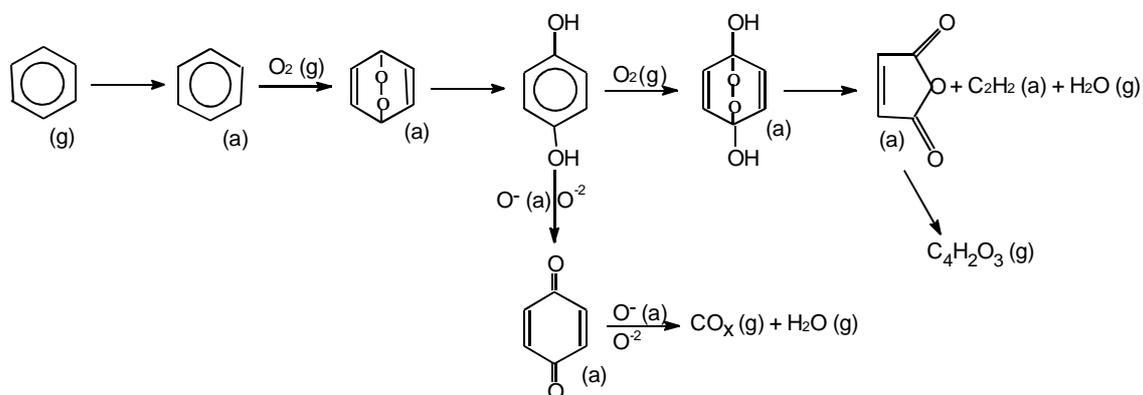


Figura VI.9.-Mecanismo de oxidación de benceno propuesto por *Petts y Waugh* [esquema de la cita 221].

Por otra parte, cálculos químico-cuánticos [224-226] apoyaron que la formación del peróxido aducto, Figura VI.8, que es uno de los posibles productos del ataque electrófilo del oxígeno sobre la molécula de benceno dado que la formación de los productos depende de la dirección de acercamiento y orientación mutua entre las moléculas de benceno y oxígeno, así como, de la activación del átomo de oxígeno. La interacción oxígeno-benceno puede transcurrir de tres maneras diferentes, tal y como se muestra en la Figura VI.10. Así,

(a) Si el eje de la molécula de oxígeno está en el mismo plano que el anillo de benceno, el peróxido intermedio evoluciona para dar o-hidroquinona.

(b) Si la molécula de oxígeno se acerca perpendicularmente al plano del anillo del benceno, tiene lugar la ruptura de enlaces carbono-carbono del anillo, formándose fragmentos $C_2O_2H_2$ y C_4H_4 , que son intermedios de la oxidación total del anillo de bencénico.

(c) Cuando el átomo de oxígeno interactúa perpendicularmente al anillo aromático se forma un enlace puente O-O entre C_1-C_4 , insertándose cada átomo de oxígeno entre el enlace C-H que conlleva la formación de p-dihidroquinona, Figura VI.9. El p-dihidroquinona conduciría a la formación de anhídrido maleico tras un nuevo ataque de otra molécula de oxígeno electrófilo, Figura VI.11, o bien daría lugar a p-benzoquinona, que se oxidaría totalmente por interacción con los iones oxígeno adsorbidos sobre el catalizador.

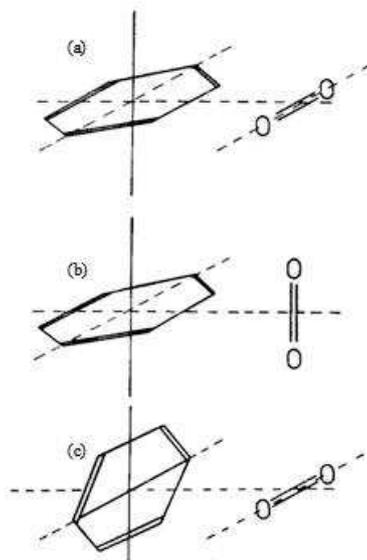


Figura VI.10.- Vías de interacción entre las moléculas de oxígeno y benceno [221].

Cuando el átomo de oxígeno, no se encuentra activado, se aproxima a la molécula de benceno en el mismo plano del anillo, Figura VI.10 (a), por lo que es forzado a orientarse perpendicularmente al plano del anillo, que es energéticamente más favorable al solapar los orbitales SOMOS del O_2 con los HOMO y LUMO del benceno, Figura VI.10 (b) [226]. Por el contrario, cuando la molécula de oxígeno se encuentra activada, el enlace O–O se sitúa paralelo al anillo de benceno, que parece ser la orientación más favorable, Figura VI.10 (c), para formar el aducto dado que no precisa de energía adicional para evolucionar hacia hidroquinona. Así, por tanto, es necesaria la activación de la molécula de oxígeno para que se inicie la reacción selectiva, que puede tener lugar sólo con la transferencia de electrones desde el catalizador al orbital de antienlace de la molécula de oxígeno.

El doble enlace $V=O$ del V_2O_5 se considera el responsable de la oxidación selectiva del benceno, ya que se encuentra en la cara más accesible del cristal, además, es el más reactivo, por ello los catalizadores que poseen dobles enlaces en oxígenos superficiales como los óxidos de vanadio, molibdeno, vanadatos y molibdatos son los adecuados para la oxidación selectiva de hidrocarburos [221]. Por ello, el mecanismo para oxidación selectiva del benceno supone que la molécula de reactante es adsorbida sobre un doble enlace $M=O$, Figura V.11.

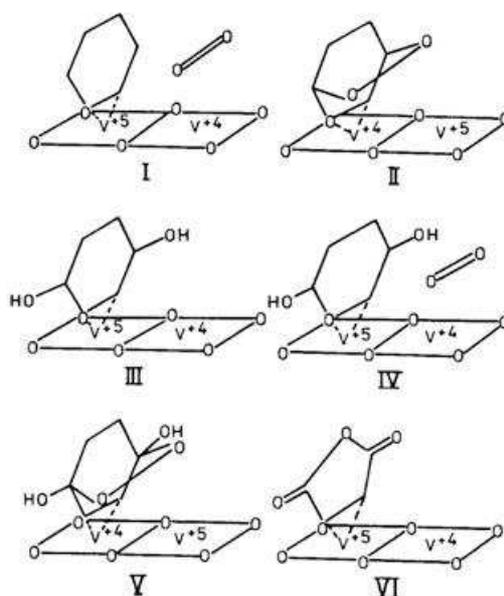


Figura VI.11.- Pasos elementales en la oxidación de benceno a anhídrido maleico [esquema de la cita 221].

VI.3.2.- Resultados y discusión

Los principales productos en la reacción de oxidación selectiva de benceno sobre nuestros sólidos catalíticos han sido: anhídrido maleico (AM); p-benzoquinona (BQ) y dióxido de carbono (CO_2); la presencia de CO en ningún caso fue detectada.

a) Estudio de las variables de reacción

La influencia que sobre la conversión de benceno y selectividad a los productos de reacción ejerce la presión parcial de oxígeno ha sido evaluada en un intervalo de presiones de oxígeno entre 0-0.7 atm. En la Figura VI.12 se muestra dicha evolución para el catalizador AlVPO-550, a una temperatura de reacción de 370°C , con un tiempo de residencia $W/F=5.32 \cdot 10^4 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{mol}$ ($W=0.1 \text{ g}$ y $F=1.88 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{s}$) y un flujo total de gases (O_2+He) de 110 ml/min, de tal forma que el cambio en el flujo de oxígeno supone el cambio en el de helio, a fin de mantener el valor del flujo total de gases constante.

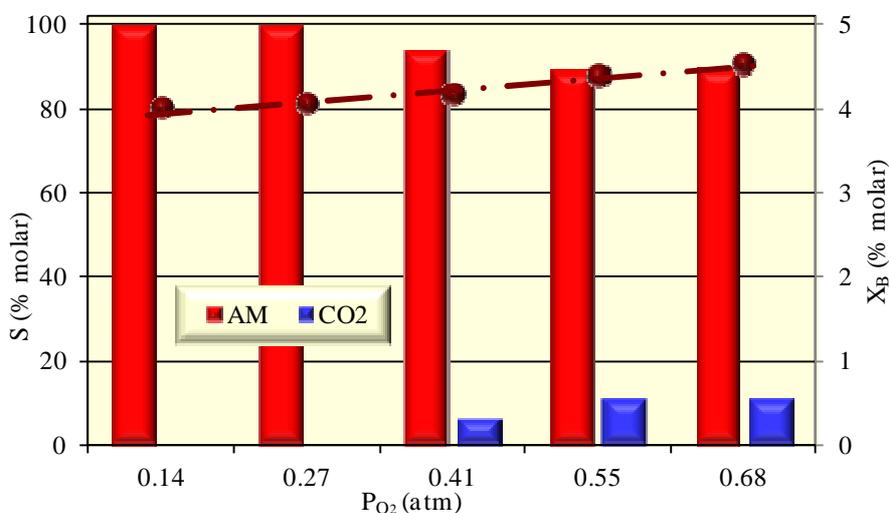


Figura VI.12.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a productos de reacción en la oxidación selectiva de benceno, en función de la presión parcial de oxígeno. AIVPO-550, W/F=5.32·10⁴ g·s/mol, O₂+He=110 ml/min, T=370°C.

Como puede observarse, Figura VI.12, en el intervalo de presiones de oxígeno ensayados la conversión de benceno apenas varía, así, al aumentar la presión parcial de oxígeno cinco veces la conversión apenas lo hace en un 1%. Por lo que, en el intervalo de presiones parciales de oxígeno ensayadas, en la conversión de benceno puede considerarse la existencia de un orden cero de reacción en relación a la presión de oxígeno. En lo que a la selectividad se refiere, a presiones parciales inferiores a 0.3 atmósferas la selectividad a maleico es del 100%. Para presiones de oxígeno superiores la selectividad a maleico disminuye a costa de la formación del producto de oxidación total. Así se pone de manifiesto como un aumento en la concentración de oxígeno en el medio de reacción favorece la formación del producto de oxidación total.

A la vista de estos resultados, se eligió una presión de trabajo del 0.3 atm, correspondiente a un volumen de oxígeno de 30 ml/min y volumen de helio de 80 ml/min, lo que supone una relación molar benceno/oxígeno de $8.42 \cdot 10^{-3}$.

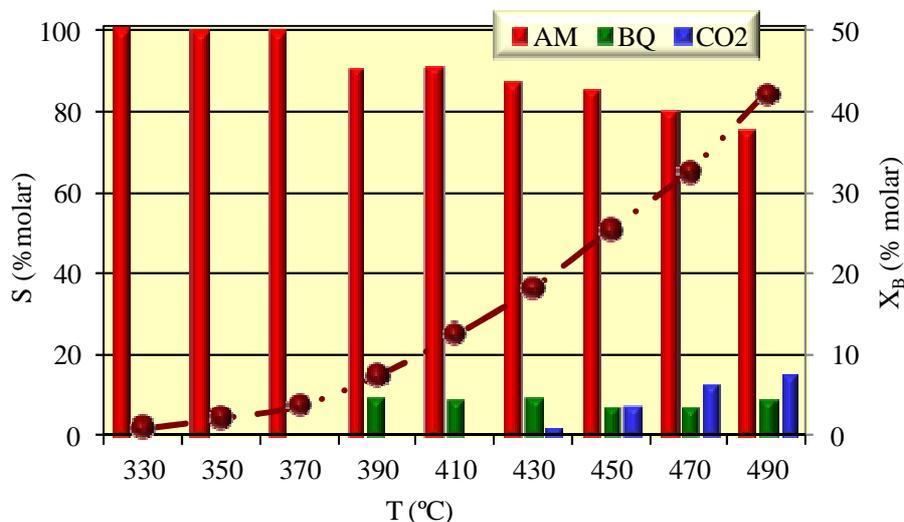


Figura VI.13.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a productos de reacción en la oxidación selectiva de benceno, en función de la temperatura de reacción. AlVPO-550, $W/F=5.32 \cdot 10^4$ g s/mol, $O_2+He=110$ ml/min, $B/O_2=8.42 \cdot 10^{-3}$.

También, ha sido estudiado el efecto que la temperatura de reacción ejerce sobre la conversión y selectividad. En la Figura VI.13 se muestra dicho efecto para el sistema AlVPO-550, en un intervalo de temperaturas 310-500°C.

Como puede observarse, un aumento en la temperatura de reacción, en el rango estudiado, conlleva, en todos los casos, un aumento de la conversión, como era de esperar. Este aumento de la conversión conlleva una disminución en los valores de selectividad a anhídrido maleico a costa de la formación de CO_2 dado que la formación de p-benzoquinona permanece prácticamente constante con la temperatura, en torno al 8%. La formación del producto de oxidación total, CO_2 , está presente especialmente en las temperaturas más elevadas, 430-490°C, ya que su selectividad aumenta con la temperatura de reacción, llegando a alcanzar un valor del 15%, a la temperatura más elevada.

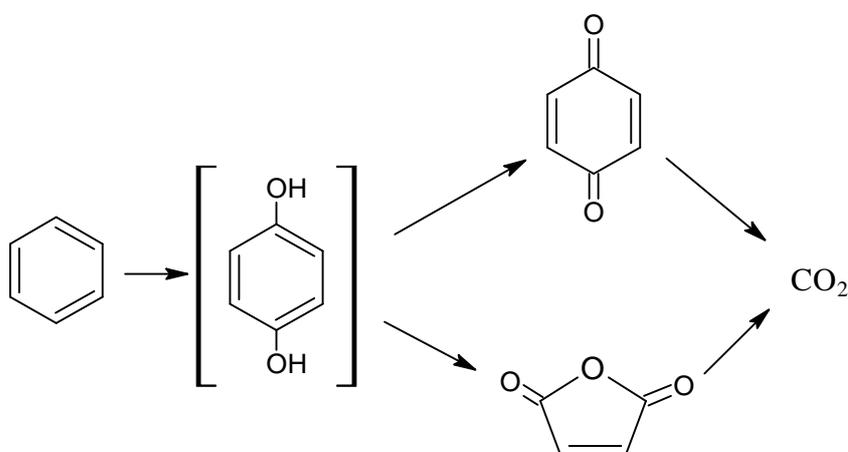
Igual tendencia ha sido encontrada con el resto de los sistemas catalíticos estudiados en la presente Memoria tal y como puede observarse en la Tabla VI.4 donde se recogen los correspondientes valores de conversión y selectividad. Asimismo, se recogen los valores de velocidad de reacción de benceno y formación de anhídrido maleico.

Tabla VI. 4.-Valores de conversión y selectividad a los principales productos de reacción de benceno y de velocidad de reacción de benceno y formación de anhídrido maleico.

	T	X _B	S _{AM}	S _{BQ}	S _{CO₂}	V _B	V _{AM}
	°C	% molar			μmol/g s		
AIVPO-450	350	5.6	100	-	-	1.05	1.05
	380	7.5	100	-	-	1.41	1.41
	410	15.9	95	2	2	2.99	2.83
	450	41.9	92	2	6	7.88	7.26
AIVPO-550	350	2.4	100	-	-	0.44	0.44
	370	3.0	92	8	-	0.73	0.67
	410	12.5	91	9	-	2.35	2.15
	450	25.5	85	7	8	4.79	4.11
	490	42.2	76	9	15	7.93	6.01
AIVPO-650	350	1.4	77	23	-	0.26	0.20
	380	3.0	81	19	-	0.56	0.45
	410	4.0	77	23	-	0.74	0.58
	450	8.0	67	21	12	1.50	1.00
	480	12.2	61	19	20	2.29	1.41
AIVPO-750	480	0.6	61	39	-	0.11	0.07
	500	0.9	50	50	-	0.17	0.08
AIVPO-I-450	350	11.5	100	-	-	2.16	2.16
	380	18.9	93	2	5	3.55	3.31
	410	30.0	85	2	13	5.63	4.79
	450	43.4	81	1	18	8.16	6.56
AIVPO-I-550	350	0.8	100	-	-	0.14	0.14
	380	2.2	100	-	-	0.42	0.42
	410	5.9	100	-	-	1.11	1.11
	450	10.5	89	5	5	1.97	1.77
	480	15.3	77	5	18	2.88	2.22
AIVPO-II-450	350	1.7	100	-	-	0.31	0.31
	380	3.2	100	-	-	0.60	0.60
	410	4.9	89	-	11	0.92	0.82
	450	8.4	72	-	28	1.58	1.14
	480	12.0	66	2	32	2.24	1.48
	500	13.6	49	3	48	2.56	1.24
AIVPO-III-450	410	1.4	100	-	-	0.26	0.26
	450	4.3	65	8	27	0.78	0.51
	480	7.8	45	7	48	1.47	0.66
VPO-450	450	1.1	100	-	-	0.20	0.20
	480	2.0	96	-	4	0.37	0.36
VPO-550	450	0.3	100	-	-	0.05	0.05
	480	0.6	69	31	-	0.11	0.07

W/F=5.32·10⁴ g s/mol, O₂+He=110 ml/min, B/O₂=8.42·10⁻³.

Por tanto, estos resultados estarían de acuerdo con el esquema de reacción mostrado a continuación y que está, en parte, de acuerdo con el propuesto por *Petts y Waugh* [223]. Así, la p-benzoquinona no sería precursora del anhídrido maleico y el dióxido de carbono se formaría, principalmente, a partir de anhídrido maleico y no a partir de p-benzoquinona, dado que su selectividad permanece constante con la conversión, a diferencia de lo propuesto por *Petts y Waugh*. No obstante, ambos productos con toda probabilidad procederían de p-dihidroxibenceno, que en ningún caso fue detectado.



Además, nuestros resultados no estarían de acuerdo con la oxidación total directa del benceno tal como ha sido propuesto en la bibliografía [227]. En todo caso, en los primeros instantes de la reacción tendría lugar la formación de compuestos poliméricos o “coque”, dado el ligero ennegrecimiento que experimenta el catalizador, pero en ningún caso ha sido detectado CO₂ al inicio de la reacción.

b) Comportamiento catalítico

De acuerdo a los valores mostrados en la Tabla VI.4, los sistemas ternarios son más activos que los sistemas de referencia, VPO, ya que no solo presentan valores de conversión más elevados sino que, además, son activos a temperaturas de reacción más bajas. De hecho, el sistema de referencia más activo es el calcinado a 450°C, VPO-450, y exhibe sólo un 2% de conversión a la mayor temperatura de reacción ensayada, 480°C.

Además, la actividad de los sistemas ternarios depende tanto del tratamiento térmico al que ha sido sometido el sólido como de su contenido en vanadio. Así, en general, un aumento

en la temperatura de calcinación del sólido conlleva una apreciable disminución de la conversión. Por ejemplo, a una temperatura de reacción de 450°C, el sistema AIVPO-450 muestra una conversión del 42%, que se reduce a un 25% en el AIVPO-550 y a sólo un 8% en el calcinado a 650°C, mientras que el sistema AIVPO-750, no es activo a dicha temperatura, Tabla VI.4.

Un efecto análogo se observa con el contenido en vanadio de los sistemas ternarios. De hecho, el sólido más activo de todos los ensayados es el sistema con menor contenido en vanadio, AIVPO-I-450, que muestra un valor de conversión del 44% a 450°C, que se reduce a un 8% en el sólido con un contenido intermedio, AIVPO-II-450, y a un 4% en el sistema con mayor contenido en este elemento, AIVPO-III-450, Tabla VI.4.

En lo que a la selectividad se refiere, todos los sólidos ensayados en la presente Memoria producen anhídrido maleico como producto mayoritario, obteniéndose valores entre el 80-100% para los catalizadores más activos, Tabla VI.4. Además, en general, la selectividad a anhídrido maleico disminuye tanto con el contenido en vanadio del sólido como con el tratamiento térmico del mismo. Así, a una temperatura de 450°C, observamos que el sistema AIVPO-450 presenta una selectividad del 92%, que pasa a ser del 85% en AIVPO-550 y sólo de un 67% en AIVPO-650. Por su parte, los sistemas AIVPO-I-450, AIVPO-II-450 y AIVPO-III-450 exhiben valores del 81%, 72% y 65%, respectivamente.

Por otro lado, la capacidad de los sólidos de oxidar totalmente el benceno, es opuesta a la capacidad de formación de maleico, siendo, por tanto, los sistemas con mayor contenido en vanadio los que exhiben la mayor capacidad para la oxidación total. Así, los sistemas AIVPO-II-450 y AIVPO-III-450 muestran los mayores valores de selectividad a CO₂, en torno al 50%, a las temperaturas de reacción más elevada. Por su parte, sorprende la capacidad del sistema AIVPO calcinado por encima de 550°C, de oxidar parcialmente el benceno a p-benzoquinona. De hecho, los sólidos AIVPO-650 y AIVPO-750 muestran valores entre 20-50%, mientras que para el resto de sistemas no supera el 10%. La capacidad de estos sólidos para oxidar selectivamente el benceno a p-benzoquinona podría asociarse a la nueva fase presente en estos sólidos, como se ha puesto de manifiesto tanto en rayos-X como en RMN.

A modo de resumen, cabe reseñar que los catalizadores más activos en la oxidación selectiva de benceno son AIVPO-450 y AIVPO-I-450, alcanzando valores de conversión del 43% molar y rendimientos a maleico del 38.5% y 35.2%, respectivamente, a una temperatura de reacción de 350°C. Estos rendimientos a anhídrido maleico quedan muy lejos del 71% que se obtiene a nivel industrial, con un catalizador de V_2O_5 a 400°C y 1-2 atm de presión [228]. Sin embargo, el rendimiento obtenido con nuestros sistemas más activos es análogo al reseñado por *Cavani* [38] sobre pirofosfato de vanadilo y *Bielanski* [221] con catalizadores V_2O_5 - MoO_3 .

c) Energías de activación

En la Tabla VI.5 se recogen los parámetros de activación, energía de activación y $\ln A$, obtenidos a partir de la ecuación de *Arrhenius*, [V.6] para los valores de velocidad de reacción de oxidación de benceno y para la formación de anhídrido maleico, recogidos en la Tabla VI.4.

Tabla VI.5.-Valores de energía de activación (E_a) y constante de *Arrhenius* ($\ln A$) en la reacción de oxidación selectiva de benceno y para la formación de anhídrido maleico.

Catalizador	E_a kcal/mol	$\ln A^{(a)}$	$E_{a_{AM}}$ kcal/mol	$\ln A^{(a)}$
AIVPO- 450	18±3	0.9±2.0	18±3	0±2
AIVPO-550	21±1	2.5±0.8	20±1	1.3±0.9
AIVPO-650	15.2±0.9	-2.9±0.7	13±1	-4.5±0.9
AIVPO-I-450	12.0±0.8	-3.3±0.6	10.0±0.7	-4.9±0.5
AIVPO-I-550	21±2	2±2	20±3	0.4±2
AIVPO-II-450	13.4±0.6	-4.1±0.4	9±1	-8±1
AIVPO-III-450	25±1	3.7±0.9	-	-

^(a)A (mol/g·s).

Como puede observarse, los valores de energía de activación están comprendidos entre 12 y 25 kcal/mol para los sistemas ternarios, de tal manera que aumentan tanto con el tratamiento térmico del sólido como con el contenido en vanadio del mismo. Además, los valores de energía de activación obtenidos para la formación de maleico son ligeramente inferiores, en todos los casos, a los obtenidos para la reacción global. Estos valores de energía de activación son análogos a las 17 kcal/mol reseñadas por *Bielanski* [221], aunque quedan muy lejos de las 35 kcal/mol que otros autores reseñan para este proceso [227].

VI.4.- REACCIÓN DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE TOLUENO

VI.4.1.- Introducción

A diferencia del proceso industrial actual de oxidación selectiva de o-xileno sobre V_2O_5/TiO_2 -anatasa [229-230] que es bien conocido, actualmente no existe un catalizador válido para la oxidación selectiva de tolueno en fase gaseosa aunque se han probado numerosos sistemas catalíticos basados en V_2O_5 mezclado con óxidos metálicos [230-235] o soportado sobre SiO_2 [230,232] o TiO_2 [230-231,233].

La reacción de oxidación de tolueno, en fase gaseosa, con oxígeno catalizada por sólidos, generalmente, es estudiada a presión atmosférica en un amplio intervalo de temperaturas, entre 300°C y 650°C, siendo los productos de interés benzaldehído y/o ácido benzoico. Siendo el primero de ellos muy utilizado en la industria farmacéutica y en la manufacturación de perfumes y de condimentos químicos [231-232].

Dependiendo de las condiciones de reacción se han llegado a detectar hasta 23 productos, siendo el esquema de reacción extremadamente complejo [235,236-241]. Se han propuesto tres rutas paralelas para explicar la formación de los diferentes productos de reacción, que difieren en la forma de activación de la molécula del tolueno [235,239,241].

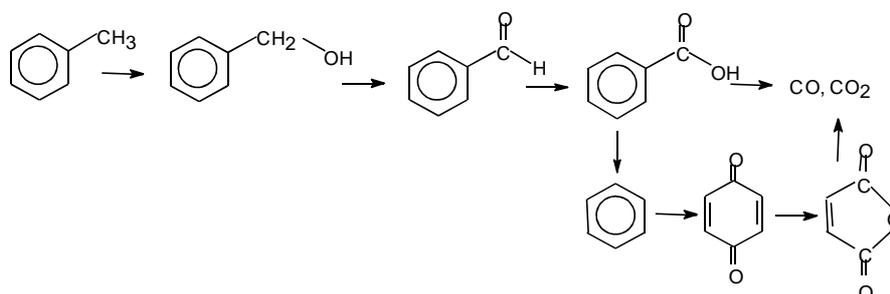


Figura VI.14.- Esquema de reacción del tolueno por la primera ruta propuesta por *Andersson* [241].

En la primera y más importante ruta -se obtiene aproximadamente el 70% de los productos de reacción- se parte de la activación del grupo metilo que es oxidado en sucesivas etapas hasta la formación del grupo carboxilo, tal como se muestra en la Figura VI.14. La descarboxilación del ácido benzoico conduce a la formación del anhídrido maleico, vía benceno, y en todos los casos las especies adsorbidas pueden dar lugar a la formación de los óxidos de carbono.

En este mecanismo, inicialmente se formaría benzaldehído y, siendo este un producto intermedio en la cadena de reacción, el ácido benzoico aparecerá cuando existan cantidades significativas de benzaldehído. El alcohol bencílico no se forma en cantidades apreciables debido a que es una especie poco estable. El benceno tampoco se detecta a pesar de poder formarse por dealquilación del tolueno; descarboxilación del benzaldehído o descarboxilación del ácido benzoico se propone que a partir de él se formaría hidroquinona, la cual evolucionaría a p-benzoquinona o anhídrido maleico en clara consonancia con lo indicado previamente en la oxidación selectiva de benceno. En último término se formarían los productos de oxidación total.

Por la segunda ruta, Figura VI.15, se obtendría el 30% de los productos, que son muy diversos. El paso inicial supondría la formación de tres isómeros, o- y p-metildifenilmetano y bibencilo, por acoplamiento oxidativo de dos moléculas de tolueno. La posterior oxidación de esos compuestos conduce a los correspondientes compuestos cetónicos que se descompondrían, a su vez, generando productos de la primera ruta. En esta ruta de reacción se incluye la antraquinona, aunque su formación es objeto de debate. Así, se asume que una pequeña proporción puede obtenerse vía condensación del benzaldehído mientras que la mayor parte se obtiene por esta segunda ruta, a partir de diferentes intermedios, como se muestra en la Figura

VI.15. Por esta ruta se obtienen, también, anhídrido ftálico y maleico, que se formaría vía oxidación de la antraquinona, la cual puede evolucionar hasta dar productos de oxidación total.

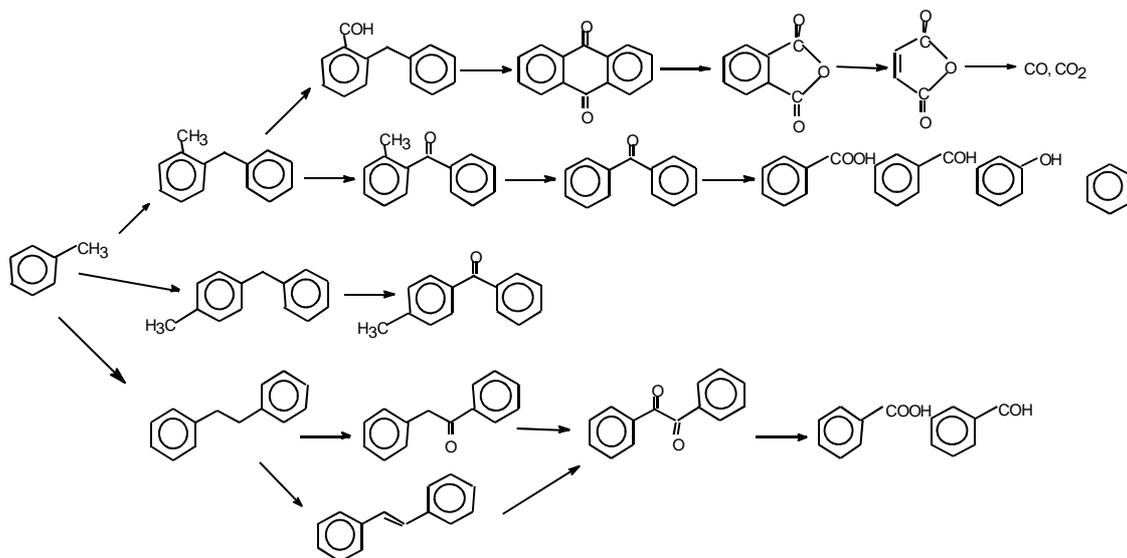


Figura VI.15.- Segunda ruta de la reacción de oxidación del tolueno propuesta por Andersson [241].

Por su parte, el ataque del oxígeno sobre el anillo aromático lleva a la formación de los tres isómeros del cresol, Figura VI.16, constituiría la tercera ruta propuesta. Esta es la de menor importancia ya que por ella se obtiene sólo el 1% de los productos de reacción.

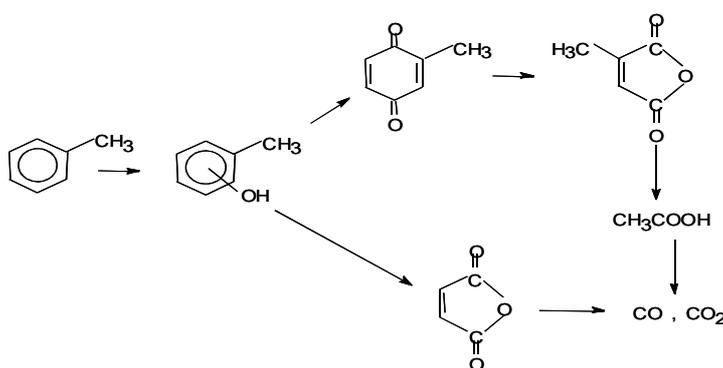


Figura VI. 16.- Tercera ruta de la reacción de oxidación del tolueno propuesta por Andersson [241].

Aunque preferentemente la oxidación del tolueno procede por la ruta uno, la obtención de productos por las otras dos vías depende de las características del catalizador, ya que la barrera que presenta la energía de activación de estas dos rutas puede ser reducida cuando el catalizador facilite la formación de las especies intermedias adecuadas.

Andersson [241] propuso dos mecanismos para la reacción de oxidación de tolueno que difieren básicamente en la forma de activación de la molécula por transferencia de un átomo de hidrógeno o de un electrón.

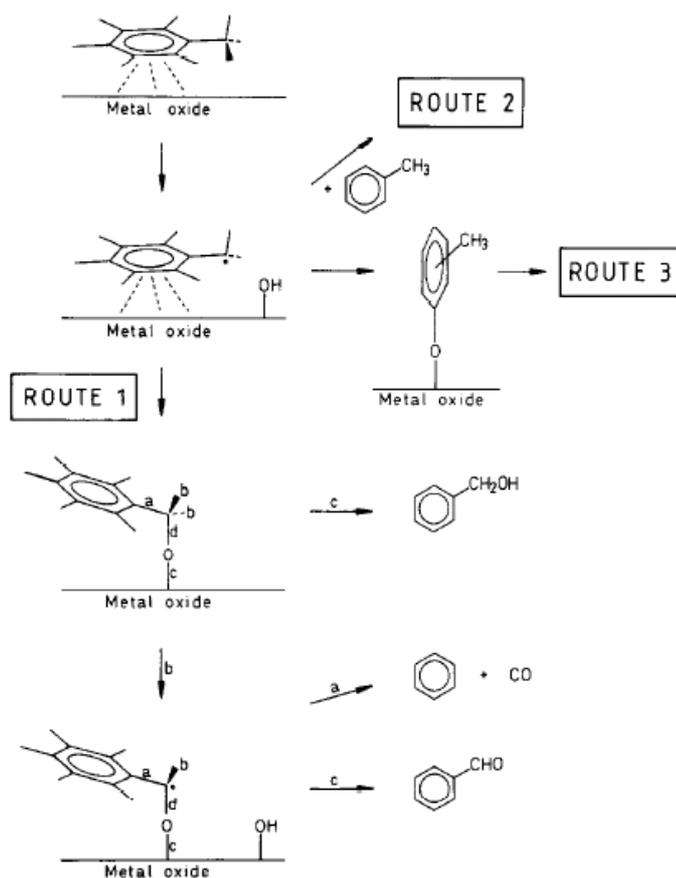


Figura VI.17.- Mecanismo de transferencia de un átomo de hidrógeno propuesto por *Andersson* [241].

El mecanismo de transferencia de un átomo de hidrógeno, mostrado en la Figura VI.17, supone la salida de un átomo de hidrógeno de la molécula de tolueno con formación de un grupo OH y de un complejo π del radical bencílico resultante. Este radical bencílico puede reaccionar con una molécula neutra de tolueno mediante una reacción de acoplamiento dando lugar a un compuesto de la ruta 2 o evolucionar, de forma paralela, hacia la formación de un cresol, compuesto de la ruta 3 (prácticamente insignificante de acuerdo a lo indicado anteriormente). La formación de los productos selectivos, ruta 1, tendrían lugar por reacción del radical bencílico a través del propio grupo metilo, lo cual supone la formación de un complejo σ a partir del π . El complejo σ puede evolucionar hacia la formación de diferentes productos de la ruta 1 dependiendo del enlace que se rompa, lo cual va a ser función de la energía y geometría de los orbitales moleculares en el centro de reacción. La reacción más favorecida y rápida es la disociación del enlace *b*, C-H (transferencia de otro átomo de hidrógeno) que genera especies activas que pueden, a su vez, evolucionar hacia la formación de benzaldehído (por ruptura del enlace *c*) o hacia la de benceno y monóxido de carbono (por ruptura del enlace *a*). *Andersson* y *Zhu* posteriormente [235] en base a estudios cinéticos de la reacción empleando óxido de vanadio sugieren que los compuestos de la ruta 1 y los de la ruta 2 comparten el mismo intermedio de reacción, que sería dicho radical bencílico de acuerdo también con *Zhu* y *Busca* [235,242]. La formación de los compuestos de acoplamiento se favorecería a temperaturas elevadas (30% de selectividad a 400 °C) en detrimento de los productos selectivos, benzaldehído y ácido benzoico.

El mecanismo de transferencia de un electrón [241], análogo al propuesto para la oxidación en fase líquida, supone que en la interacción del anillo aromático con la superficie del catalizador, tiene lugar una transferencia irreversible de un electrón que conduce a la formación de un catión radical $R-CH_3^+$, que permite reducir la energía de disociación de hidrógeno-metilo en 28 kcal/mol. El catión radical formado tiene un tiempo de vida muy corto y puede evolucionar dando lugar a los mismos productos que el mecanismo de transferencia de un hidrógeno.

Se han hecho numerosos estudios con espectroscopia IR, y/o experimentos con marcaje isotópico ($^{18}O_2$) que han permitido determinar la naturaleza de las especies adsorbidas así como de los centros activos implicados y por ende, conocer más acerca del mecanismo de reacción [233,240-241,243-247]. Así, *Van Hengstum* y *col.* [244], empleando un catalizador de

óxido de vanadio soportado sobre dióxido de titanio con un contenido en vanadio correspondiente a la monocapa y la técnica “FT-IR”, proponen un mecanismo para la oxidación del grupo metilo que pasa, de acuerdo al mecanismo general, por la transferencia de un átomo de hidrógeno al grupo vanadilo y la adsorción de la molécula vía el grupo metilo, tal como se muestra en la Figura VI.18. La salida de un segundo átomo de hidrógeno conduce a la formación de un complejo aldehídico adsorbido sobre la superficie del catalizador. Después de la desorción de una molécula de agua y de la molécula de aldehído tiene lugar la reoxidación del catalizador con oxígeno molecular de las especies de vanadio, que habían experimentado una reducción de V^{+5} a V^{+3} . La transferencia del tercer átomo de hidrógeno conduciría a la formación de un complejo carboxilato que evolucionaría a ácido benzoico. Un mecanismo similar fue propuesto por *Miyata y col.* [246] que consideran, además, al igual que *Andersson* [241], una aproximación paralela de la molécula de tolueno a la superficie del catalizador y la formación de un complejo π entre el anillo aromático y un centro ácido de *Lewis* de la superficie.

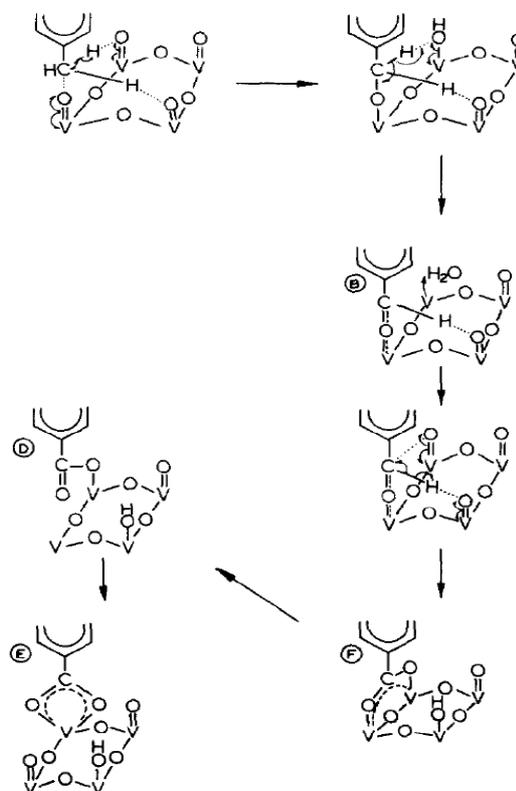


Figura VI. 18.- Mecanismo de oxidación del grupo metilo a benzaldehído y ácido benzoico con catalizadores de vanadio soportado propuesto por *van Hengstum* [244].

Por su parte, estudios semiempíricos llevados a cabo por *Irigoyen y col.* [248-249], que concuerdan plenamente con estudios similares realizados por *Haber y col.* [226,250], han puesto de manifiesto que la formación de benzaldehído requiere una interacción perpendicular de la molécula de tolueno con los oxígenos superficiales mientras que la aproximación paralela de la molécula conduciría a fuertes interacciones entre el anillo aromático y los átomos de oxígeno que tendrían como resultado la destrucción del anillo y la formación de anhídridos y/o de productos de oxidación total, Figura VI.19, de forma análoga a lo que sucede si el reactante fuera benceno.

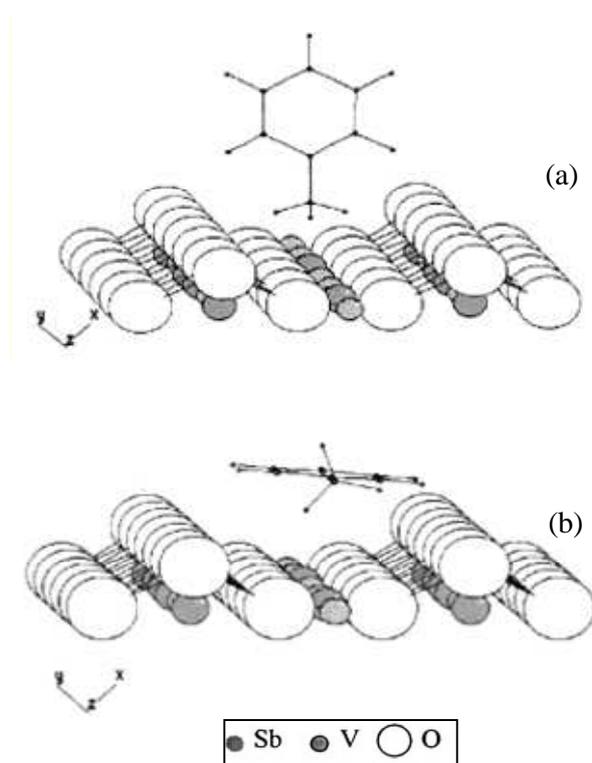


Figura VI.19.- Interacción perpendicular (a) y paralela (b) del tolueno con la superficie del óxido de vanadio y antimonio propuesta por *Irigoyen y col.* [249].

VI.4.2.- Resultados y discusión

Con todos los sólidos catalíticos los principales productos de reacción han sido benzaldehído (BzA), ácido benzoico (AcBz), y productos de acoplamiento oxidativo (CA) de la ruta 2 de *Andersson* [241] como metildifenilmetanos y metildifenilmetanonas. También, se ha detectado la presencia de anhídrido ftálico (AF) y maleico (AM). Se ha obtenido, asimismo, CO₂ mientras que la presencia de CO en ningún caso ha sido detectada.

a) Estudio de las variables de reacción

La influencia que sobre la conversión de tolueno y la selectividad a los productos de reacción tiene la presión parcial de oxígeno ha sido evaluado en la presente Memoria, en un rango de presiones que oscila entre 0-0.6 atm. En la Figura VI.20 se muestra dicha evolución para el sistema AlVPO-550 a una temperatura de reacción de 350°C, con un tiempo de residencia $W/F = 6.37 \cdot 10^4$ g s/mol ($W = 0.1$ g y $F = 1.57 \cdot 10^{-6}$ mol/s) y un flujo total de gases (O₂+He) constante de 105 ml/min, para lo que se modificaron convenientemente los flujos de oxígeno y helio.

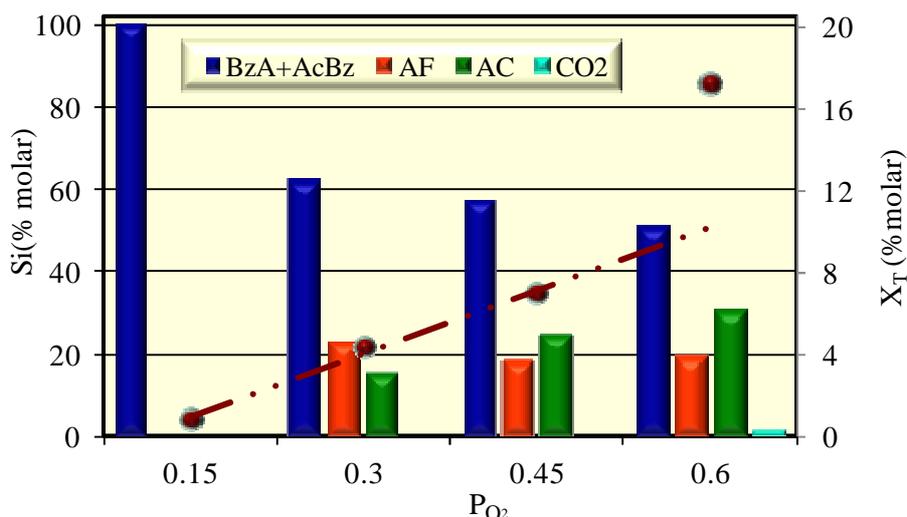


Figura VI.20.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a los productos de reacción en la oxidación selectiva de tolueno, en función de la presión parcial de oxígeno. AlVPO-550, $W/F=6.37 \cdot 10^4$ g·s/mol, O₂+He=105 ml/min, T=350°C

Como puede observarse, el aumento en la presión de oxígeno conlleva un aumento en la conversión. Así, al aumentar la presión de 0-0.4 atm la conversión lo hace linealmente hasta un 7%. Sin embargo, al subir la presión 0.4-0.6 atm la conversión lo hace desde un 7% a un 17%. Este aumento de conversión conlleva una disminución en la selectividad a benzaldehído, que es el único producto de reacción a una presión de 0,15 atm. De hecho, aunque, si bien, a presiones parciales de oxígeno superiores a 0.15 atm la selectividad del benzaldehído más ácido benzoico se sitúa entre un 50-60%, la selectividad a benzaldehído disminuye debido a la formación de benzoico. Un aumento en la presión de oxígeno favorece la formación de los demás productos. Así, la selectividad a productos de acoplamiento aumenta de un 15 a un 29% en el intervalo estudiado, mientras que a anhídrido ftálico se mantiene en torno al 20%. Indicar, que sólo para una presión de oxígeno de 0.6 atm se detectó la presencia, de sólo un 1%, del producto de oxidación total, Figura VI.20.

A la luz de estos resultados, por lo tanto, se eligió una presión parcial de oxígeno de 0.3 atm, correspondiente a un volumen de oxígeno de 30 ml/min y un volumen de helio de 75 ml/min, lo que supone una relación molar tolueno/oxígeno de $7.03 \cdot 10^{-3}$.

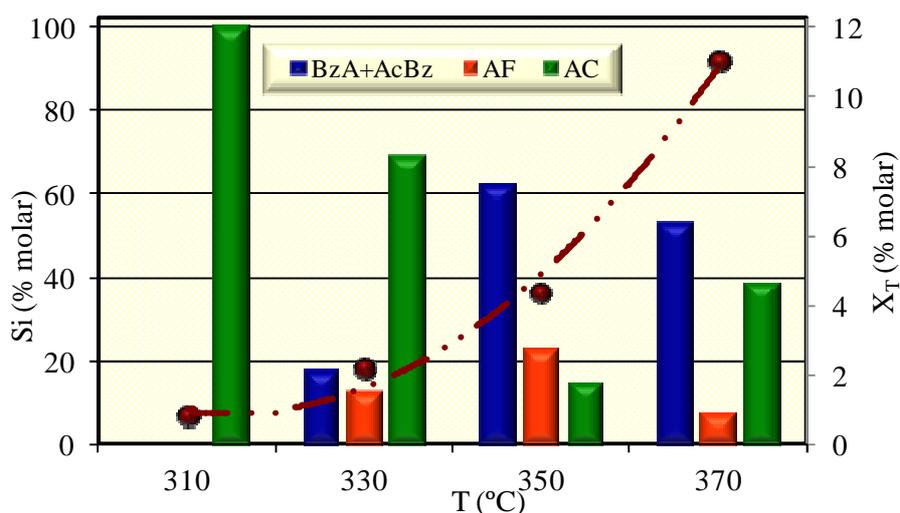


Figura VI.21.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a los principales productos en la reacción de oxidación selectiva de tolueno, en función de la temperatura de reacción.

AIVPO-550, W/F = $6.37 \cdot 10^4$ g s/mol, O₂+He=105 ml/min, T/O₂ = $7.03 \cdot 10^{-3}$.

También se ha estudiado del efecto que sobre la conversión y la selectividad tiene la temperatura reacción. En la Figura VI.21 se recoge dicho efecto para el sistema AlVPO-550, en un intervalo de temperatura entre 300-370°C.

Como se puede ver, un aumento en la temperatura de reacción conlleva, como es lógico, un aumento de la conversión. Para temperaturas inferiores a 350°C la conversión aumenta entre un 1-4%, aunque este aumento es especialmente significativo al aumentar la temperatura de reacción a 370°C, donde la conversión alcanza un 11%.

Este aumento en la conversión, conlleva una disminución en la selectividad a productos de acoplamiento oxidativo, que, de hecho, es el único producto presente en la reacción a 310°C, a costa de la formación del resto de productos. Así, la selectividad de benzaldehído más benzoico aumenta entre 310-370°C, aunque sin embargo, con la temperatura se favorece la formación ácido benzoico a costa de la de benzaldehído. La selectividad a anhídrido ftálico, por su parte, disminuye con la temperatura de reacción, tras alcanzar un máximo del 20% a 350°C.

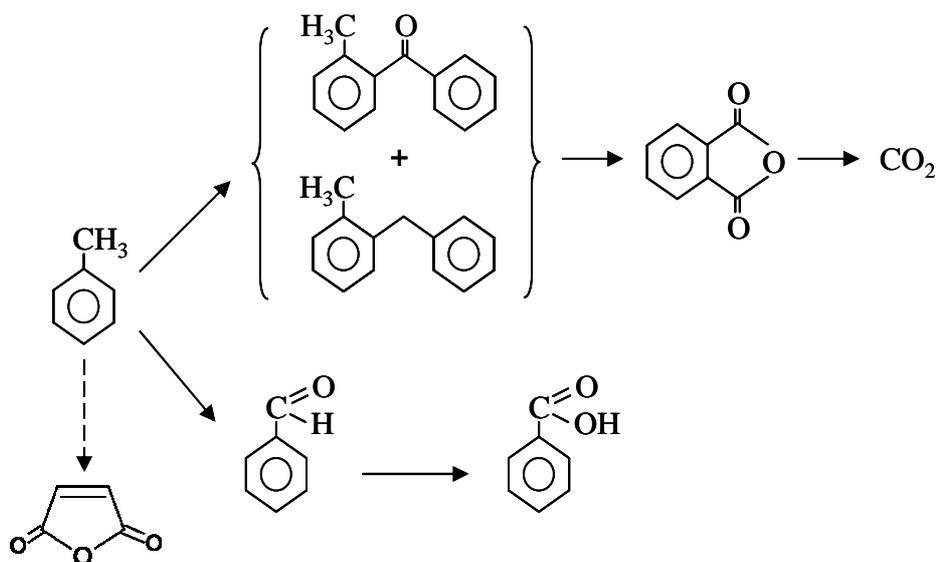
Un comportamiento análogo al descrito para el sistema AlVPO-550 puede encontrarse para el resto de sistemas catalíticos estudiados en la presente Memoria, tal y como se recoge en la Tabla VI.6, donde, además, de los valores de conversión y selectividad a los principales productos, se recogen las velocidades de formación de los productos selectivos, benzaldehído + ácido benzoico. Señalar que en aquellos casos en los que los valores de selectividad a los diferentes productos no suman 100, es porque, además, se ha obtenido dióxido de carbono, cuya selectividad máxima es del 8% molar.

Tabla VI. 6.- Valores de conversión y selectividad a los productos de oxidación de tolueno y de velocidad de reacción de tolueno y formación de benzaldehído + ácido benzoico.

Catalizador	T °C	X _T	S _{BzA+AcBz} S _{CA} S _{AF+AM}			V _T V _{BzA+AcBz}	
			% molar			μmol/g s	
AIVPO-450	310	0.8	46+0	54	-	0.12	0.06
	330	1.2	62+0	38	-	0.19	0.12
	350	5.3	14+43	14	28	0.83	0.48
AIVPO-550	310	0.9	-	100	-	0.13	-
	330	2.2	18+0	70	11	0.34	0.06
	350	4.4	36+26	23	15	0.69	0.43
	370	11.0	11+43	7	38	1.73	0.93
AIVPO-650	330	0.2	100	-	-	0.03	0.03
	350	0.6	100	-	-	0.09	0.09
	370	0.8	100	-	-	0.12	0.12
AIVPO-750	350	0.4	-	100	-	0.06	-
	370	2.1	-	100	-	0.33	-
AIVPO-I-450	310	1.3	39+25	36	-	0.20	0.13
	330	15.4	21+37	17	18+5	2.41	1.40
	350	24.7	15+36	16	22+4	3.87	1.94
AIVPO-I-550	310	0.4	-	100	-	0.07	-
	330	0.7	23+0	77	-	0.11	0.03
	350	1.8	39+0	61	-	0.27	0.11
	370	10.5	24+1	39	22+2	1.65	0.40
AIVPO-II-450	330	1.6	31+0	70	-	0.25	0.08
	350	2.7	52+0	33	15	0.43	0.22
AIVPO-II-550	330	1.6	-	100	-	0.25	-
	350	2.5	-	100	-	0.39	-
	370	3.5	18+0	82	-	0.54	0.10
AIVPO-III-450	330	1.3	52+0	48	-	0.21	0.11
	350	1.8	66+0	34	-	0.28	0.18
	370	2.5	70+0	30	-	0.40	0.28
AIVPO-III-550	330	0.3	100	-	-	0.05	0.05
	350	0.5	100	-	-	0.08	0.08
	370	1.0	86+0	14	-	0.16	0.14
VPO-450	330	0.6	100	-	-	0.10	0.10
	350	1.1	83+0	18	-	0.17	0.14
	370	2.2	54+0	46	-	0.35	0.19
VPO-550	330	0.5	100	-	-	0.07	0.07
	350	0.9	63+0	37	-	0.13	0.08
	370	1.1	56+0	44	-	0.16	0.09

W/F = $6.37 \cdot 10^4$ g s/mol, O₂+He=105 ml/min, T/O₂ = $7.03 \cdot 10^{-3}$.

Por tanto, en las condiciones estudiadas, la disminución de benzaldehído supone un aumento paralelo en la formación de ácido benzoico mientras que la disminución en la formación de compuestos de acoplamiento va ligada a un aumento en la formación de compuestos selectivos lo que se favorece con la conversión. A la vista de estos resultados, puede asumirse el siguiente esquema para la reacción selectiva de tolueno:



La reacción del tolueno transcurriría vía dos reacciones paralelas. La primera reacción conlleva la oxidación del carbono benílico dando lugar, en un primer momento, a benzaldehído que se seguiría oxidando a ácido benzoico. La segunda reacción conllevaría la formación de compuestos de acoplamiento oxidativo que podrían a su vez formar anhídrido ftálico y maleico. Este modelo de reacción estaría de acuerdo con lo indicado por *Andersson* y *Zhu* [235] si bien estos autores sostienen, tal como hemos indicado previamente, que la formación de los compuestos de acoplamiento se favorece a las temperaturas más elevadas mientras que los presentes resultados ponen de manifiesto que su formación se favorece especialmente a las temperaturas más bajas. No obstante, la formación de anhídrido maleico a partir de ácido benzoico no puede ser descartada, de acuerdo a *Andersson* [241].

La no aparición de dióxido de carbono, excepto para los catalizadores más activos, nos hace suponer que su formación tendría lugar, preferentemente, en la etapa final de las rutas,

preferentemente vía anhídridos (evolución con la temperatura) en lugar de por oxidación directa del tolueno tal como proponen *Irigoyen y col.* [260,261].

b) Comportamiento catalítico

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, Tabla VI.6, en general los sistemas ternarios son más activos que los correspondientes sistemas de referencia, VPO. Así, el sistema VPO-450, que es más activo que el calcinado a 550°C, presenta solamente un 2% de conversión precisando una temperatura de reacción de 370°C, un valor análogo al exhibido por el sistema mixto con mayor contenido en vanadio, AIVPO-III-450.

Además, como también se puso de manifiesto en la reacción de oxidación selectiva de benceno, la conversión depende tanto del tratamiento térmico al que es sometido el sólido, como a su contenido en vanadio. Como tendencia general, un aumento en la temperatura de calcinación conlleva, en todos los casos, una disminución de la conversión, que es mucho más acusada cuando el tratamiento térmico del sólido supera los 650°C. Así, por ejemplo, para una temperatura de reacción de 350°C el sistema AIVPO-450 exhibe un valor de conversión del 5%, que es del 4% en AIVPO-550 y sólo de un 0.6% en AIVPO-650, no siendo activo a dicha temperatura el sistema calcinado a 750°C. Un comportamiento parecido puede encontrarse al aumentar el contenido en vanadio del sólido. Así, a la misma temperatura encontramos una conversión del 25% para el sistema AIVPO-I-450, que se reduce a un 3% para AIVPO-II-450 y a un 2% en AIVPO-III-450, Tabla VI.6.

En cuanto a la selectividad, puede observarse que la suma de benzaldehído y ácido benzoico es el producto principal de la reacción. Como tendencia general, la selectividad aumenta tanto con el tratamiento térmico del sólido como con su contenido en vanadio. Así, por ejemplo, para ver este efecto con el tratamiento térmico, a una temperatura de 350°C encontramos que la selectividad a dichos productos es del 58% en el sistema AIVPO-450, que aumenta ligeramente hasta el 62% en AIVPO-550 y llega a ser del 100% en AIVPO-650. Por otra parte, la variación de dicha selectividad con respecto al contenido en vanadio, a la misma temperatura, es de un 51% en AIVPO-I-450, del 52% en AIVPO-II-450, que aumenta a un 66% en AIVPO-III-450 y llegando hasta un 82% en el sistema de referencia VPO-450. Indicar que mientras los sistemas más activos exhiben valores de selectividad a ácido benzoico

mayores que a benzaldehído; los menos activos, sólo son capaces de formar benzaldehído, Tabla VI.6.

Un comportamiento opuesto al descrito, exhiben los productos de acoplamiento oxidativo, Tabla VI.6. Así, la selectividad disminuye tanto con el tratamiento térmico del sólido como con su contenido en vanadio. Siendo los sistemas con mayor contenido en vanadio, AIVPO-III y el sistema de referencia VPO los que presentan los valores de selectividad más bajos.

Reseñar, asimismo, que sólo los sólidos más activos son capaces, además, de formar anhídridos (ftálico, principalmente, y maleico) y CO_2 , Tabla VI.6. Además, estos sólidos, (AIVPO-450; AIVPO-550; AIVPO-I-450; AIVPO-I-550; AIVPO-II-450) son los mismos que muestran la mayor capacidad de formar anhídrido maleico a partir de benceno, tal como se ha indicado anteriormente.

A modo de resumen, indicar que el sistema más activo, de todos los ensayados, en la formación de productos selectivos (benzaldehído + ácido benzoico) es el AIVPO-I-450 que alcanza valores de conversión del 25%, a una temperatura de reacción de 350°C , y una selectividad a benzaldehído del 51% ($X_{\text{BzA}} = 12.7\%$). Un valor de rendimiento análogo ($X_{\text{BzA+AcBz}} = 15\%$) ha sido obtenido por *Cavani* [38] para catalizadores de pirofosfato de vanadilo aunque es superior al 13% molar ($X_{\text{BzA+AcBz}} = 9\%$) reseñado por *Yoo* [251] sobre catalizadores CVD Fe/Mo/DBH. Sin embargo, aunque los valores de selectividad que muestran nuestros catalizadores son análogos a los obtenidos por nuestro Equipo de Investigación para catalizadores de V/Ti-Sep [185,252], los valores máximos de conversión son el doble de los que exhiben dichos sólidos y los reseñados por otros investigadores usando catalizadores de vanadio soportado[253-255].

c) Energías de activación.

En la Tabla VI.7 se presentan los valores de energía de activación (E_a) y $\ln A$ obtenidos a partir de la ecuación de *Arrhenius*, [V.6] con los valores de velocidad de reacción de oxidación selectiva de tolueno y para la formación de benzaldehído + ácido benzoico, que están recogidos en la Tabla VI.6.

Tabla VI.7.-Valores de energía de activación (Ea) y constante de *Arrhenius* (lnA) en la reacción de oxidación selectiva de tolueno y formación de benzaldehído + ácido benzoico.

Catalizador	Ea	ln A ^(a)	Ea _{BzA+AcBz}	ln A ^(a)
	kcal/mol		kcal/mol	
AIVPO-450	34±11	13±9	38±8	16±6
AIVPO-550	31±1	11±1	-	-
AIVPO-650	26±7	5±6	26±7	5±6
AIVPO-I-450	53±20	31±16	49±20	27±17
AIVPO-I-550	38±8	16±7	53.8±0.1	27.4±0.1
AIVPO-II-450	54±20	30±17	69±17	41±14
AIVPO-II-550	14.7±0.7	-2.9±0.6	-	-
AIVPO-III-450	12.5±0.4	-5.0±0.7	18±1	-0.7±0.9
AIVPO-III-550	23±2	3±2	20.7±0.5	0.4±0.4
VPO -450	24±2	4.±1	12.2±0.9	-5.9±0.7
VPO -550	15±5	-3±4	4±1	-13±1

^a A (mol/g·s).

Como puede observarse, los valores de energía de activación están comprendidos entre 12 y 68 kcal/mol para los sistemas ternarios, de tal manera que, en general, su valor aumenta con el tratamiento térmico, no siendo tan clara la relación con el contenido en vanadio. Además, los valores de energía de activación para la formación de benzaldehído + ácido benzoico son ligeramente inferiores a la energía de activación total. Estos valores de energía de activación son análogos a los encontradas por nuestro Equipo de Investigación sobre catalizadores de vanadio soportado [185]

VI.5.- REACCIÓN DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE O-XILENO

VI.5.1.- Introducción

El anhídrido ftálico es un compuesto orgánico de gran importancia que se emplea, principalmente, como plastificante en la elaboración de cloruro de polivinilo (PVC) [256]. Comercialmente se viene obteniendo desde 1872, siendo la oxidación, en fase líquida, del naftaleno con ácido sulfúrico en presencia de sulfato mercúrico el primer proceso utilizado en su obtención [257-258]. Posteriormente, el desarrollo del proceso, en fase gaseosa, usando aire como agente oxidante permitió una producción comercial del producto con una alta calidad [256]. Originariamente, este proceso en fase gaseosa se basó en la oxidación de naftaleno en presencia de óxidos de vanadio [259], e implicaba el paso de una alimentación gaseosa, hidrocarburo al 1% molar en aire, a través del lecho catalítico a una temperatura comprendida entre 400 y 500°C [260]. Con el aumento de la demanda mundial de este anhídrido y el descenso en la disponibilidad de naftaleno, se hizo necesario la investigación de materias primas alternativas, siendo utilizado o-xileno desde 1963 [258-259], dado que se dispone en grandes cantidades en las refinerías y tiene una serie de ventajas, como material de partida, en relación al naftaleno como son, su bajo coste y la facilidad de transporte.

En la actualidad el proceso comercial de oxidación de o-xileno [229-230] se lleva a cabo en presencia de V_2O_5 soportado, al 6% aproximadamente, sobre TiO_2 (anatasa) con algunos otros óxidos, en pequeñas cantidades, que actúan como promotores. La reacción se realiza a presión atmosférica y a una temperatura entre 380 y 400°C, alcanzándose valores de selectividad a anhídrido, en torno al 70%, a un 100% de conversión [258].

La reacción de oxidación de o-xileno ha sido objeto de varios estudios cinéticos, habiéndose propuesto algunos mecanismos de reacción [241,261-265], que son complejos e incluyen varios pasos consecutivos y paralelos. No obstante, todavía hoy existen contradicciones acerca del mecanismo y los centros activos implicados en la reacción.

En la Figura VI.22, se muestra un esquema general de la reacción que incluye todos los modelos que han sido propuestos [263]. Es, generalmente, aceptado que el principal producto inicial es o-tolualdehido, el cual es convertido vía o-ftalida en anhídrido ftálico. Productos secundarios importantes son el anhídrido maleico, que resulta de la oxidación del anhídrido ftálico, y los óxidos de carbono, monóxido y dióxido, que son generados en todas las etapas de la reacción. Otros productos secundarios, de menor importancia, han sido también detectados entre los que se incluyen anhídrido citracónico y ácido benzoico [263], así como otros intermedios de reacción como el ácido tolúico [263]. Además, algunos autores [261,263,266] aprecian a bajas temperaturas de reacción (por debajo de 330°C), que parte del reactivo de la alimentación no se recupera como producto detectado por cromatografía, atribuyendo esta pérdida a la formación de coque, alquitranes y polímeros de baja volatilidad.

Admitiendo como fase activa del catalizador V_2O_5/TiO_2 , una monocapa, VO_x , en la oxidación selectiva de o-xileno se admite que la reacción procede por un mecanismo tipo *Mars van Krevelen* [220] si bien existe poca información sobre el tipo de oxígeno implicado en la reacción o sobre el estado de oxidación óptimo de las especies VO_x [204].

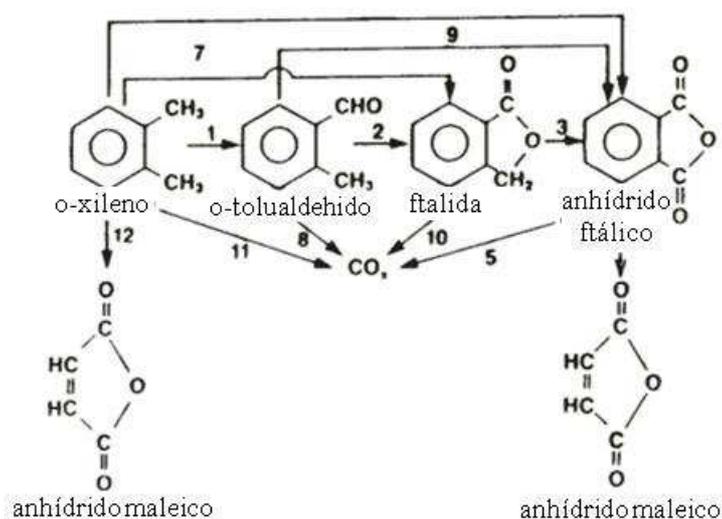


Figura VI.22.- Esquema general propuesto para la oxidación selectiva de o-xileno sobre V_2O_5/TiO_2 [263].

En el mecanismo de reacción propuesto por *Bond* [206,264], serían cuatro las especies catalíticas implicadas, cuyas estructuras se muestran en la Figura VI.23, que tienen estados de oxidación de 5, 4 y 3, y de las cuales, tres podrían unirse a átomos de los grupos metilos del anillo aromático, se indica en la figura por línea punteada. De ellas, la especie principal es la A, un complejo de vanadio oxohidroxi tetraédrico en el que los dos átomos de oxígeno inferiores forman parte de la superficie de la anatasa. Esta estructura estaría presente en las condiciones de reacción (en donde existe agua debido a la combustión parcial de o-xileno), en condiciones anhidras tendría lugar una deshidratación que conduciría a cadenas lineales de especies puente V-O-V) y posee características ácidas (V-OH) y oxidantes uceptoras de hidrógeno (enlace V=O).

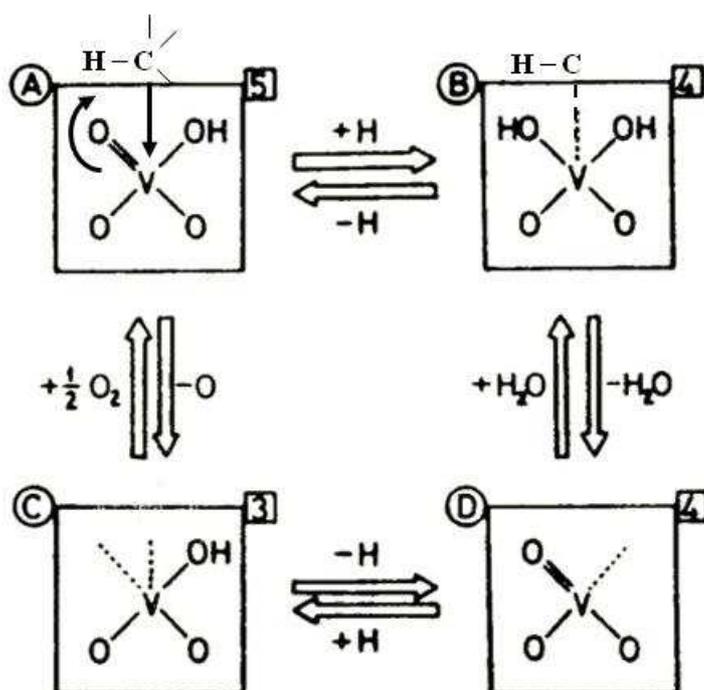


Figura VI.23.- Esquema en el que se representan los diferentes entornos químicos de las especies catalíticas de vanadio, así como, su estado de oxidación en cada caso [264].

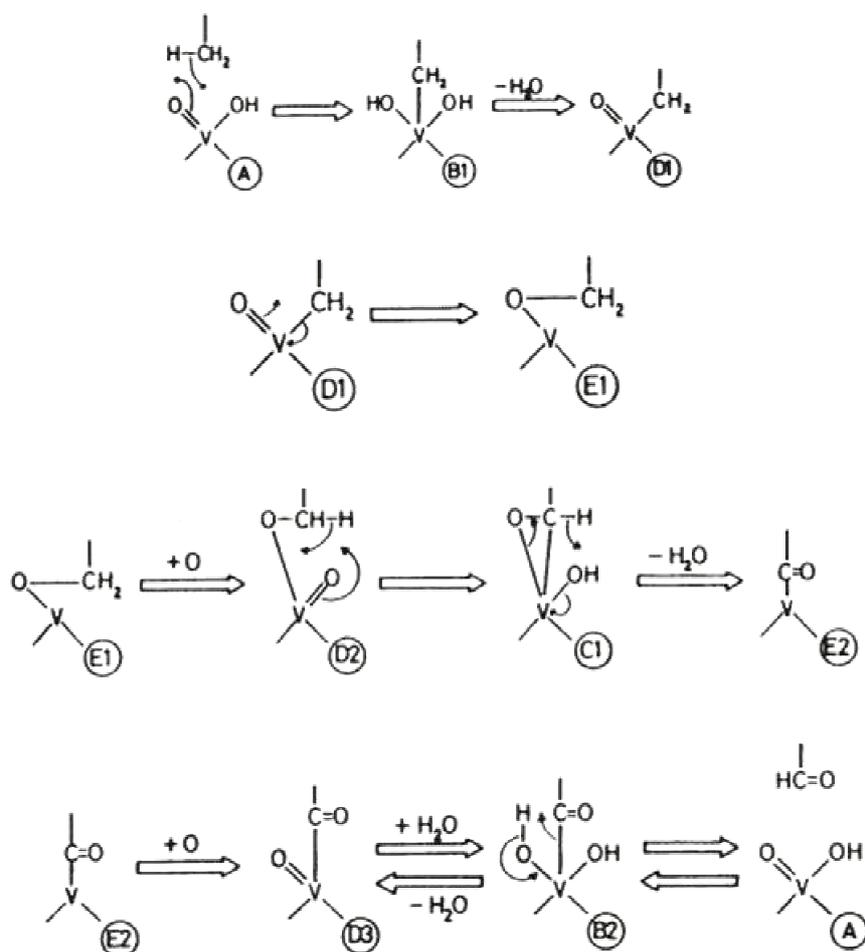


Figura VI.24.-Mecanismo de formación de un enlace carbonílico, propuesto por *Bond* [264], que llevaría a la formación de o-tolualdehído.

Se asume que al principio de la reacción sólo existen las especies *A* y *D*; *C* se formaría a partir de *A* por reducción en la que estaría implicadas las moléculas de reactivo, y que es posteriormente reoxidada por oxígeno molecular. Bajo las condiciones de reacción, las especies predominantes V^{4+} estarían en la forma hidratada *B*, la presencia de O_2 aseguraría que las concentraciones V^{4+} y V^{3+} permanecieran bajas, por lo que el estado de oxidación neto de los átomos de vanadio dependería sobre todo de la concentración de radicales adsorbidos, formados por procesos de reducción.

Las reacciones de formación de los diferentes productos de la reacción, pueden ser clasificadas en tres tipos de acuerdo a *Bond*: (i) abstracción de un átomo de H; (ii) inserción de

un átomo de oxígeno, es decir $O=V-C\equiv$ a $V-O-C\equiv$; (iii) transposición de un átomo de oxígeno, $V-O-C\equiv$ a $V-C=O$. En la Figura VI.24 se muestran los mecanismos propuestos que explicarían la formación de un enlace carbonílico a partir de uno de los grupos metilos del o-xileno, y que conduciría preferentemente a la formación de o-tolualdehído con la recuperación del centro activo. Un nuevo paso de inserción de oxígeno en las especies carbonílicas conduciría a la formación de especies carboxílicas, Figura VI.25, que podrían dar como resultado la formación de ácido tolúico en la fase gaseosa. La transformación del otro grupo metilo del o-xileno de forma análoga a la ya descrita, Figura VI.26, explicaría la formación de ftalida a partir de las especies E1, E3, y de anhídrido ftálico a partir de E2, E3. A modo de resumen, en la Figura VI.27, se muestra las diferentes reacciones que *Bond* propone para explicar los productos formados.

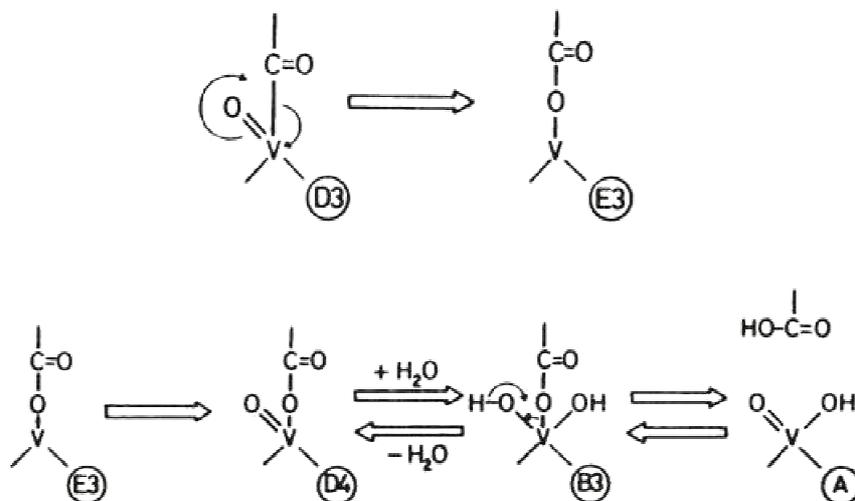


Figura VI.25.-Mecanismo propuesto para la formación de ácidos a partir de una especie carboxílica adsorbida, propuesto por *Bond* [264].

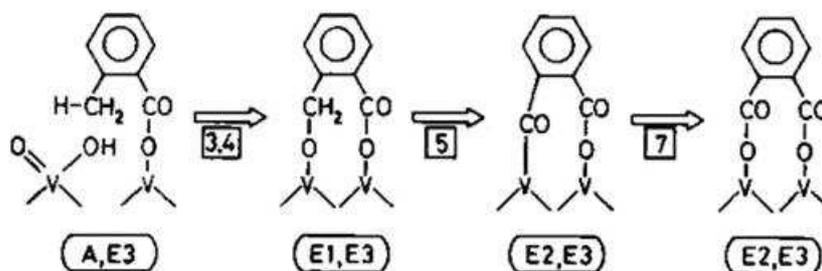


Figura VI.26.-Mecanismo para la obtención de ftalida y anhídrido ftálico a partir del especie carboxílica adsorbida, propuesto por *Bond* [264].

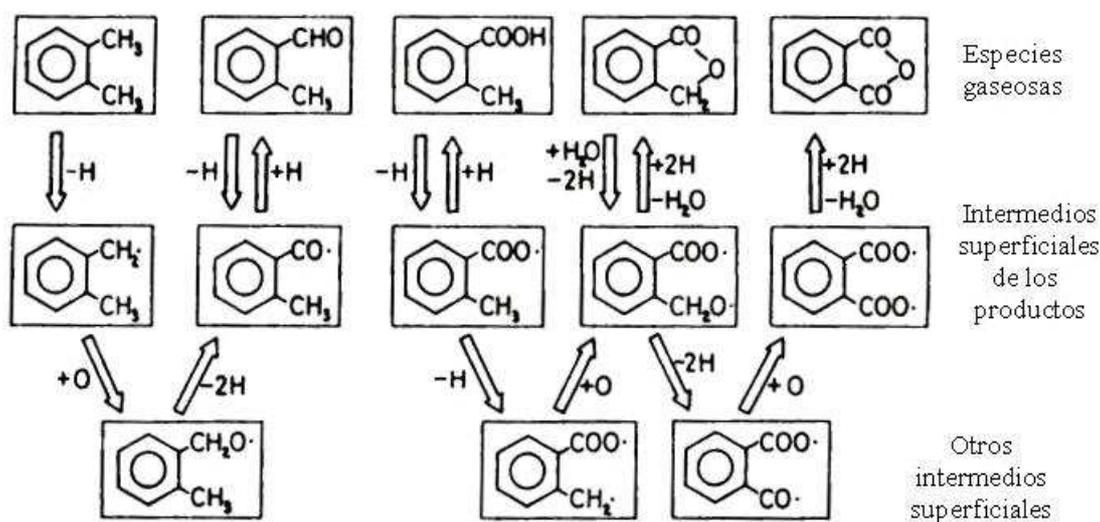


Figura VI.27.-Esquema en el que se recogen a modo de resumen las distintas reacciones propuestas por *Bond* [264], que puede experimentar el *o*-xileno al interactuar con el catalizador.

También ha sido propuesto otro mecanismo [267] para la formación de anhídrido ftálico que implica dos reacciones en paralelo, como se muestra en la Figura VI.28. La primera ruta supone la formación de un diácido que se condensaría a anhídrido ftálico sin apenas descarboxilación y que los autores lo indican como probable cuando se emplea como catalizador V_2O_5/TiO_2 . La segunda ruta supondría la participación de dos especies de vanadio (como en el pirofosfato de vanadilo) y la formación de *o*-tolualdehído y ftalida que pueden evolucionar para dar lugar a anhídrido pero también a CO_x . Esto se debería a que un ácido simple puede descarboxilarse fácilmente antes de que tenga lugar la oxidación del segundo grupo metilo, mientras que el diácido se condensa rápidamente para dar el anhídrido.

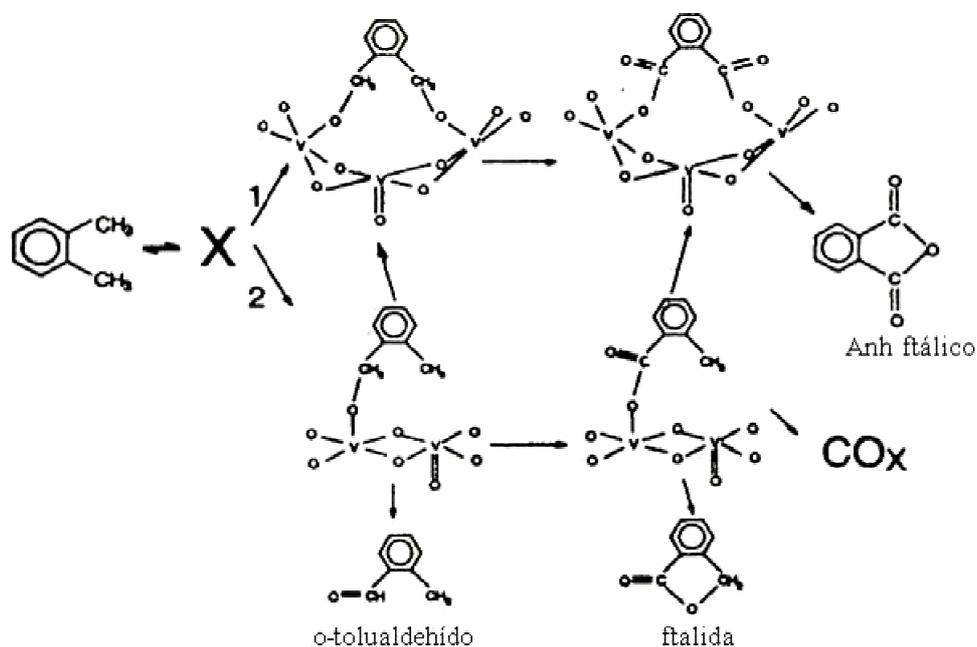


Figura VI.28.- Mecanismo propuesto para la reacción de o-xileno a anhídrido ftálico [267].

VI.5.2.- Resultados y discusión

Con todos los sólidos objeto de estudio en la presente Memoria, los principales productos de reacción han sido: metilbenzaldehído (mBzA), ácido metilbenzoico (AcmBz), anhídrido ftálico (AF), ftalida (FD) y productos de acoplamiento oxidativo (CA) como 2,6-dimetil-9,10-dihidroantraceno y 1,2-di(2-toluil)etano. La presencia de CO₂ solo es detectada como traza, mientras que CO no fue detectado en ninguna de las experiencias realizadas.

a) Estudio de las variables de reacción

La influencia que sobre la conversión de o-xileno y la selectividad a los productos de reacción tiene la presión parcial de oxígeno, ha sido evaluada en la presente Memoria, en un rango de presiones entre 0-0.6 atm. En la Figura VI.29 se muestra dicha evolución para el sistema AlVPO-550 a una temperatura de reacción de 360°C, con un tiempo de residencia $W/F=7.25 \cdot 10^4$ g s/mol ($W=0.1$ g y $F=1.38 \cdot 10^{-6}$ mol/s) y un flujo total de gases (He+O₂)

constante de 110 ml/min, para lo que se modificaron convenientemente los flujos de oxígeno y helio.

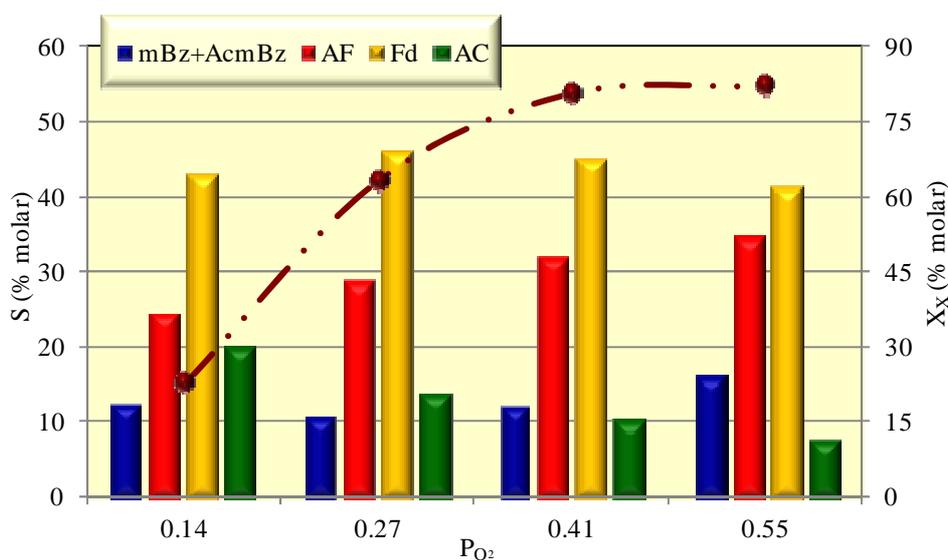


Figura VI.29.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a los principales productos de reacción en la oxidación selectiva de o-xileno, en función de la presión parcial de oxígeno. AIVPO-550, W/F = $7.25 \cdot 10^4$ g s/mol, He+O₂=110 ml/min, T=360°C.

Como puede observarse, Figura VI.29, la conversión aumenta con la presión parcial de oxígeno, de tal manera que al aumentar la presión entre 0.15-0.40 atmósferas la conversión lo hace entre un 25-80% manteniéndose prácticamente constante a partir de este valor. En este rango de presiones, la ftalida es el principal producto de reacción, su selectividad se mantiene, en todas las experiencias realizadas, por encima del 40%. El anhídrido ftálico es el segundo producto en importancia, su selectividad aumenta del 25%-35% en el rango de presiones evaluadas, así, por consiguiente, se pone de manifiesto como la formación de este producto se favorece con la presión parcial de oxígeno. Un comportamiento análogo a este exhibe la suma de metilbenzaldehído y ácido metilbenzoico (mBzA+AcmBz), que aumenta del 10-15%, aunque debe tenerse en cuenta que el aumento en la presión parcial de oxígeno favorece la formación del ácido en detrimento del aldehído. Estos incrementos en los productos selectivos conllevan la lógica disminución en la selectividad a los productos de acoplamiento oxidativo, que pasan de un 20-7%. Indicar que la presencia de productos de oxidación total no fue detectada en ninguna de las experiencias realizadas.

A la vista de estos resultados, se eligió una presión parcial de oxígeno de trabajo de 0.3 atm, para que las condiciones de reacción fuesen análogas a las del resto de reactantes estudiados en la presente Memoria, lo que supone una relación molar o-xileno/oxígeno de $6.18 \cdot 10^{-3}$.

El efecto que la temperatura reacción ejerce sobre la conversión y la selectividad a los productos de reacción, también ha sido evaluada. En la Figura VI.30 se recoge el estudio realizado para el sistema AlVPO-550, en un intervalo de temperaturas 300-430°C, con un tiempo de residencia de $W/F=7.25 \cdot 10^4$ g·s/mol ($W=0.1$ g y $F=1.38 \cdot 10^{-6}$ mol/s), flujo total de gases ($He+O_2=110$ ml/min) y una relación molar $X/O_2=6.18 \cdot 10^{-3}$.

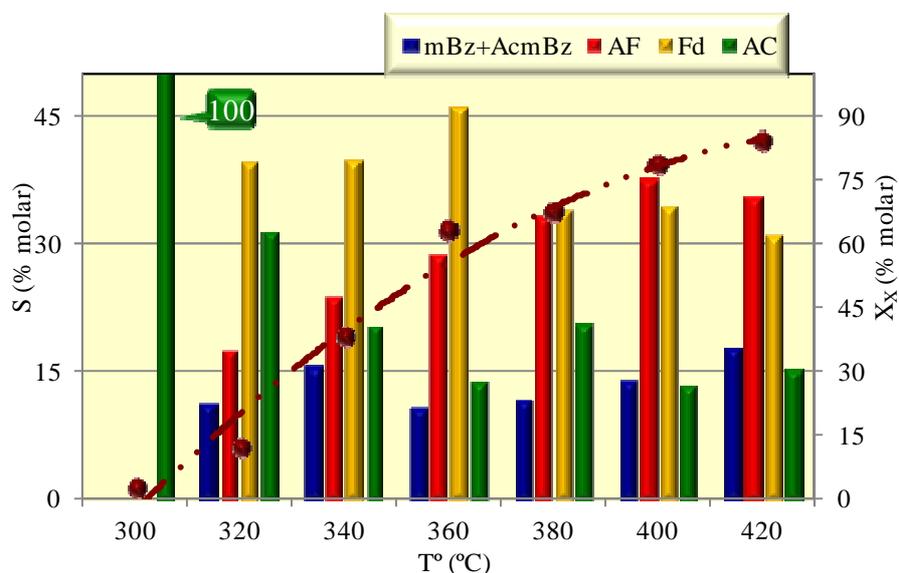


Figura VI.30.- Evolución de los valores de conversión y selectividad a los principales productos en la reacción de oxidación selectiva de o-xileno, en función de la temperatura de reacción.

AlVPO-550, $W/F = 6.37 \cdot 10^4$ g·s/mol, $He+O_2=110$ ml/min y $X/O_2= 6.18 \cdot 10^{-3}$.

Como puede observarse, Figura VI.30, un aumento en la temperatura de reacción conlleva un aumento de la conversión, que alcanza un valor máximo del 80% molar a una temperatura de reacción de 420°C. Este aumento de la conversión implica una clara disminución de la selectividad a productos de acoplamiento a costa de la formación del resto de productos de reacción, así, su selectividad disminuye del 100% a 300°C a sólo un 15% a 420°C. La presencia de productos de acoplamiento oxidativo como único producto destacado a 300°C ha sido constatado por distintos autores [266,263-264,268-269], que encontraron un

incremento en la selectividad residual a bajas temperaturas definida como la fracción de o-xileno no detectados como productos de oxidación y que fue relacionado con la formación de productos orgánicos pesados incluidos los productos de dimerización [270]. En cuanto al anhídrido ftálico, su selectividad aumenta con la temperatura de reacción, desde un 17% a 320°C a un 36% a 420°C, convirtiéndose en el principal producto de reacción. Un comportamiento análogo se observa en la suma de metilbenzaldehído y ácido metilbenzoico, cuya selectividad aumenta ligeramente con la temperatura, de un 11 a un 18%, en el intervalo estudiado. Aunque debe tenerse en cuenta, que la temperatura de reacción favorece la formación del ácido, cuya selectividad aumenta entre 6-11%, mientras que la selectividad a metilbenzaldehído se mantiene prácticamente constante, entre 2-4%. Por último, reseñar que la selectividad a ftalida, como tendencia general, disminuye ligeramente, de un 40 a un 31%, alcanzando un máximo del 46% a 360°C. El comportamiento opuesto de los productos de acoplamiento y anhídrido ftálico, cuya selectividad aumenta de un 17 a un 36%, nos lleva a asumir que serían los mismos centros activos los que están involucrados en su formación, aunque los productos de acoplamiento no serían precursores de anhídrido ftálico, de acuerdo a Días [268].

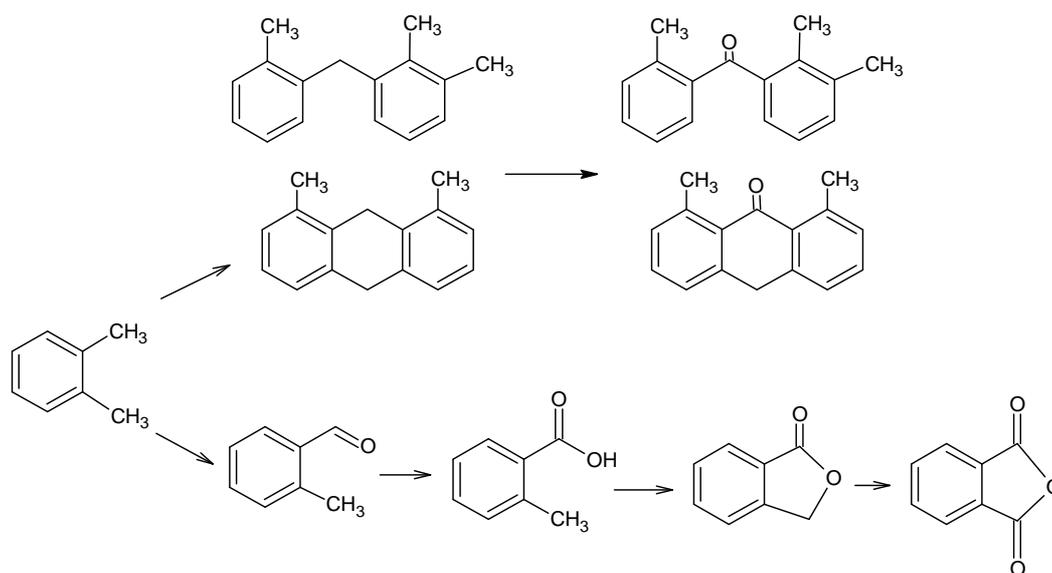
Para el resto de sistemas estudiados en la presente Memoria, se encuentra un comportamiento similar al descrito para el sistema AlVPO-550, tal y como puede observarse en la Tabla VI.8 donde se recogen los valores de conversión y selectividad de todos los sólidos catalíticos, una vez alcanzado el estado estacionario. Además, aparecen recogidos los valores de velocidad de reacción de o-xileno y la formación de ftálico.

Tabla VI.8.-Valores de conversión y selectividad a los principales productos de reacción de o-xileno y de velocidad de reacción de o-xileno y formación de anhídrido ftálico.

Catalizador	T °C	X_X	$S_{mBzA+Ac_mBz}$	S_{AF}	S_{Fd}	S_{AC}	V_X	V_{AF}
							% molar	
AIVPO-450	325	40.3	5+7	31	44	14	5.56	1.71
	350	70.7	4+7	41	42	6	9.75	3.98
AIVPO-550	300	2.4	-	-	-	100	0.34	-
	320	11.9	5+7	18	40	30	1.64	0.29
	340	38.3	4+12	24	40	20	5.28	1.27
	360	63.2	2+9	29	46	14	8.40	2.43
	380	67.3	3+9	33	34	21	9.28	3.10
	400	78.8	4+10	38	34	14	10.87	4.12
	420	84.1	10+8	36	31	15	11.60	4.14
AIVPO-650	350	27.0	3+12	20	51	14	3.72	0.75
	375	55.2	3+13	25	29	29	7.61	1.94
AIVPO-750	375	8.3	4+16	26	8	46	1.14	0.30
	400	40.7	1+14	26	49	10	5.62	1.49
AIVPO-I-450	300	8.4	7+4	20	37	32	1.16	0.23
	325	37.5	4+5	28	50	13	5.17	1.45
	350	63.1	4+7	32	45	12	8.70	2.84
AIVPO-I-550	350	37.1	2+10	19	47	22	5.12	0.98
	365	78.4	2+12	26	39	21	10.82	2.86
	380	80.5	3+15	29	40	13	11.10	3.22
AIVPO-II-450	350	15.9	5+10	25	45	15	2.19	0.55
	360	46.6	3+9	25	47	17	6.42	1.59
AIVPO-III-450	350	12.0	5+9	23	51	13	1.66	0.38
	365	20.9	2+7	26	52	12	2.88	0.76
	380	53.3	4+10	25	39	22	7.35	1.86
VPO-450	350	15.6	3+8	21	49	19	2.14	0.45
	400	36.2	3+5	22	39	31	4.99	1.10
VPO-550	350	18.6	0+6	16	42	36	2.56	0.41
	400	44.1	3+7	18	36	36	6.08	1.11
	430	52.9	4+7	23	37	30	7.30	1.66

W/F=7.25·10⁴ g s/mol, O₂+He=110 ml/min, X/O₂=6.18·10⁻³. En negrita valores a isoconversión.

A la vista de estos resultados, en las condiciones experimentales estudiadas, una disminución en la selectividad a la formación de productos de acoplamiento oxidativo supone un aumento tanto en la selectividad a metilbenzaldehido + ácido metilbenzoico y ftalida + anhídrido ftálico, por lo que puede asumirse el siguiente modelo para la reacción de oxidación selectiva de o-xileno sobre nuestros catalizadores:



La oxidación selectiva de o-xileno transcurriría vía dos reacciones paralelas, lo que estaría en la línea de los mecanismos propuestos por diferentes autores [206,264,267]. Así la primera reacción llevaría a la formación de los productos de acoplamiento oxidativo, mientras que por la otra vía se formarían los productos selectivos, partiendo del metilbenzaldehido que se oxidaría a metilbenzoico, que a su vez podría ciclarse a ftalida que de nuevo se oxidaría para dar lugar al anhídrido ftálico. No podría descartarse tampoco que el ftálico procediese de la oxidación del segundo grupo metilo del o-xileno que llevaría a la formación de dicho anhídrido, aunque el diácido no ha sido detectado en ningún caso.

b) Comportamiento catalítico

En general, los sistemas ternarios son más activos que los sistemas de referencia VPO, Tabla VI.8, ya que exhiben valores de conversión más elevados y/o son activos a temperaturas de reacción inferiores. De nuevo, la actividad de los sólidos depende tanto del tratamiento térmico al que ha sido sometido el sólido como de su contenido en vanadio.

En el tratamiento térmico del sólido, como tendencia general, se observa que un aumento en la temperatura de calcinación conlleva una disminución en la actividad. Así, la conversión a 350°C es del 71% en el sistema AIVPO-450, se situaría en torno al 50% para AIVPO-550 y se reduce a un 27% en el AIVPO-650, no siendo activo a esta temperatura de reacción el sistema calcinado a la temperatura más alta. Con respecto al contenido de vanadio en el sólido, de nuevo un incremento en el contenido en vanadio supone una disminución en la conversión. Así, el sistema AIVPO-I-450 presenta una conversión del 63% a 350°C que se reduce hasta un 16% en el sistema AIVPO-II-450 y a un 12% para AIVPO-III-450, Tabla VI.8. Cabe reseñar que, en general, la conversión que presentan los catalizadores objeto de estudio en la presente Memoria son elevados, teniendo en cuenta que las condiciones de trabajo son las de un reactor diferencial.

Los sistemas más activos, también muestran los mayores valores de selectividad a anhídrido ftálico y una menor selectividad a compuestos de acoplamiento y ftalida, un comportamiento opuesto al que exhiben los sistemas menos activos, incluido el de referencia, VPO. Así, en general, el tratamiento térmico del sólido conlleva una disminución en la selectividad a anhídrido ftálico. Por ejemplo, a una temperatura de 350°C, observamos como la selectividad es del 41% para AIVPO-450, de aproximadamente un 25% para AIVPO-550 y del 20% para AIVPO-650. Análogo comportamiento se pone de manifiesto con el incremento en el contenido en vanadio, por tanto, a la misma temperatura, el sistema AIVPO-I-450 exhibe una selectividad del 33%, que pasa a un 25% en AIVPO-II-450, a un 23% en AIVPO-III-450 y un 21% para VPO-450, Tabla VI.8.

En cuanto a la ftalida, el producto principal en la mayoría de los sólidos, encontramos que, en general, su formación se favorece tanto con el tratamiento térmico del sólido, como con su contenido en vanadio. El mismo comportamiento puede observarse en los productos de acoplamiento oxidativo, segundo producto en importancia para los sistemas menos activos, y en la suma de metilbenzaldehído y ácido metilbenzoico si bien la selectividad del ácido, en

todos los casos, es superior a la del aldehído, que en general, se sitúa en torno a un 2-3%, Tabla VI.8.

A modo de resumen, podemos señalar que los sistemas AlVPO-450 y AlVPO-I-450 son los más activos de todos los ensayados, su conversión se sitúa en un 71% ($X_{AF}=30\%$) y 63% ($X_{AF}=15\%$), respectivamente a una temperatura de 350°C. Estos valores máximos de conversión, son análogos a los descritos en la bibliografía para pirofosfato de vanadilo [38], a una temperatura de 310°C, aunque con un rendimiento a ftálico del 40% ($S_{AF}=52\%$), superior al máximo obtenido para nuestros catalizadores. Sin embargo, nuestros sólidos exhiben valores de conversión que son considerablemente más elevada a la obtenida por Yoo [263] sobre catalizadores CVD Fe/Mo/DBH, aunque estos catalizadores sólo son capaces de formar metilbenzaldehído y CO₂.

c) Energías de activación

En la Tabla VI.9 se presentan los valores de energía de activación y $\ln A$ obtenidos a partir de la ecuación de *Arrhenius*, [V.6] a partir de los valores de velocidad de reacción de oxidación selectiva de o-xileno y la velocidad de formación de anhídrido ftálico aparecen recogidos en la Tabla VI.8. Como puede observarse, los valores de energía de activación varían entre los 11 y 84 kcal/mol, dichos valores aumentan con el tratamiento térmico del sólido, no encontrándose una relación tan clara con el contenido en vanadio. Además, en general, los valores de energía de activación para formar anhídrido ftálico son superiores a los obtenidos para la reacción global.

Tabla VI.9.-Valores de energía de activación (E_a) y constante de *Arrhenius* ($\ln A$) en la reacción de oxidación selectiva de o-xileno y la formación de anhídrido ftálico.

Catalizador	E_a kcal/mol	$\ln A^{(a)}$	E_{aAF} kcal/mol	$\ln A^{(a)}$
AIVPO-550	21±4	5±4	20±4	3±4
AIVPO-I-450	29±7	12±6	36±9	17±7
AIVPO-I-550	11±6	-2±5	17±7	1±6
AIVPO-III-450	40±1	19±1	42±4	19±3
VPO -450	12±2	-3±2	15±1	-2.3±0.7

^a A (mol/g·s)

VI.6.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos en la reacción de oxidación selectiva de benceno, tolueno y o-xileno sobre los sólidos catalíticos objeto de estudio en la presente Memoria, indican una mayor reactividad del o-xileno en relación a los otros dos reactantes, tal como se puede constatar en la Figura VI.31 en donde se representa la velocidad de reacción de cada reactante a una temperatura de 350°C. Le sigue en reactividad el tolueno, si bien no difiere mucho del benceno. De hecho, con algunos sólidos se obtiene mayor velocidad de transformación de benceno que en la de tolueno. Por tanto, se puede establecer el siguiente orden de reactividad:

o-xileno » tolueno ≥ benceno

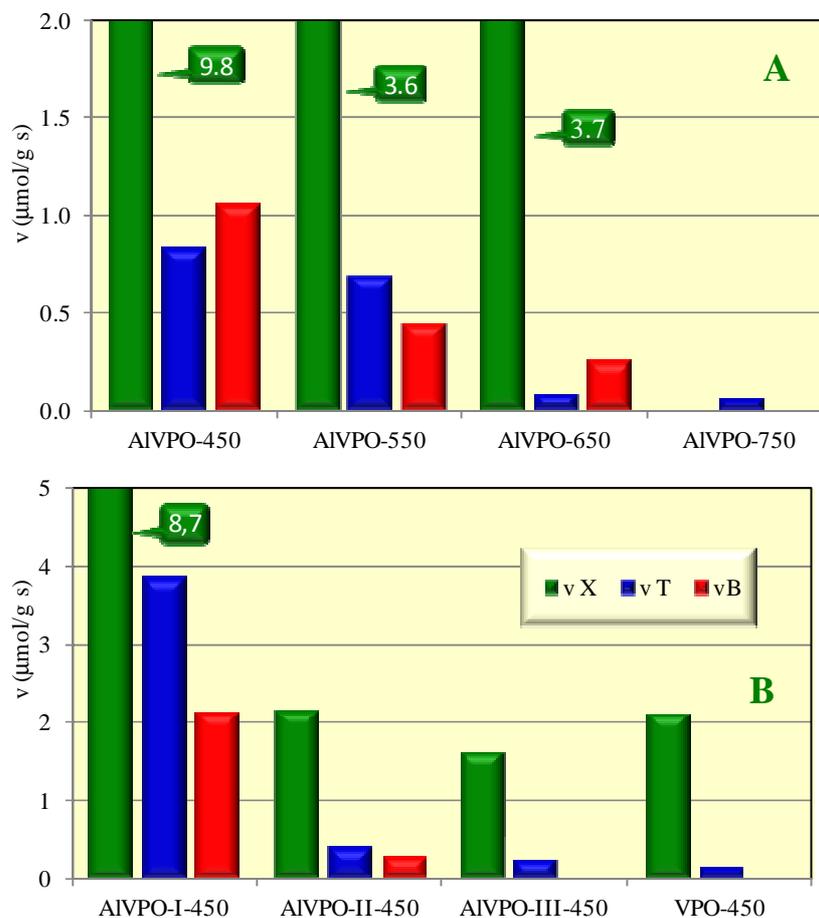


Figura VI.31.- Representación de la velocidad de reacción total de benceno, tolueno y o-xileno a una $T=350^{\circ}\text{C}$, en función del tratamiento térmico (A) y la composición (B) de los sólidos.

Asimismo, las velocidades de formación de los productos selectivos anhídrido ftálico a partir de o-xileno; benzaldehído + ácido benzoico a partir de tolueno y anhídrido maleico a partir de benceno, a la misma temperatura de reacción, aparecen recogidos en la Figura VI.32, donde se puede observar, como, en general, se da el siguiente orden de velocidad de formación:

anhídrido ftálico » anhídrido maleico \geq benzaldehído + ácido benzoico

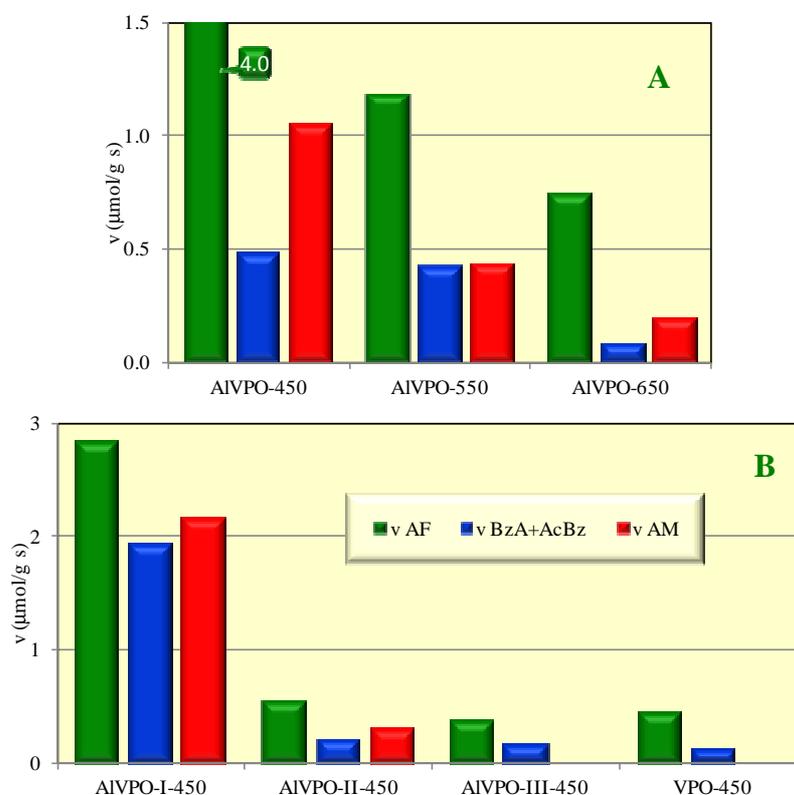


Figura VI.32.- Representación de la velocidad de formación a los productos selectivos a una $T=350^\circ\text{C}$, en función del tratamiento térmico (A) y la composición (B) de los sólidos.

Estos resultados están de acuerdo a los obtenidos por *Cavani y Trifiró* [38] y difieren con los de *Yoo* [251], que encuentra más reactivo al tolueno que al *o*-xileno, si bien afirma el efecto beneficioso que tiene para la oxidación del carbono bencílico la presencia de un segundo grupo metilo, especialmente si se encuentra en posición *para*, respecto al bencílico. Este hecho ha sido corroborado, también, con otro tipo de sustituyentes en el tolueno [251,271].

La mayor reactividad de los alquilbencenos en relación al benceno indicaría, lógicamente, una interacción de la molécula con el catalizador a través del grupo metilo. Así, la interacción de la molécula de *o*-xileno con la superficie sería a través de los grupos metilo y, preferentemente, con una orientación del anillo aromático perpendicular a dicha superficie. Esto explicaría la ausencia de productos de oxidación total y de anhídrido maleico en la reacción de este reactante, cuya formación implicaría mayormente al anillo aromático.

Además, la oxidación a grupo carbonilo de uno de los grupos metilo promovería la activación del segundo grupo metilo, dado el carácter electroatractor de dicho grupo carbonilo.

Asimismo, la interacción de la molécula de tolueno con la superficie tendría lugar, preferentemente, de forma análoga a lo anteriormente descrito para la molécula de o-xileno. No obstante, no debe descartarse una aproximación en la que el anillo aromático se dispusiera paralelo a la superficie del catalizador, lo que explicaría la formación de pequeñas cantidades de anhídrido maleico especialmente con los catalizadores más activos (Tabla VI.6).

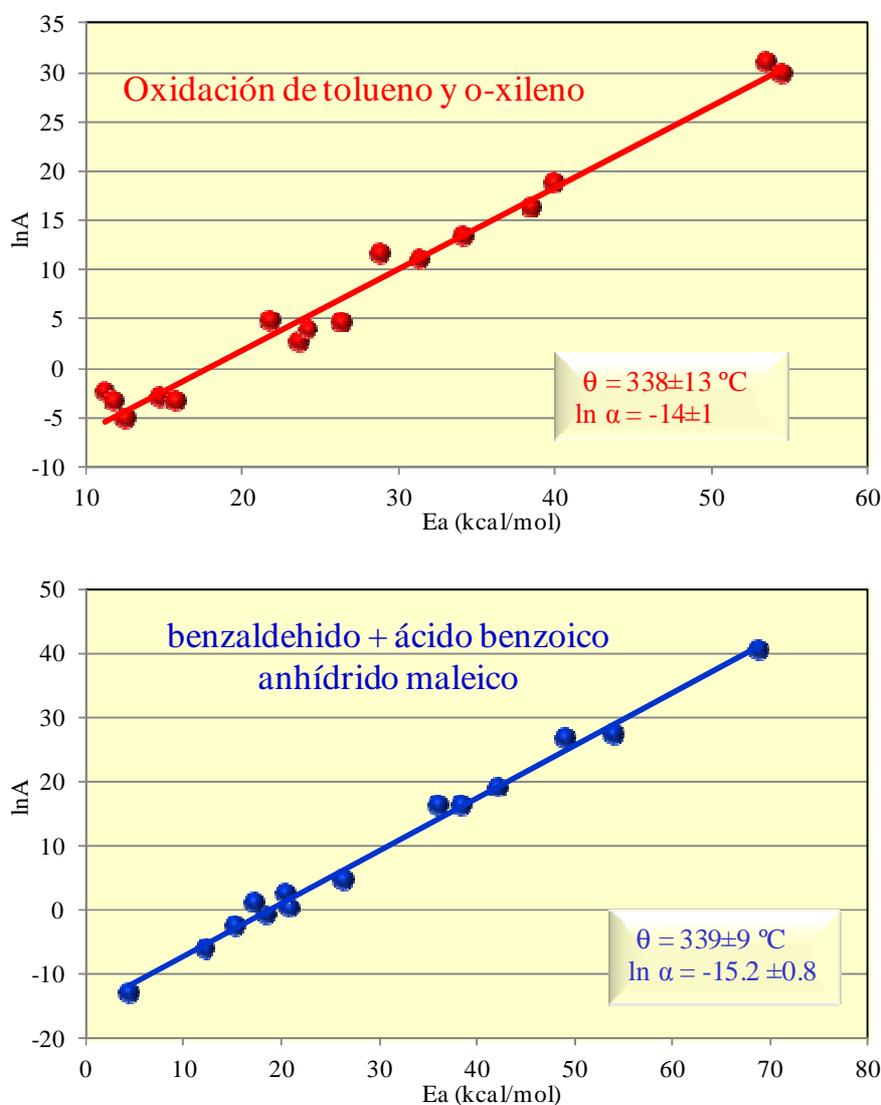


Figura VI.33.- Efecto de compensación para la conversión de tolueno y o-xileno, así como, para la formación de sus productos selectivos. En todos los casos los datos se ajustan con unos niveles de significancia mayores del 99.9%.

Por tanto, ambas moléculas reaccionarían a través de un mismo mecanismo lo cual también, vendría sustentado por la existencia de una relación isocinética o efecto de compensación. En efecto, tal como se observa en la Figura VI.33 existe una relación lineal entre los valores de energía de activación (E_a) y $\ln A$ obtenidos tanto para la reacción de oxidación de tolueno y *o*-xileno como para la formación de sus respectivos productos de oxidación selectivos (Tablas VI.7 y VI.9).

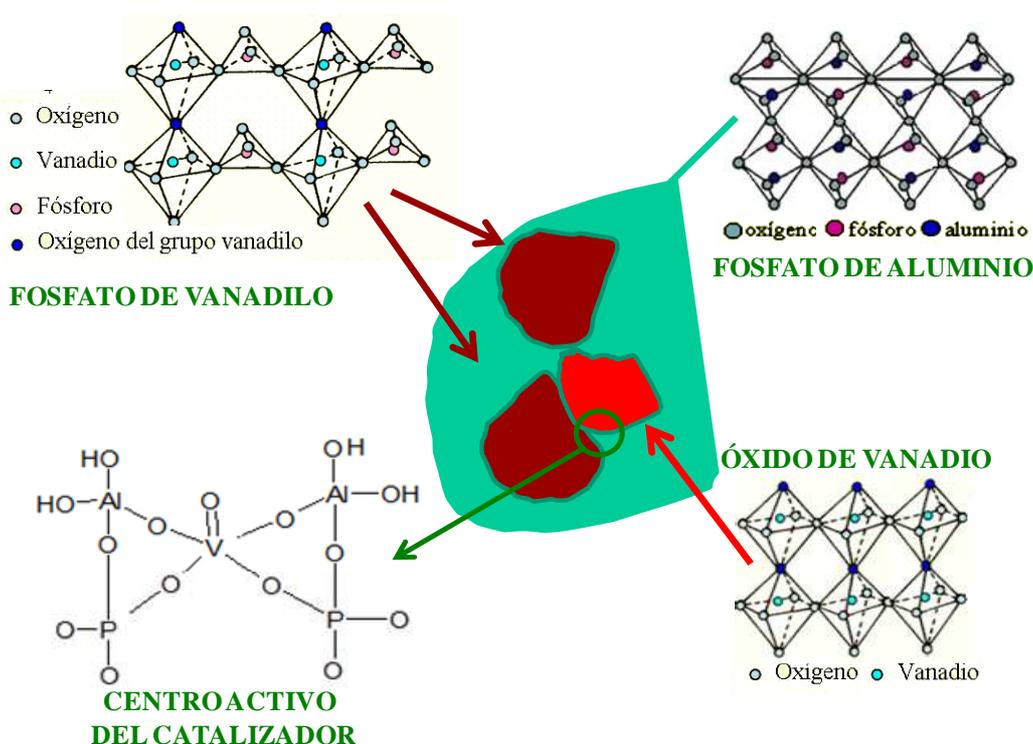


Figura VI.34.- Representación de los centros activos del catalizador propuestos

Además, el hecho de que el valor de la temperatura isocinética obtenida para la formación de los productos selectivos ($\theta=339^{\circ}\text{C}$) sea similar al previamente encontrado ($\theta=306^{\circ}\text{C}$) por nuestro Equipo de Investigación en la formación de benzaldehído y sus derivados (*p*-cloro y *p*-metoxibenzaldehído) sobre catalizadores de vanadio soportado, nos lleva a pensar en un mecanismo de reacción análogo al que se propuso en dicho estudio [271]. Se trata de un mecanismo tipo *Mars-van Krevelen* [220] en el que estaría implicado el oxígeno de la red, una vez activada la molécula de hidrocarburo. No obstante, habría una diferencia en relación con los centros activos implicados. Así, en lugar de especies

poliméricas de vanadio, como se proponía en dicho mecanismo, serían centros de vanadio coordinados, preferentemente, con centros de aluminio, tal como se indica en la Figura VI.34. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos, de composición superficial y estructural de los sólidos, que han puesto de manifiesto el papel fundamental del aluminio (relación molar Al/V) y la temperatura de calcinación del sólido. Además, tales centros activos del catalizador se localizarían en la interfase entre el fosfato de aluminio y el fosfato de vanadilo, teniendo ambas fases un bajo carácter cristalino.

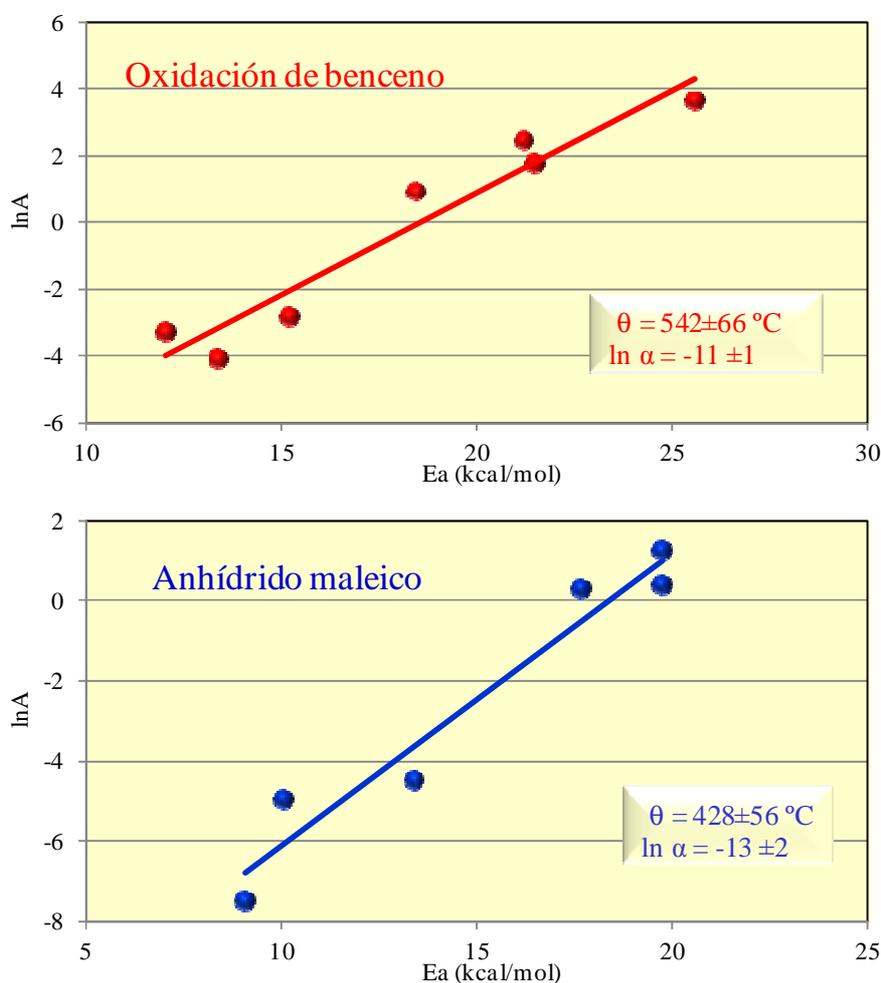


Figura VI.35.- Efecto de compensación para la conversión de benceno y para la formación de anhídrido maleico. En todos los casos los datos se ajustan con unos niveles de significancia mayores del 99.9%.

En lo que respecta a la transformación de benceno, se ha constatado también la existencia de una relación isocinética tal y como se recoge en la Figura VI.35, al representar los parámetros cinéticos de la Tabla VI.5. La diferencia apreciable entre los valores de los parámetros isocinéticos en relación a los obtenidos para los metilbencenos indicaría un mecanismo de reacción diferente para el benceno.

Este mecanismo implicaría la participación de un oxígeno electrófilo que se formaría en los centros ácidos y/o oxidantes del catalizador [219]. Dado que la formación de CO₂ no tiene lugar a las temperaturas de reacción más bajas ($\leq 400^\circ\text{C}$) se puede suponer que el oxígeno reactivo es un oxígeno neutro activado en la forma de singlete, que se activaría sobre los centros ácidos. Este oxígeno reaccionaría mediante una reacción tipo Diels-Alder con el anillo bencénico, que actuaría como dieno, generando un aducto dihidroxibencenico. Este aducto con la participación de las especies de vanadio podría evolucionar, tal como hemos indicado pág. 140, a benzoquinona, o bien, por reacción con otra molécula de oxígeno, a anhídrido maleico tras el reordenamiento de los enlaces y la pérdida de otra molécula de agua.

El hecho de que para los tres reactantes los catalizadores más activos sean los mismos, nos lleva a suponer la participación de centros activos similares en la formación de los compuestos selectivos. Así, los centros ácidos del fosfato de aluminio capaces de adsorber piridina, más concretamente los localizados sobre el aluminio, estarían implicados en la abstracción del hidrógeno del grupo metilo en los alquilbencenos y en la activación de oxígeno en la reacción del benceno. Por su parte, centros vanadilo ($\text{O}=\text{V}^{+5}$) estarían implicados en la inserción del oxígeno en los metilbencenos y la formación de benzoquinona y anhídrido maleico. En la medida en que el V^{+5} se reduzca más fácilmente a V^{+4} (y de reoxidarse) tendremos catalizadores con más capacidad para formar los productos selectivos. Esto explicaría que los sistemas ternarios calcinados por encima de 550°C (AIVPO-650 y AIVPO-750) no solo sean menos activos con los tres sustratos sino que además tengan tendencia la mayor tendencia a formar benzoquinona, en la reacción del benceno, dado que sus especies de vanadio son difíciles de reducirse y, por tanto, de reoxidarse.

VI.7.- ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES

La estabilidad o vida de un catalizador, es decir, el tiempo durante el cual este material mantiene sus propiedades catalíticas a lo largo de su utilización o tiempo de funcionamiento, constituye una de las principales propiedades básicas a tener en cuenta a la hora de diseñar un catalizador para su aplicación en un proceso determinado junto a la actividad y selectividad del mismo.

Para el estudio de la estabilidad de los catalizadores se escogido la reacción de oxidación de o-xileno, dado que en ella se alcanzan los mayores valores de conversión. Los catalizadores elegidos han sido los que exhiben un mejor comportamiento catalítico, los sólidos calcinados a 450°C y el sistema AlVPO-550, asimismo se ha incluido el sistema de referencia, VPO-450.

La estabilidad se ha estudiado no solo en función del tiempo de reacción a condiciones experimentales análogas a las utilizadas para el estudio catalítico, sino también después de haberlos sometido a tratamientos de generación de coque y/o exposición de un flujo de agua en la alimentación.

Estudios previos realizados por nuestro Equipo de Investigación han puesto de manifiesto que la acción combinada de agua y coque es la principal razón de la pérdida de actividad catalítica del fosfato de aluminio en la reacción de deshidratación de 1-butanol [180]. En la misma línea, diferentes autores atribuyen a la formación de alquitranes y coque la desactivación de catalizadores basados en sistemas V_2O_5/TiO_2 en la oxidación de o-xileno [266,270,272]. La presencia de agua en la alimentación y la deposición de coque modificarían los centros catalíticos principalmente los centro ácidos (naturaleza y fortaleza) y por tanto el comportamiento catalítico de los sólidos. Además, es importante conocer el papel del agua ya que en el proceso de regeneración del catalizador para eliminar el coque se emplea vapor de agua.

Las condiciones experimentales utilizadas para evaluar el comportamiento catalítico con tiempo de reacción han sido: temperatura de 315°C, peso de catalizador de 0.1 g, flujo de o-xileno de 1.2ml/h ($2.76 \cdot 10^{-6}$ mol/s) y flujo de oxígeno de 60 ml/min con una relación molar $X/O_2=6.18 \cdot 10^{-3}$, manteniendo un flujo total de gases (O_2+He) de 110ml/min.

Por su parte, para el *tratamiento de generación de coque* los sólidos fueron sometidos a una temperatura de reacción de 380°C durante 24 horas; mientras que para el *tratamiento con agua en la alimentación* los sólidos fueron tratados con un flujo de agua de 3 ml/h durante 30 minutos a una temperatura de 315°C. Después de estos tratamientos se evalúa el comportamiento catalítico en las condiciones de reacción.

Tras cada experiencia los catalizadores fueron caracterizados textural y estructuralmente utilizando isotermas de adsorción de nitrógeno y difracción de rayos-X, respectivamente. Además, el análisis de las muestras usadas por ATG-DTA usando una termobalanza Steram Setsys 12, en la presencia de aire con un gradiente de temperatura de 10°/min, en un rango de temperatura de 30-1000°C permitió la detección del coque. La señal de CO_2 fue analizada con un espectrómetro de masas en línea (Pfeiffer Vacuum Omnistar).

En las Figuras VI.36 y VI.37 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores evaluados. Como puede observarse, en general, los catalizadores muestran una buena resistencia a la desactivación a las condiciones experimentales empleadas. Así, de todos los sistemas ternarios, sólo los sistemas AlVPO-I-450 y AlVPO-550, experimentan un descenso en los valores de conversión, del ~50% al ~40%, después de 300 horas de reacción, y del ~33% al ~27%, después de 110 horas de reacción, respectivamente. Los descenso en la conversión se han calculado en relación a los valores que exhiben los catalizados a la 1 hora de reacción, en estado estacionario. El sistema de referencia VPO también muestra una pérdida de conversión, en torno al 18%, después de 80 horas de reacción. Con respecto a los valores de selectividad, no se detectaron diferencias apreciables.

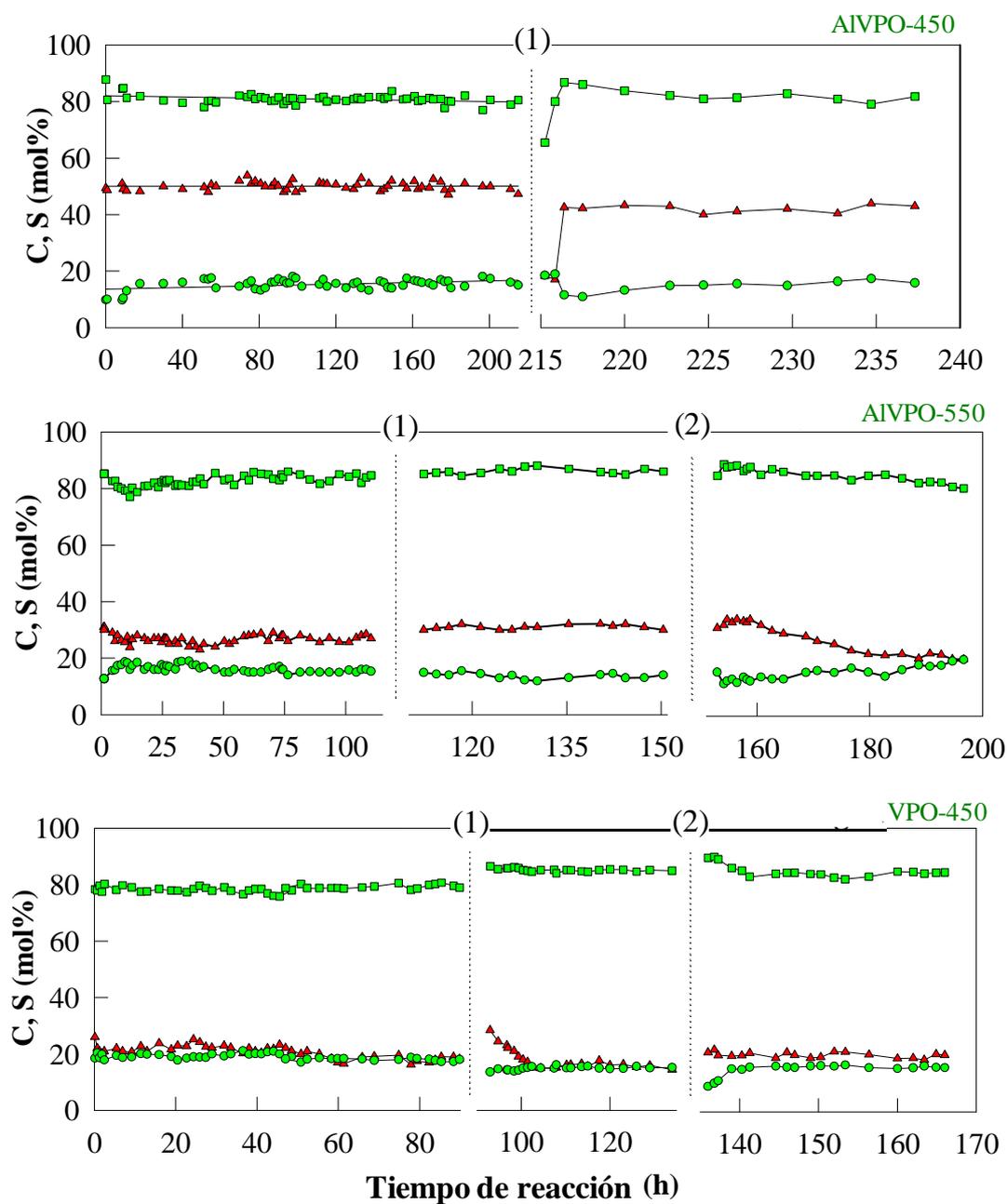


Figura VI.36.- Evolución de los valores de conversión de o-xileno (\blacktriangle) y selectividad a metilbenzaldehido + ácido metilbenzoico (\bullet) y anhídrido ftálico + ftalida (\blacksquare), con el tiempo de reacción, para los sistemas AIVPO-450, AIVPO-550 y VPO-450. $W/F = 3.62 \cdot 10^4$ g s/mol, $He+O_2=110$ ml/min, $X/O_2= 6.18 \cdot 10^{-3}$ y $T=315^\circ C$. (1) Tratamiento de generación de coque: $T=380^\circ C$, 24 h. (2) Tratamiento de agua: $F_{H_2O}=3$ ml/h, 30 min.

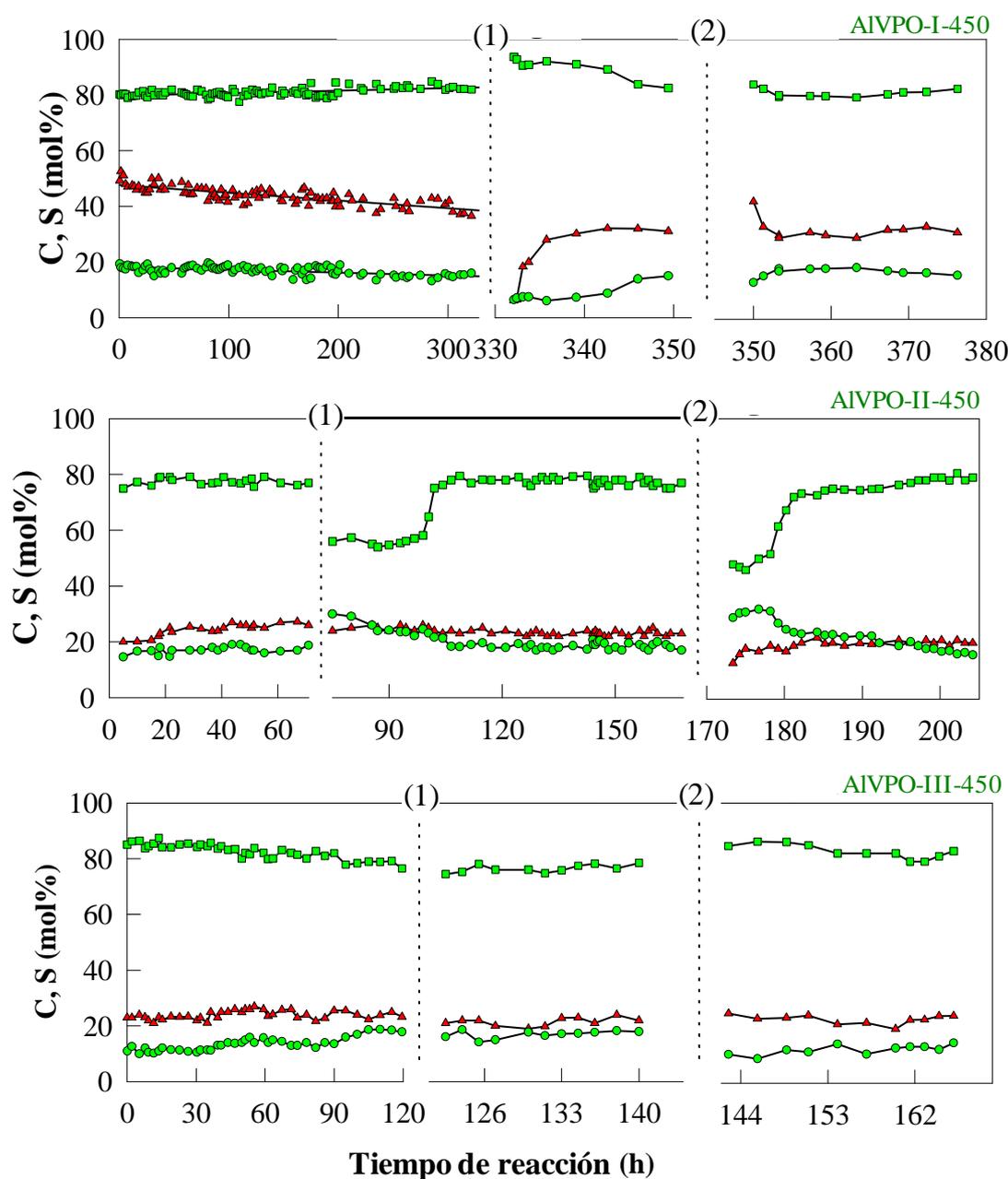


Figura VI.37.- Evolución de los valores de conversión de *o*-xileno (\blacktriangle) y selectividad a metilbenzaldehido + ácido metilbenzoico (\bullet) y anhídrido ftálico + ftalida (\blacksquare), con el tiempo de reacción, para los sistemas obtenidos a partir de vanadato amónico calcinados a 450°C. $W/F = 3.62 \cdot 10^4$ g s/mol, $He+O_2=110$ ml/min, $X/O_2 = 6.18 \cdot 10^{-3}$ y $T=315^\circ C$. (1) Tratamiento de generación de coque: $T=380^\circ C$, 24 h. (2) Tratamiento de agua: $F_{H_2O} = 3$ ml/h, 30 min.

Por otra parte, tanto el tratamiento con agua como el de formación de coque afectan negativamente a los valores de conversión que, en ambos casos, experimentan una disminución inicial apreciable tras el tratamiento, si bien se recuperan con el tiempo de reacción. De hecho, de los catalizadores más afectados por el tratamiento de formación de coque fue uno de los más activos, el sistema AIVPO-450. Así, los valores de conversión (~50%) y selectividad ($S_{AF+Fd} = 80\%$, $S_{mBzA+Ac_mBz} = 16\%$), que muestra inicialmente este catalizador, permanecen constantes después de 200 horas de reacción mientras que tras 1 hora del tratamiento la pérdida en la conversión es del 67%. Sin embargo, el valor inicial de conversión fue prácticamente recuperado (~43%) a las 20 horas de reacción. Del mismo modo, el valor inicial de selectividad a anhídrido ftálico + ftalida disminuye del 80% al 65% mientras que aumenta en el mismo orden la selectividad a compuestos de acoplamiento oxidativo. De nuevo, los valores de selectividad iniciales se recuperan después de 20 horas de reacción.

Es importante señalar que el color, así como, las propiedades texturales y los diagramas de difracción de rayos-X de los catalizadores apenas cambia al final del proceso de desactivación. Además, el análisis del perfil de ATG-DTA muestra una insignificante pérdida de peso, menor del 0.5%, asociada a un pico exotérmico en un rango de temperaturas de 280-417°C, tal y como se muestra en la Figura VI.38 que correspondería a la combustión del coque. Por tanto, los catalizadores experimentan una desactivación reversible que se debería al envenenamiento temporal de los centros activos, de acuerdo a diferentes autores [266,270,272].

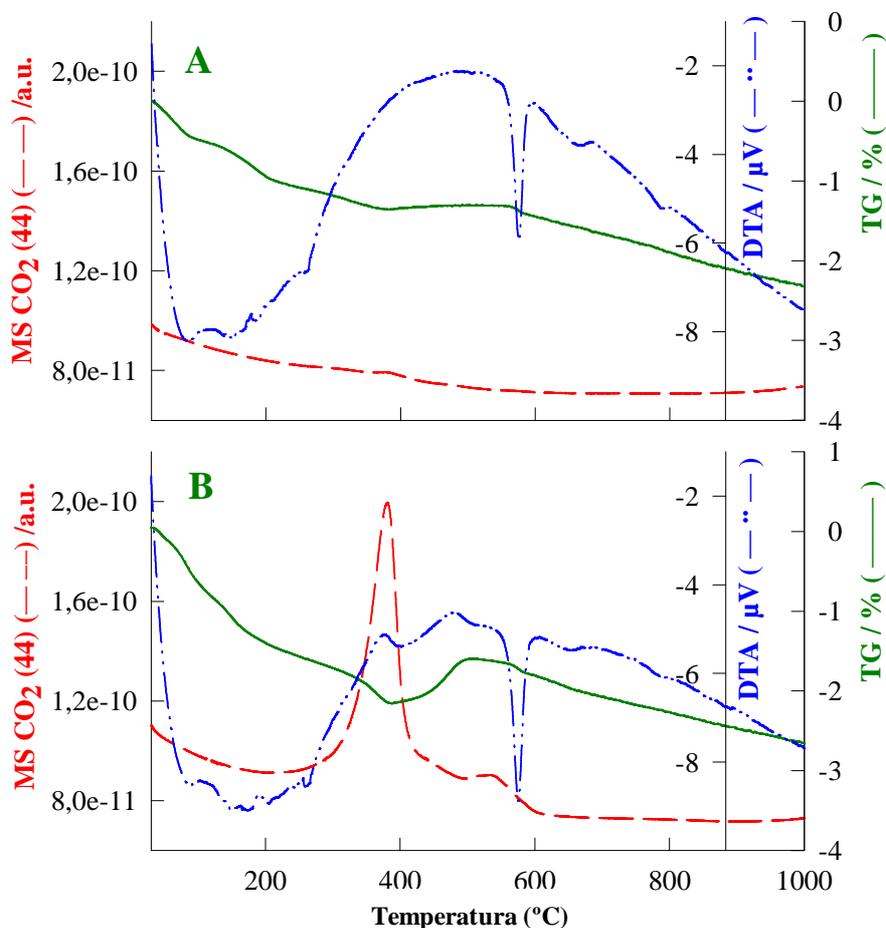


Figura VI.38.- Perfiles ATG-DTA-MS para el catalizador AIVPO-III-450. (A) catalizador fresco, (B) muestra usada.

Por su parte, el tratamiento con agua afecta especialmente al sistema AIVPO-I-450, que es otro de los más activos. Así, después de una hora de reacción tras el tratamiento, los valores de conversión se reducen del 40% al 6%.; mientras que los valores de selectividad de anhídrido ftálico y ftalida aumentan ligeramente, del 83% al 93% y la selectividad a metil benzaldehído y ácido metilbenzoico decrece en el mismo orden, del 15% al 6%. Sin embargo, los valores iniciales prácticamente se recuperan a las 20 horas de reacción, Figura VI.37. Dado que el valor del área superficial del catalizador permanece inalterado después del tratamiento, la pérdida de actividad podría explicarse por el cambio en el equilibrio entre centros ácidos de *Lewis* y de *Brönsted*, inducidos por el agua, que favorecería la formación de centros de naturaleza *Brönsted*. De hecho, los centros ácidos de *Lewis* son los predominantes tanto en el sistema AIPO [180] como en sistemas VPO [6,38,273].

A modo de resumen se puede afirmar, que los catalizadores estudiados exhiben una buena resistencia a la desactivación con el tiempo de reacción. Tanto el tratamiento con agua como la generación de coque afectan muy negativamente a los valores de conversión, especialmente de los sistemas que presentan los mejores comportamientos catalíticos, aunque los valores iniciales vuelven a recuperarse con el tiempo de reacción. Los sólidos experimentan una desactivación reversible que puede atribuirse tanto al envenenamiento parcial de los centros activos por coque así como a los cambios en la naturaleza de los centros ácidos por efecto del agua.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

En la presente Memoria se han sintetizado, por un método sol-gel, nuevos sistemas a base de vanadio-aluminio-fósforo en los que se han modificado la relación molar Al/V (0.2-2); la sal de vanadio de partida (VO_3Cl y NH_4VO_3) y el tratamiento térmico (450-750°C), a fin de determinar la influencia de estas variables sobre su composición, propiedades texturales, estructurales, ácido-base y redox, así como, sobre su comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) en la oxidación selectiva de benceno, tolueno y o-xileno, en fase gaseosa. Asimismo, se han sintetizado, a modo de referencia, sistemas bicomponentes vanadio-fósforo.

A la vista de los resultados obtenidos se puede establecer las siguientes conclusiones con carácter general.

1. La composición másica de todos los sólidos sintetizados, en la presente Memoria, difiere ligeramente de la composición teórica. Así, la relación molar Al/V, en todos los casos, es superior a la teórica mientras que la relación molar P/Al+V, en general, muestra valores inferiores respecto a los teóricos, debido a la precipitación parcial del vanadio y del fósforo y a su pérdida, por tanto, en las aguas madre en la etapa de filtración. Por su parte, la composición superficial de los sólidos también presenta algunas diferencias respecto de la másica. Los sistemas ternarios, en general, muestran un ligero empobrecimiento superficial de vanadio (y, por tanto, enriquecimiento de aluminio)

mientras que el sistema de referencia tiene la superficie enriquecida respecto a este elemento.

2. La presencia simultánea de vanadio y aluminio ejerce una clara influencia sobre la morfología de los correspondientes sistemas binarios. Así, la presencia de aluminio retarda la cristalización de la fase de vanadio (el sistema de referencia sin calcinar exhibe algo de cristalinidad mientras que los sistemas ternarios no) mientras que la presencia de vanadio favorece la cristalización del fosfato de aluminio. El carácter cristalino de las fases mayoritarias presentes en los sólidos ternarios, β -fosfato de vanadilo y α -cristobalita, aumenta, especialmente, con la temperatura de calcinación y en menor intensidad con el contenido en vanadio y con la sal de vanadio. Los sistemas obtenidos a partir de tricloruro de vanadilo son comparativamente más amorfos que los obtenidos a partir de vanadato amónico. La calcinación a 750°C del sistema ternario, obtenido a partir de tricloruro de vanadilo, da lugar a la aparición de una nueva fase, no descrita en la bibliografía, consecuencia, probablemente, de una disolución de las fases de vanadio y aluminio, que ya empieza a formarse en el sólido calcinado a 650°C.
3. Las propiedades texturales son consecuencia de la morfología de los sólidos. Los sistemas ternarios presentan porosidad y una mayor área superficial que el sistema de referencia, que es un sólido no poroso. Tanto el incremento en la cantidad de vanadio como en el tratamiento térmico de los sólidos lleva aparejado una pérdida de la porosidad y una disminución apreciable en el área superficial.
4. Los sólidos ternarios son más activos en la transformación de 2-propanol que el propio sistema de referencia. El número de centros ácidos, relacionados con la formación de propeno, así como los centros básicos, relacionados con la formación de propanona, disminuyen con el contenido en vanadio y con el tratamiento térmico del sólido. Además, existe una cierta relación entre la densidad de centros ácidos valorados por quimisorción de piridina y la formación de propeno y entre la reducibilidad de los centros de vanadio y la formación de propanona, lo que nos indica que la deshidrogenación de 2-propanol requiere centros básicos con cierta habilidad redox. En comparación con el sistema de referencia, los sistemas ternarios presentan centros de vanadio que son más fácilmente

reducibles. Además, la reducibilidad de estos centros disminuye tanto con el contenido en vanadio como con el tratamiento térmico de los sólidos.

5. En la reacción de los tres sustratos, benceno, tolueno y o-xileno, en presencia de oxígeno además de los tres productos selectivos, anhídrido maleico; benzaldehído y anhídrido ftálico, respectivamente, se han obtenido otros productos de oxidación parcial, normalmente, en menor proporción, p-benzoquinona en la reacción de benceno; ácido benzoico, y productos de acoplamiento oxidativo (tipo metildifenilmetanos y metildifenilmetanonas) en la reacción de tolueno y ftalida; metilbenzaldehido, ácido metilbenzoico y productos de acoplamiento oxidativo (tipo dimetildihidroantacenos y ditoluilietanos) en la reacción de o-xileno. De los productos de oxidación total, monóxido de carbono no ha sido obtenido en ningún caso y dióxido de carbono se ha obtenido, en bajas proporciones, solo a las temperaturas de reacción y a las relaciones oxígeno/hidrocarburo más elevadas en la reacción de tolueno y benceno. Además, la formación de los productos está influenciada por la conversión que, a su vez, aumenta conforme lo hace la temperatura de reacción y la presión parcial de oxígeno. Como tendencia general, un aumento en la conversión conlleva una disminución en la selectividad a los productos selectivos en la reacción de benceno y tolueno, mientras que aumenta la selectividad a anhídrido ftálico en la reacción de o-xileno.
6. Los sólidos ternarios exhiben mejores comportamientos catalíticos (mayor actividad y rendimiento a productos selectivos) que el sistema de referencia. Dicho comportamiento catalítico disminuye al incrementarse el contenido en vanadio y el tratamiento térmico del sólido. De hecho, a las condiciones experimentales estudiadas, de control cinético, los sistemas más activos presentan valores de rendimiento a los respectivos productos de interés comparables a los descritos en la bibliografía. Concretamente, con el sistema obtenido a partir de vanadato amónico con el mayor contenido en aluminio y calcinado a 450°C, AIVPO-I-450, se obtiene un rendimiento a benzaldehído del 13%. Los sistemas más activos son los que presentan, también, mayor capacidad de formación de propanona y centros de vanadio más fáciles de reducir así como mayor densidad de centros ácidos. Además, son los sistemas que presentan mayor superficie, porosidad y carácter amorfo tanto en la fase de vanadio como en la de aluminio, lo que afecta a los centros activos del

catalizador que serían centros de vanadio coordinados, preferentemente, con los centros de aluminio.

7. La presencia de sustituyentes metilo sobre el anillo aromático, supone un aumento en la reactividad de los alquilbencenos respecto al benceno. Además, un segundo grupo metilo supone una mayor reactividad. Se ha constatado que los alquilbencenos reaccionan por un mecanismo diferente al del benceno aunque los centros activos implicados son los mismos. Así, los alquilbencenos reaccionarían vía un mecanismo tipo *Mars-van Krevelen*, que supone la inserción en el sustrato, una vez activado por los centros ácidos, del oxígeno de la red que, posteriormente, es restablecido por el oxígeno de la alimentación. Por su parte, en la reacción de benceno participaría un oxígeno electrófilo, activado por los centros ácidos del catalizador, que reaccionaría mediante una reacción tipo *Diels-Alder* con el benceno. Los centros activos del catalizador, son regenerados, de nuevo, por oxígeno gaseoso.
8. Los sólidos ternarios más activos y selectivos destacan también por su gran resistencia a la desactivación. Así, el sistema AIVPO-I-450 después de 300 h de reacción apenas sufre una disminución del 10% en la conversión de *o*-xileno mientras que los valores de selectividad permanecen inalterables. En cualquier caso, la desactivación que experimentan los sólidos es reversible y estaría asociada tanto al envenenamiento parcial de los centros activos por coque como a los cambios en la naturaleza de los centros ácidos (*Lewis-Bronsted*) por efecto del agua.

CAPÍTULO VIII

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G. Bergeret, M. David, J.P. Broyer y J.C. Volta, *Catal. Today*, 1, 37 (1987).
- 2.- E. Bordes, *Catal. Today*, 1, 499 (1987).
- 3.- G. Centi, F. Trifiro, J.R. Ebner, V.M. Franchetti, *Chem Rev.*, 88, 55 (1988).
- 4.- G. Centi (Ed.), “*Special Issue on Vanadyl Pyrophosphate*”, *Catal. Today*, 16, (1993).
- 5.- M. Abon, K.E. Bere, A. Tuel y P. Delichere, *J. Catal.*, 156, 28 (1995).
- 6.- M. Abon y J.C. Volta, *Appl. Catal. A*, 157, 173 (1997).
- 7.- B.K. Hodnett, en “*Heterogeneous Catalytic Oxidation: Fundamental and Technological Aspects of the Selective and Total Oxidation of Organic Compounds*”, Wiley, Weinheim, 2000, p.139.
- 8.- G.J. Hutchings, *J. Mater. Chem.*, 14, 3385 (2004).
- 9.- E. Bordes, *Catal. Today*, 3, 163 (1988).
- 10.- H.S. Horowitz, C.M. Blackstone, A.W. Sleight y G. Teufer, *Appl. Catal.*, 38, 193 (1988).
- 11.- G. Busca y G. Centi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 46 (1989).
- 12.- I. Matsuura, *Catal. Today*, 16, 123 (1993).
- 13.- P.A. Agaskar, L.DeCaul y R.K. Grasselli, *Catal. Lett.*, 23, 339 (1994).

-
- 14.- V.V. Guliants, J.B. Benziger, S. Sundaresan, N. Yao y I.E. Wachs, *Catal. Lett.*, 32, 379 (1995).
 - 15.- C.J. Kiely, S. Sajip, I.J. Elison, M.T. Sananes, G.J. Hutchings y J.C. Volta, *Catal. Lett.*, 33, 357 (1995).
 - 16.- G. Koyano, T. Saito y M. Misono, *J. Mol. Catal. A*, 155, 31 (2000).
 - 17.- E. Bordes, P. Courtine y J.W. Johnson, *J. Solid State Chem.*, 55, 270 (1984).
 - 18.- J.W. Johnson, D.C. Johnston, A.J. Jacobson y J.F. Brody, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 8123 (1984).
 - 19.- G.A. Sola, B.T. Pierini y J.O. Petunchi, *Catal. Today*, 15, 537 (1992).
 - 20.- C.C. Torardi, Z.G. Li, H.S. Horowitz, W. Liang y M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.*, 119, 349 (1995).
 - 21.- I.J. Ellison, G.J. Hutchings, M.T. Sananes y J.C. Volta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1093 (1994).
 - 22.- C.J. Kiely, A. Burrows, G.J. Hutchings, K.E. Bere, J.C. Volta, A. Tuel y M. Abon, *J. Chem. Soc., Faraday Discuss.*, 105, 103 (1996).
 - 23.- C.J. Kiely, A. Burrows, S. Sajip, G.J. Hutchings, M.T. Sananes, A. Tuel y J.C. Volta, *J. Catal.*, 162, 31 (1996).
 - 24.- M.T. Sananes, A. Tuel, G.J. Hutchings y J.C. Volta, *J. Catal.*, 148, 395 (1994).
 - 25.- V.V. Guliants, S.A. Colmes, J.B. Benziger, P. Heaney, D. Yates y I.E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, 172, 265 (2001).
 - 26.- F.B. Abdelouahab, R. Olier, M. Ziyad, J.C. Volta, *J. Catal.*, 134, 151 (1992).
 - 27.- G.J. Hutchings, A. Desmartin-Chomel, R. Olier y J.C. Volta, *Nature*, 368, 41 (1994).
 - 28.- F.B. Abdelouahab, J.C. Volta y R. Olier, *J. Catal.*, 148, 334 (1994).
 - 29.- F.B. Abdelouahab, R. Olier, M. Ziyad y J.C. Volta, *J. Catal.*, 157, 687 (1995).
 - 30.- J.C. Volta, *Catal. Today*, 32, 29 (1996).

-
- 31.- M.T. Sananes-Schulz, F.B. Abdelouahab, G.J. Hutchings y J.C. Volta, *J. Catal.*, 163, 346 (1996).
- 32.- G.J. Hutchings, C.J. Kiely, M.T. Sananes-Schulz, A. Burrows y J.C. Volta, *Catal. Today*, 40, 273 (1998).
- 33.- G. Koyano, T. Okuhara y M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 767 (1998).
- 34.- G. Centi y F. Trifirò, *Chem. Eng. Sci.*, 45, 2589 (1990).
- 35.- G.J. Hutchings, *Appl. Catal.*, 72, 1 (1991).
- 36.- J.R. Ebner y M.R. Thompson, *Catal. Today*, 16, 51 (1993).
- 37.- B.K. Hodnett, *Catal. Today*, 16, 131 (1993).
- 38.- F. Cavani, F. Trifirò, *Appl. Catal. A*, 157, 195 (1997).
- 39.- N. Govender, H.B. Friedrich y M.J. van Vuuren, *Catal. Today*, 97, 315 (2004).
- 40.- K. Ait-Lachgar, M. Abon y J.C. Volta, *J. Catal.*, 171, 383 (1991).
- 41.- Y. Zhang, R.P.A. Sneed y J.C. Volta, *Catal. Today*, 16, 39 (1993).
- 42.- G. Busca, F. Cavani, G. Centi y F. Trifiro, *J. Catal.*, 99, 400 (1986).
- 43.- G. Busca, G. Centi y F. Trifiro, *Appl. Catal.*, 25, 265 (1986).
- 44.- P. Ruíz, Ph. Bastians, L. Caussin, R. Reuse, L. Daza, D. Acosta y B. Delmon, *Catal. Today*, 16, 99 (1993).
- 45.- V.V. Guliants, J.B. Benziger, S. Sudaresan, I.E. Wachs, J.-M. Jehng y J.E. Roberts, *Catal. Today*, 28, 275 (1996).
- 46.- E. Bordes, *Top. Catal.*, 15, 131 (2001).
- 47.- M. Ruitenbeck, A.J. van Dillen, A. Barbon, E.E. van Fassen, D.C. Koningsberger y J.W. Geus, *Catal. Lett.*, 55, 133 (1998).
- 48.- G.J. Hutchings, J.A. Lopez-Sanchez, J.K. Bartley, J.M. Webster, A. Burrows, C.J. Kiely, A.F. Carley, C. Rhodes, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlögl, J.C. Volta y M. Poliakoff, *J. Catal.*, 208, 197 (2002).

-
- 49.- F. Cavani, G. Centi, I. Manenti y F. Trifiro, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 24, 221 (1985).
- 50.- A. Brückner, B. Kubias y B. Lücke, *Catal. Today*, 32, 215 (1996).
- 51.- G.W. Coulson, S.R. Bare, H. Kung, K. Birkeland, G.K. Bethke, R. Harlow, N. Herron y P.L. Lee, *Science*, 275, 191 (1997).
- 52.- W.P.A. Pansen, M. Ruitenbeek, A.W.D.v.d. Gon, J.W. Geus y H.H. Brongersma, *J. Catal.*, 196, 379 (2000).
- 53.- N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, M. Ricotta, F. Rodeghiero, F. Trifirò, C. Fumagalli y G. Mazzoni, *Catal. Today*, 117, 174 (2006).
- 54.- E.A. Lombardo, C.A. Sanchez y L.M. Cornaglia, *Catal. Today*, 15, 407 (1992).
- 55.- G.J. Hutchings, M.T. Sananes, S. Sajip, C.J. Kiely, A. Burrows, I.J. Ellison y J.C. Volta, *Catal. Today*, 33, 161 (1997).
- 56.- J.K. Bartley, J.A. Lopez-Sanchez, G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 81, 197 (2003).
- 57.- R.L. Bergmann y N.W. Frisch, *US Patent*, 32932668 (1966).
- 58.- J.P. Harrison, *US Patent*, 3985775 (1976).
- 59.- G.J. Hutchings y R. Higgins, *J. Catal.*, 162, 153 (1996).
- 60.- L. O'Mahony, J. Henry, D. Sutton, T. Curtin y B.K. Hodnett, *Appl. Catal. A*, 253, 409 (2003).
- 61.- L. O'Mahony, D. Sutton y B.K. Hodnett, *Catal. Today*, 91-92, 185 (2004).
- 62.- L. Griesel, J.K. Bartley, R.P.K. Wells y G.J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A*, 220, 113 (2004).
- 63.- N. Yamamoto, N. Hiyoshi y T. Okuhara, *Chem. Mater.*, 14, 3882 (2002).
- 64.- Y. Kamiya, S. Ueki, N. Hiyoshi, N. Yamamoto y T. Okuhara, *Catal. Today*, 78, 281 (2003).
- 65.- M.T. Sananes, I.J. Ellison, S. Sajip, A. Burrows, C.J. Kiely, J.C. Volta y G.J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 137 (1996).

-
- 66.- J.K. Bartley, R.P.K. Wells y G.J. Hutchings, *J. Catal.*, 195, 423 (2000).
- 67.- M.T. Sananes, G.J. Hutchings y J.C. Volta, *J. Catal.*, 154, 253 (1995).
- 68.- Y. Kamiya, N. Hiyoshi, N. Ryumon y T. Okuhara, *J. Mol. Catal. A*, 220, 103 (2004).
- 69.- Y.H. Taufiq-Yap, C.K. Goh, G.J. Hutchings, N. Dummer y J.K. Bartley, *J. Mol. Catal. A*, 260, 24 (2006).
- 70.- E.L. Fur, B. de Villars, J. Tortelier y J.Y. Pivan, *Inorg. Chem.*, 40, 272 (2001).
- 71.- A. Clearfield, J.M. Heising, B.G. Shpeizer y X. Ouyang, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 215 (2001).
- 72.- B.G. Shpeizer, X. Ouyang, J.M. Heising y A. Clearfield, *Chem. Mater.*, 13, 2288 (2001).
- 73.- L.I. Hung, S.L. Wang, H.M. Kao y K.H. Lii, *Inorg. Chem.*, 41, 3929 (2002).
- 74.- J.A.L. Sanchez, L. Griesel, J.K. Bartley, R.P.K. Wells, A. Liskowski, D. Su, R. Schlögl, J.C. Volta y G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 3525 (2003).
- 75.- C. Qin, L. Xu, Y.G. Wei, X.L. Wang y F.Y. Li, *Inorg. Chem.*, 42, 3107, (2003).
- 76.- L. Griesel, J.K. Bartley, R.P.K. Wells y G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 99, 131 (2005).
- 77.- W.S. Dong, J.K. Bartley, N.F. Dummer, F. Girgsdies, D. Su, R. Schlögl, J.C. Volta y G.J. Hutchings, *J. Mater. Chem.*, 15, 3214, (2005).
- 78.- W.S. Dong, J.K. Bartley, F. Girgsdies, R. Schlögl y G.J. Hutchings, *J. Mater. Chem.*, 15, 4147, (2005).
- 79.- Y.H. Taufiq-Yap, A.R.M. Hasbi, M.Z. Hussein, G.J. Hutchings, J.K. Bartley y N. Dummer, *Catal. Lett.*, 106, 177 (2006).
- 80.- D. Ye, A. Satsuama, A. Hattori, T. Hattori y Y. Marakami, *Catal. Today*, 16, 113 (1993).
- 81.- J. Haber, V.A. Zazhigalov, J. Stoch, L.V. Bogutskaya y I.V. Batcherikova, *Catal. Today*, 33, 39 (1997).
- 82.- Y.H. Taufiq-Yap, K.P. Tan, K.C. Waugh, M.Z. Hussein, I. Ramli y M.B.A. Rahman, *Catal. Lett.*, 89, 87 (2003).

-
- 83.- L. Sartoni, J.K. Bartley, R.P.K. Wells, C.J. Kiely, J.C. Volta y G.J. Hutchings, *J. Mol. Catal. A*, 220, 85 (2004).
- 84.- S. Hirsuta, A. Boix, B. Pierini, C. Caspani y J. Petunchi, *J. Catal.*, 187, 298 (1999).
- 85.- B.T. Pierini y E.A. Lombardo, *Catal. Today*, 107-108, 323 (2005).
- 86.- S. Shen, J. Zhou, F. Zhang, L. Zhou y R. Li, *Catal. Today*, 74, 37 (2002).
- 87.- L. Cornaglia, S. Irusta, E.A. Lombardo, M.C. Durupt y J.C. Volta, *Catal. Today*, 78, 291 (2003).
- 88.- L. Cornaglia, C. Carrara, J. Petunchi y E.A. Lombardo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 1727 (2000).
- 89.- P.S. Kuo y B.L. Yang, *J. Catal.*, 117, 301 (1989).
- 90.- L. Savary, G. Costentin, M.M. Bettahar, J.C. Lavalley, S. Boudin, A. Grandin y M. Gubelmann-Bonneau, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(8), 1423 (1996).
- 91.- M. Nakamura, K. Kawai y Y. Fujiwaka, *J. Catal.*, 34, 345 (1974).
- 92.- M. Martínez-Lara, L. Moreno-Real, R. Pozas-Tormo, A. Jimenez-López, S. Bruque, P. Ruíz y G. Poncelet, *Can. J. Chem.*, 70, 5 (1992).
- 93.- L. Owens y H.H. Kung, *J. Catal.*, 144, 202 (1993).
- 94.- R.A. Overbeek, P.A. Warringa, M.J.D. Crombag, L.M. Visser, A.J. van Dillen y J.W. Geus, *Appl. Catal. A*, 135, 209 (1996).
- 95.- R.A. Overbeek, A.R.C.J. Pekelharing, A.J. van Dillen y J.W. Geus, *Appl. Catal. A*, 135, 231 (1996).
- 96.- L. Savay, J. Saussey, G. Costentin, M.M. Bettahar, M. Gubelmann-Bonneau y J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 32, 57 (1996).
- 97.- P. Ciambelli, P. Galli, L. Lisi, M.A. Massucci, P. Patrono, R. Pirone, G. Ruoppolo, G. Russo, *Appl. Catal. A*, 203, 133 (2000).
- 98.- S. Holmes, L. Sartoni, A. Burrows, V. Martin, G.J. Hutching, C. Kiely y J.C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 1709 (2000).

-
- 99.- N. Hiyoshi, N. Yacamoto, N. Terao, T. Nakato y T. Okuhara, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 1715 (2000).
- 100.- L. Lisi, P. Patrono, G. Ruoppolo, *Catal. Lett.*, 72, 207 (2001).
- 101.- M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, G. Ruoppolo, G. Russo, *Appl. Catal. A*, 226, 41 (2002).
- 102.- W. Nie, Z. Wang, W. Ji, Y. Chen, C.T. Au, *Appl. Catal. A*, 244, 265 (2003).
- 103.- M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, G. Ruoppolo, *Appl. Catal.*, 267, 157 (2004).
- 104.- M. López Granados y E.E. Wolf, *Appl. Catal. A*, 131, 263 (1995).
- 105.- L.J. Alemany, M.A. Larrubia y J.M. Blasco, *Appl. Catal. B*, 16, 139 (1998).
- 106.- M. Ai, *J. Catal.*, 116, 23 (1989).
- 107.- G. Landi, L. Lisi y G. Russo, *J. Mol. Catal. A*, 239, 172 (2005).
- 108.- X.K. Li, W.H. Ji, J. Zhao, Z. Zhang y C.T. Au, *Appl. Catal. A*, 306, 8 (2006).
- 109.- Z. Sobalik, S.G. Carrazan, P. Ruiz y B. Delmon, *J. Catal.*, 185, 272 (1999).
- 110.- G. Bignardi, F. Cavani, C. Cortelli, T. de Lucia, F. Pierelli, F. Trifirò, G. Mazzoni, C. Fumagalli y T. Monti, *J. Mol. Catal. A*, 244, 244 (2006).
- 111.- T. Blasco, P. Concepción, J.M. López-Nieto, y J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, 152, 1 (1995).
- 112.- G. Centi, D. Pesheva y F. Trifirò, *Appl. Catal.*, 33, 343 (1987).
- 113.- A. Martin, B. Lucke, H. Seeboth y G. Ladwig, *Appl. Catal.*, 49, 205 (1989).
- 114.- B. Manohar y B.M. Reddy, *J. Chem. Technol. Biot.*, 71, 141 (1998).
- 115.- M. Ai, *J. Catal.*, 106, 273 (1987).
- 116.- J.M. Campelo, A. García, J.M. Gutiérrez, D. Luna y J.M. Marinas, *Can. J. Chem.*, 61, 2567 (1983).
- 117.- J.M. Campelo, A. García, J.M. Gutiérrez, D. Luna y J.M. Marinas, *Coll. Surf.*, 8, 353 (1984).

-
- 118.- J.M. Campelo, J.M. Marinas, S. Mendioroz y J.A. Pajares, *J. Catal.*, 101, 484 (1986).
- 119.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 111, 106 (1988).
- 120.- J. Sanz, J.M. Campelo, J.M. Marinas, *J. Catal.*, 130, 642 (1991).
- 121.- J.M. Campelo, M. Jaraba, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navío y M. Macías, *Chem. Mater.*, 15, 3352 (2003).
- 122.- J.M. Campelo, A. García, J.M. Gutiérrez, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Colloid Interface Sci.*, 95, 544 (1983).
- 123.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Colloid Interface Sci.*, 102, 107 (1984).
- 124.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 102, 299 (1986).
- 125.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 102, 447 (1986).
- 126.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, en “*Preparación of Catalysts IV*”, (Eds. B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs y G. Poncelet) Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 199.
- 127.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navío y M. Macías, *J. Catal.*, 145, 107 (1994).
- 128.- J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Org. Chem.*, 49, 5195 (1984).
- 129.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.S. Moreno, *J. Colloid Interface Sci.*, 118, 98 (1987).
- 130.- A. Blanco, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.S. Moreno, *Appl. Catal.*, 53, 135 (1989).
- 131.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.S. Moreno, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 85, 2535 (1989).
- 132.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 96, 175 (1993).

-
- 133.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 99, 161 (1993).
- 134.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 2265 (1994).
- 135.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y R.A. Quiros, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82, 759 (1994).
- 136.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, J. León, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 815 (1995).
- 137.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 108, 123 (1997).
- 138.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 163, 261 (1997).
- 139.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 166, 39 (1998).
- 140.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Romero y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 170, 159 (1998).
- 141.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 173, 333 (1998).
- 142.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, G. Colon, J.A. Navio y M. Macias, *J. Catal.*, 179, 483 (1998).
- 143.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros y A.A. Romero, *Catal. Lett.*, 60, 229 (1999).
- 144.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, R. León, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Mater. Chem.*, 9, 827 (1999).
- 145.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 243, 93 (2003).

-
- 146.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y M.R. Urbano, *J. Mater. Chem.*, 4, 311 (1994).
- 147.- J.M. Campelo, M.S. Climent, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.A. Navio y M. Macias, *J. Mater. Chem.*, 5, 2019 (1995).
- 148.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quirós y A.A. Romero, *Appl. Catal. B*, 70, 611 (2007).
- 149.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *Appl. Catal.*, 7, 307 (1983).
- 150.- J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *Appl. Catal.*, 10, 1 (1984).
- 151.- J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 94, 1 (1985).
- 152.- J.M. Marinas, J.M. Campelo y D. Luna, en “*Catalytic Hydrogenation*”, (Ed. L. Corveny) Elsevier, Amsterdam 1986, p.411.
- 153.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 107, 181 (1987).
- 154.- M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, M.E. Sempera, y F. Urbano *Appl. Catal.*, 43, 41 (1988).
- 155.- M.S. Climent, J.M. Marinas y J.V. Sinisterra, *Tetrahedron*, 44, 2968 (1988).
- 156.- L.J. Lokshimi y P.K. Rao, *Catal. Lett.*, 21, 345 (1993).
- 157.- L. Sartoni, J.K. Bartley, R.P.K. Wells, A. Delimitis, A. Burrows, C.J. Kiely, J.C. Volta y G.J. Hutchings, *J. Mater. Chem.*, 15, 4295 (2005).
- 158.- F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A: Romero, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 249 (1998).
- 159.- F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A: Romero, *Prog. Biotechnol.*, 15, 505 (1998).
- 160.- F.M. Bautista, M.C. Bravo, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A: Romero, *J. Mol. Catal. B*, 6, 473 (1999).
- 161.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, A. Jurado, D. Luna, J.M. Marinas y A.A: Romero, *J. Mol. Catal. B*, 11, 567 (2001).

-
- 162.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, *J. Catal.*, 116, 338 (1989).
- 163.- S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 1723 (1940).
- 164.- J.H. de Boer en "*Structure and Properties of Porous Materials*", (Eds. D.H. Everet y S. Stone), Butterworths, Londres, 1958, p. 68.
- 165.- F. Trifiro, *Catal. Today*, 41, 21 (1998).
- 166.- O.B. Lapina, A.A. Shubin, D.F. Khabibulin, V.V. Terskikh, P.R. Bodart y J.P. Amoureux, *Catal. Today*, 78, 91 (2003).
- 167.- N.H. Batis, H. Batis, A. Ghorbel, J.C. Vedrine y J.C. Volta, *J. Catal.*, 128, 248 (1991).
- 168.- O.B. Lapina, V.M. Maskhin, A.A. Shubin, and K.I. Zamaraev, *Prog. NMR Spectrosc.*, 24, 457 (1992).
- 169.- O.B. Lapina, V.M. Maskhin, L.G. Simonova y Y.O. Bulgakova, *J. Mol. Catal.*, 69, 61 (1991).
- 170.- P.J. Grobet, J.A. Martens, I. Balakrishnan, M. Mertens y P.A. Jacobs, *Appl. Catal.*, 56, 21 (1989).
- 171.- I. Balakrishnan y S. Prasad, *Appl. Catal.*, 62, 7 (1990).
- 172.- G. Lischke, W. Hanke, H.-G. Jerschke and G. Öhlmann, *J. Catal.*, 91, 54 (1985).
- 173.- M. del Arco, M. J. Holgado, Cristina Martín y V. Rives, *Langmuir*, 6, 801 (1990).
- 174.- U. Scharf, M. Schrami-Marth, y A. Wokaun, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (19), 3299 (1991).
- 175.- J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, *J. Mater. Sci.*, 25, 2513 (1990).
- 176.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, *Appl. Catal. A*, 104, 109 (1993).
- 177.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero y M.R. Urbano, *Catal. Lett.*, 35, 143 (1995).

-
- 178.- M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras y F.J. Urbano, *J. Catal.*, 161, 829 (1996).
- 179.- M.A. Aramendia, V. Borau, I.M. Garcia, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *Appl. Catal. A*, 184, 115 (1999).
- 180.- F.M. Bautista y B. Delmon, *Appl. Catal. A*, 130, 47 (1995).
- 181.- M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, F.J. Romero, *J. Colloid Interface Sci.*, 179, 290 (1996).
- 182.- J.E. Rekoske y M.A. Barteau, *J. Catal.*, 165, 57 (1997).
- 183.- J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos y E. López-Salinas, *J. Mol. Catal. A*, 137, 239 (1999).
- 184.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque y J.M. Marinas, *Catal. Today*, 112, 28 (2006).
- 185.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque y J.M. Marinas, *Catal. Today*, 128, 183 (2007).
- 186.- Jesús Luque Nuño, Tesis Doctoral, Univ. de Córdoba, 2007.
- 187.- D. Bassett y H.W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, 64, 769 (1960).
- 188.- M. Ai, *J. Catal.*, 60, 306 (1979).
- 189.- J. Cunningham, B.K. Hodnett, M. Ilyas, J. Tobin, E.L. Leahy and J.L.G. Fierro, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 72, 283 (1981).
- 190.- C. Lahousse, J. Bachelier, J.C. Lavalley, H. Lauron-Pernot y A.M. Le Govic, *J. Mol. Catal.*, 87, 329 (1994).
- 191.- B. Grzybowska-Swierkosz, G. Coudurier, J.C. Vedrine y I. Gressel, *Catal. Today*, 20, 165 (1994).
- 192.- M. Ponzi, C. Duschatzky, A. Carrascull y E. Ponzi, *Appl. Catal.*, 169, 373 (1998).
- 193.- J.M. Gallardo-Amores, T. Armaroli, G. Ramis, E. Finocchio y G. Busca, *Appl. Catal. B*, 22, 249 (1999).
- 194.- V.K. Díez, C.R. Apesteguía y J.I. Di Cosimo, *Catal. Today*, 63, 53 (2000).

-
- 195.- T. Matsuda, H. Sakagami y N. Takahashi, *Appl. Catal.*, 213, 83 (2001).
- 196.- X. Chen, Y-F. Shen, S.L. Suib y C.L. O'Young, *J. Catal.*, 197, 292 (2001).
- 197.- G. Zadrozna, E. Souvage y J. Kornatowski, *J. Catal.*, 208, 270 (2002).
- 198.- Ph. Trens, J.W. Peckett, V.N. Stathopoulos, M.J. Hudson y Ph.J. Pomonis, *Appl. Catal. A*, 241, 217 (2003).
- 199.- A. Corma, F. Llopis, J.B. Monton and S. Weller, *J. Catal.*, 142, 97 (1993).
- 200.- E. Grinwald and C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5687 (1995).
- 201.- J.J. Roney, *Catal. Lett.*, 50 15 (1998).
- 202.- G.C. Bond, M.A. Keane, H. Kral, J.A. Lercher, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42, 323 (2000).
- 203.- D.A.M. Monti y A. Baiker, *J. Catal.*, 83, 323 (1983).
- 204.- G.C. Bond, S.F. Tahir, *Appl. Catal.*, 71, 1 (1991).
- 205.- M.M. Koranne, J.G. Goodwin y G. Marcelin, *J. Catal.*, 148, 369 (1994).
- 206.- G.C. Bond, *Appl. Catal.*, 157, 91 (1997).
- 207.- G.C. Bond, H.M. Ismail y A.O. Taylor, *Top. Catal.*, 8, 141 (1999).
- 208.- M.L. Ferreira, M. Volpe, *J. Mol. Catal.*, 184, 349 (2002).
- 209.- I.E. Wachs, Y. Chen, J.-M. Jehng, L.E. Briand y T. Tanaka, *Catal. Today*, 78, 13 (2003).
- 210.- L. Lisi, P. Patrono, G. Ruoppolo, *J. Mol. Catal. A*, 204–205, 609 (2003).
- 211.- X.S. Wang, L.J. Xu, X. Chen, W.J. Ji, Q.J. Yan, Y. Chen, *J. Mol. Catal. A*, 206, 261 (2003).
- 212.- C.Y. Xiao, X. Chen, Z.Y. Wang, W.J. Ji, Y. Chen, C.T. Au, *Catal. Today*, 93–95, 223 (2004).
- 213.- R.M. Feng, Xi.J. Yang, W.J. Ji, Y. Chen, C.T. Au, *J. Catal.*, 246, 166 (2007).
- 214.- B. Schimmoeller, H. Schulz, A. Ritter, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, A. Baiker y S.E. Pratsinis, *J. Catal.*, 256, 74 (2008).

-
- 215.- M.P. Casaletto, G. Landi, L. Lisi, P. Patrono y F. Pinzari, *J. Mol. Catal. A*, 329, 50 (2010).
- 216.- B. T. Pierini, E.A. Lombardo, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 197 (2005).
- 217.- A. Klisińska, S. Loridant, B. Grzybowska, J. Stoch y I. Gressel, *Appl. Catal. A*, 309, 17 (2006).
- 218.- M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez y J. Navarrete, *J. Mol. Catal. A*, 220, 229 (2004).
- 219.- G. Ertl, H. Knozinger y J. Weitkamp (Eds.), “*Handbook of Heterogeneous Catalysis*”, Wiley–VCH, Weinheim, 1997, p. 2253.
- 220.- P. Mars y D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, 3, 41 (1954).
- 221.- A. Bielanski y M. Najbar, *Appl. Catal. A*, 157, 223 (1997).
- 222.- B.N. Dolgov, en “*Die Katalyse in der organischen Chemie*”, Deutscher der Wissenschaften, Berlin, 1963, p.215.
- 223.- R. Petts y K.C. Waugh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1, 78 (1982).
- 224.- E. Broclawik, J. Haber y M. Witko, *J. Mol. Catal.*, 26, 249 (1984).
- 225.- M. Witko, E. Broclawik, y J. Haber, *J. Mol. Catal.*, 35, 179 (1986).
- 226.- J. Haber y M. Witko, *Catal Today*, 23, 311 (1995).
- 227.- J.R. Anderson y M. Boudart (Eds.), “*Catalysis Science and Technology*” vol. 4, Springer-Verlar, Berlín, Heidelberg, New York, 1983, p. 41.
- 228.- J.R. Anderson y M. Boudart, (Eds.), “*Catalysis Science and Technology*” vol.8, Berlin, 1987, p.25.
- 229.- B. Grzybowska y J. Haber (Eds.), “*Vanadia Catalyst for Processes of Oxidation of Aromatic Hydrocarbons*”, Polish Scientific Publishers, Wasow, Cracow, 1984.
- 230.- V. Nikolov, D. Klissurski y A. Anastasov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 33, 319 (1991).
- 231.- A.J. van Hengstum, J.G. van Ommen, H. Bosh y P. J. Gellings, *Appl. Catal.*, 8, 369 (1983).
- 232.- B. Grzybowska, M. Czerwenka y J. Sloczynski, *Catal. Today*, 1, 157 (1987).

-
- 233.- B. Jonson, B. Rebenstorf, R. Larsson y S. L. T. Andersson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 84, N. 6, 1897 (1988).
- 234.- J. Zhu y S. L. T. Andersson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 85, 3629 (1989).
- 235.- J. Zhu y S. L. T. Andersson, *J. Catal.*, 126, 92 (1990).
- 236.- I.R. Beattie y T.R. Gilson, *J. Chem. Soc. (A)*, 2322 (1969).
- 237.- K. A. Reddy y L. K. Dorasiswamy, *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1415 (1969).
- 238.- D. L. Trimm y M. Irshad, *J. Catal.*, 18, 142 (1970).
- 239.- J.E. Germain y R. Laugier, *Bull Soc. Chim. Fr.*, 2, 650 (1971).
- 240.- S. L. T. Andersson, J. O. Bovin y P. Walter, *J. Catal.*, 98, 204 (1986).
- 241.- S. L. T. Andersson, *J. Catal.*, 98, 138 (1986).
- 242.- G. Busca, F. Cavani y Trifirò, *J. Catal.*, 106, 471 (1987).
- 243.- C.C. Chang y R. J. Kokes, *J. Catal.*, 38, 491 (1975).
- 244.- A.J. van Hengstum, J. Pranger, S. M. van Hengstum-Nijhuis, J. G. van Ommen y P. J. Gellins, *J. Catal.*, 101, 323 (1986).
- 245.- B. Jonson, R. Larsson, B. Robernstorf, S. L. T. Andersson y S. T. Lundin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82, 765 (1986).
- 246.- H. Miyata, T. Tukai, T. Ono, T. Ohno y F. Hatayama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 84, 2465 (1988).
- 247.- F. Hatayama, T. Ohno, T. Marouka y H. Miyata, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 45, N. 2, 265 (1991).
- 248.- B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo y N. Amadeo, *J. Catal.*, 201, 169 (2001).
- 249.- B. Irigoyen, A. Juan, S. Larrondo y N. Amadeo, *Surf. Sci.*, 523, 252 (2003).
- 250.- J. Haber, R. Tokarz y M. Witko, *Stud. in Surf. Sci. Catal.*, 82, 739 (1994).
- 251.- J.S. Yoo, *Appl. Catal. A*, 143, 29 (1996).
- 252.- F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque y J.M. Marinas, *Appl. Catal. A*, 325, 336 (2007).

-
- 253.- A. Aguilar Elguezabal y V. Cortés Corberán, *Catal. Today*, 32, 265 (1996).
- 254.- B. Grzybowska-Swierkosz, *Appl. Catal.*, A, 157, 263 (1997).
- 255.- F. Konietzki, H.W. Zanthoff y W.F. Maier, *J. Catal.*, 188, 154 (1999).
- 256.- F.K. Tomae, en "*Ullman's Encyclopedia of Industrial Catalysis*", (Eds. B. Elvers, S. Hawkins y G. Schulz), 5th Ed., Vol. 20, VCH Publishers Weinheim, 1992, p. 181.
- 257.- J. Haber, en "*Solid State Chemistry in Catalysis*" (Eds. R.K. Grasselli y J.F. Brazdil) ACS Symposia Series N.279, Washington D.C., 1985, p.3.
- 258.- M.S. Wainwright y N.R. Foster, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 19, 211 (1979).
- 259.- S.K. Bhattacharyya y I.B. Gulati, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1719 (1958).
- 260.- G.L. Simard, J.F. Steger, R.J. Arnott y L.A. Siegel, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1424 (1955).
- 261.- G.C. Bond y P. König, *J. Catal.*, 77, 309 (1982).
- 262.- J. Skrzypek, M. Grzesik, M. Galantowicz y J. Solinski, *Chem. Eng. Sci.*, 40, 611 (1985).
- 263.- R.Y. Saleh y I.E. Wachs, *Appl. Catal.*, 31, 87 (1987).
- 264.- G.C. Bond, *J. Catal.*, 116, 531 (1989).
- 265.- M.G. Nobbenhuis, A. Baiker, P. Barnickel y A. Wokaun, *Appl. Catal. A*, 85, 157 (1992).
- 266.- C.R. Dias, M.F. Portela y G.C. Bond, *J. Catal.*, 157, 353 (1995).
- 267.- C. Fumagalli, G. Golinelli, G. Mazzoni, M. Messori, G. Stefani y F. Trifirò, *Catal. Lett.*, 21, 19 (1993).
- 268.- C.R. Dias, M.F. Portela y G.C. Bond, *J. Catal.*, 157, 344 (1995).
- 269.- C.R. Dias, M.F. Portela y G.C. Bond, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 39, 169 (1997).
- 270.- C.R. Dias, M.F. Portela y G.C. Bond, *J. Catal.*, 162, 284 (1996).
- 271.- F.M. Bautista, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas y J.F. Sánchez-Royo, *Appl. Catal.*, 352, 251 (2009).
- 272.- T. Mongkhonsi, L. Kershenbaum, *Appl. Catal. A*, 170, 33 (1998).

-
- 273.- L. Cornaglia, E.A. Lombardo, J.A. Anderson y J.L. García Fierro, *Appl. Catal.A*, 100, 37 (1993).

