

Capítulo 3

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

3.1. CONSIDERACIONES PREVIAS.

De lo mostrado en los capítulos anteriores se podría concluir que uno de los mejores sistemas catalíticos para la deshidrogenación oxidativa de n-butano es aquel basado en óxidos mixtos de vanadio y magnesio con contenidos en peso de óxido de vanadio del 20 al 30%. En estos casos, se favorecería la formación de la fase orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, con una mayor concentración de especies aisladas V^{5+} (con coordinación tetraédrica) y con la menor proporción de centros Mg^{2+} , que son también responsables de las reacciones de combustión (Corma, 1993a, Corma 1993b, Corma 1994).

Un aspecto importante del catalizador para su posible uso industrial es la estabilidad térmica y mecánica del mismo. En este sentido, se sabe que los catalizadores V-Mg-O sufren una rápida sinterización con una drástica reducción del área superficial. La adición de óxidos metálicos estables (en especial sílice o alúmina) podría favorecer una mayor estabilidad del catalizador, lo que sería de gran interés para su desarrollo industrial, en especial si se decidiera emplear un reactor de lecho fluidizado (Soler y col., 1998a; 1998 b; 1999). Sin embargo, a veces, la incorporación del soporte puede tener consecuencias

negativas en la actividad y/o selectividad, por lo que se requiere de un estudio previo para optimizar las propiedades catalíticas del sistema.

Por otra parte, aunque el número de trabajos estudiando las propiedades físico-químicas y catalíticas del sistema V-Mg-O es relativamente alto, los que profundizan en el comportamiento de estos catalizadores V-Mg-O soportados sobre óxidos metálicos con diferentes características ácido-base, son escasos. Por tanto, se hace necesario realizar un estudio de caracterización de los materiales a emplear con el fin de poder correlacionar modificaciones de las propiedades catalíticas de los materiales con cambios en sus propiedades físico-químicas.

En una primera parte del estudio se ha intentado investigar las propiedades físico-químicas de catalizadores VMgO soportados sobre sílice o alúmina (α -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃) para posteriormente, estudiar el sistema ternario Mg-V-Me-O (Me= Mo, Sb, Ga, Bi), elementos que son generalmente empleados en catalizadores de oxidación selectiva.

Con el fin de tener referencias adecuadas para cada una de las técnicas de caracterización se han sintetizado tres vanadatos magnésicos puros: ortovanadato magnésico (orto-Mg₃V₂O₈), pirovanadato magnésico (piro-Mg₂V₂O₇) y metavanadato magnésico (meta-MgV₂O₆), así como tres catalizadores VMgO con relaciones Mg/V= 1, 4 ó 12.

A continuación se exponen los resultados obtenidos en la caracterización de estos catalizadores empleando diferentes técnicas físico-químicas.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.2.1. Catalizadores V-Mg-O soportados sobre Sílice

En la Tabla 3.1 se presentan las características físico-químicas de los catalizadores basados en óxidos mixtos V-Mg-O soportados sobre sílice. Con fines comparativos también se han preparado materiales VMgO (con diferentes relación Mg/V) sin soportar.

Tabla 3.1. Características de los Catalizadores V-Mg-O sin soporte y con soporte SiO₂.

Catalizador	Contenido SiO ₂ (% en peso)	Mg/V ¹	S _{BET} (m ² /g)	Fases cristalinas (DRX) ²
MV4-0	0	4	54	O >> P
MV4-15	15	4	62	O > P
MV4-30	30	4	73	P > O
MV4-50	50	4	90	P > O > M
MV4-70	70	4	123	M > P > O
MV1-30	30	1	45	P > M
MV8-30	30	8	78	O > P
MV12-30	30	12	102	O >> P

1) Relación atómica.

2) **O** = ortho-Mg₃V₂O₈; **P** = pyro-Mg₂V₂O₇; **M** = meta-MgV₂O₆.

La superficie específica de los catalizadores aumenta con el incremento del contenido de sílice. Sin embargo, parte de este incremento del área superficial se debe directamente a la presencia de sílice sin interaccionar con la fase activa y no a un posible incremento del área superficial de la fase activa.

3.2.1.1. Difracción de rayos X

La Figura 3.1 muestra los difractogramas de Rayos X de las fases puras V-Mg-O: ortho-Mg₃V₂O₈; piro-Mg₂V₂O₇ y meta MgV₂O₆. Estos difractogramas coinciden con los patrones

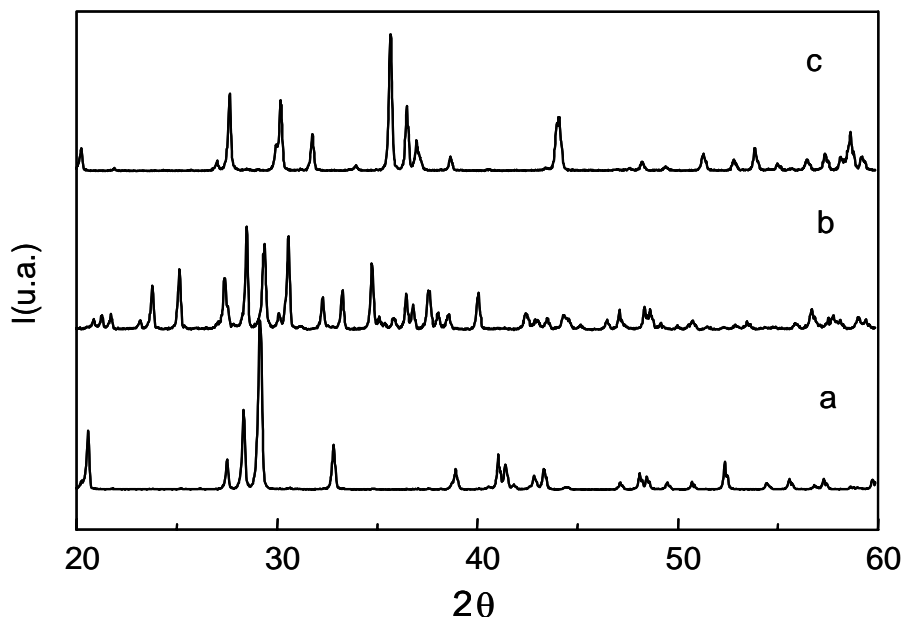


Figura 3.1. Difractogramas de rayos-X de fases puras de vanadatos magnésicos: a) meta-MgV₂O₆; b) piro-Mg₂V₂O₇; c) orto-Mg₃V₂O₈.

publicados anteriormente (JCPDS: 37-351; 31-816 y 30-802, respectivamente). Estos valores se han tomado como referencia en el estudio de estos catalizadores.

En la Figura 3.2 se exponen los difractogramas de Rayos de los catalizadores V-Mg-O con diferentes relaciones Mg/V. Se observa que la fase piro-Mg₂V₂O₇ es mayoritaria en el catalizador con una relación Mg/V= 1, mientras que la fase orto-Mg₃V₂O₈ y el MgO son mayoritarias en el catalizador con una relación Mg/V= 12. En el caso de la muestra con una relación Mg/V= 4, tendríamos una situación intermedia entre las otros dos muestras, aunque con una presencia mayor de la fase orto-Mg₃V₂O₈. Estos resultados concuerdan con los publicados anteriormente por diferentes autores (Chaar, 1987; Siew Hew Sam, 1990; Corma, 1993a; Corma, 1993b; Gao, 1994; Dejoz, 1999) donde se observa que la presencia de orto-Mg₃V₂O₈, piro-Mg₂V₂O₇ y/o MgO dependen de la relación Mg/V de los sólidos.

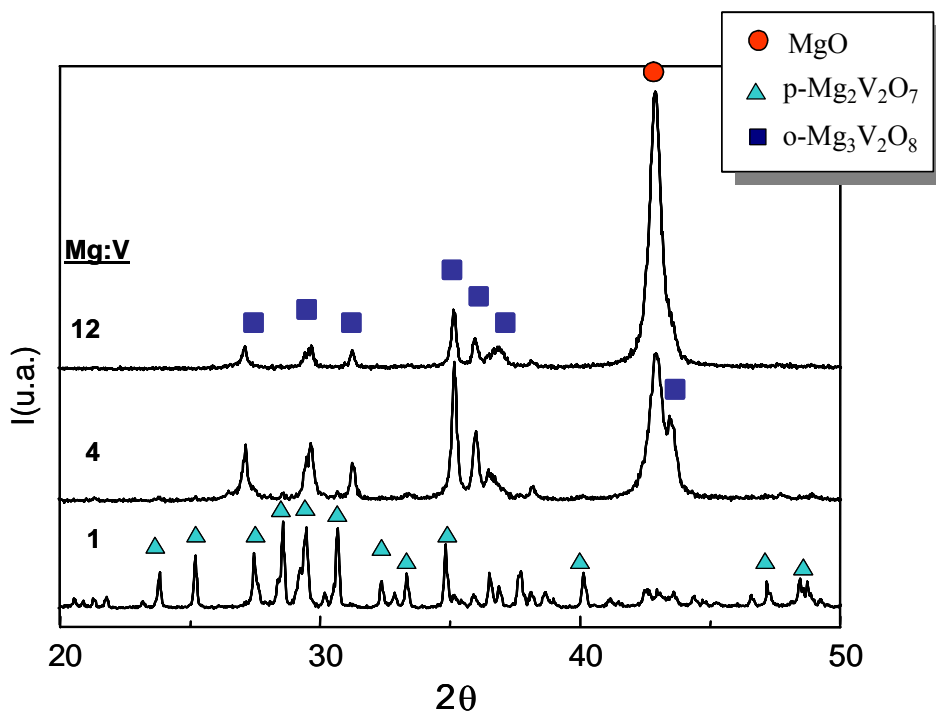


Figura 3.2. Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O con diferente relación Mg/V

En la Figura 3.3 se señalan los difractogramas de rayos-X de los catalizadores VMgO soportados sobre SiO_2 (con un 30 % en peso de soporte) y diferentes relaciones atómicas Mg/V. En el difractograma correspondiente al catalizador con relación Mg/V = 1, el más rico en vanadio, se aprecian los picos correspondientes a la fase cristalina piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Estos picos son también evidentes en la muestra con relación atómica Mg/V = 4), aunque en este caso, aparecen también los picos característicos de la fase orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, así como la presencia Mg_2SiO_4 y MgO. En este sentido, la presencia de cristales de Mg_2SiO_4 sugiere la existencia de una reacción de estado sólido, entre la sílice y el óxido de magnesio, durante la etapa de calcinación.

Para la muestra con una relación Mg/V= 8, los picos correspondientes a la fase piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ han desaparecido prácticamente y sólo se aprecian los correspondientes a orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, Mg_2SiO_4 y MgO. En este sentido, debemos señalar que en los difractogramas de

los catalizadores con relación Mg/V superior a 1 aparecen los picos correspondientes al MgO (apenas distinguible para el catalizador con relación Mg/V=1), haciéndose cada vez más significativo a medida que la relación Mg/V aumenta. Por otra parte, la fase orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ debería encontrarse muy dispersa en la muestra con relación Mg/V=12, ya que en el difractograma no se distinguen todos los picos característicos de esta fase.

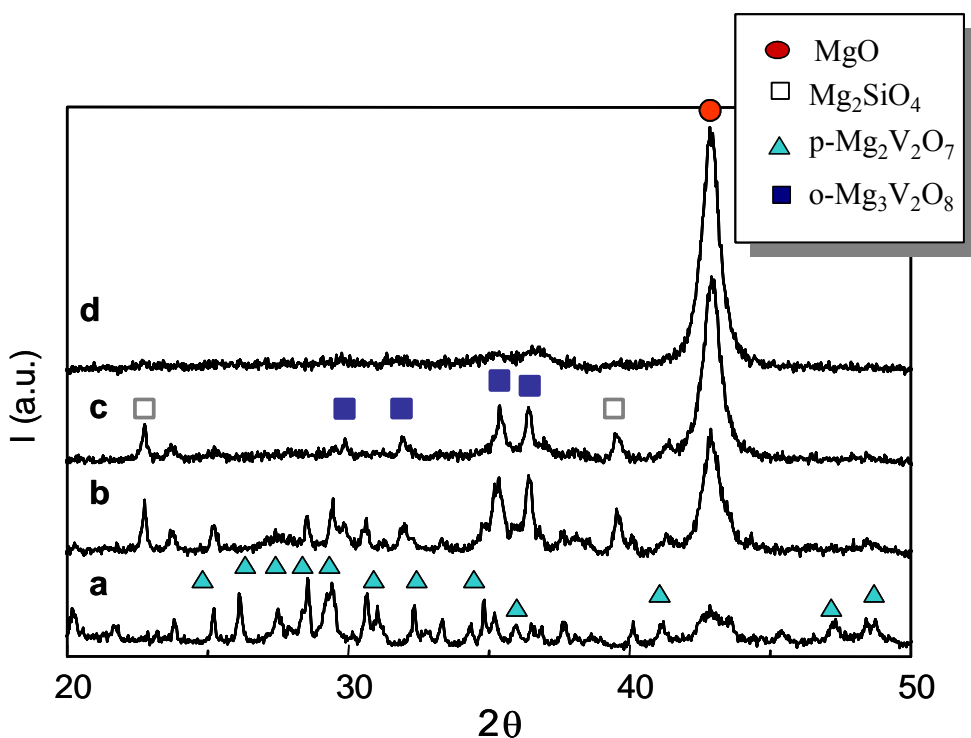


Figura 3.3. Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre sílice (30% en peso de SiO_2) y relación Mg/V= 1 (a); 4 (b); 8 (c); 12 (d).

En la Figura 3.4 se presentan los difractogramas de Rayos-X para la serie de catalizadores con una relación Mg/V = 4 y diferentes contenidos de SiO_2 . En el catalizador de referencia, sin sílice, es claro el predominio de las fases orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y MgO. En cambio, en el difractograma del catalizador con 30% de sílice se observa la presencia de la fase piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ con algo de la fase orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ además de Mg_2SiO_4 . Ésta es una clara

evidencia que la presencia de sílice induce un cambio en las estructuras de las fases cristalinas presentes en la fase activa V-Mg-O.

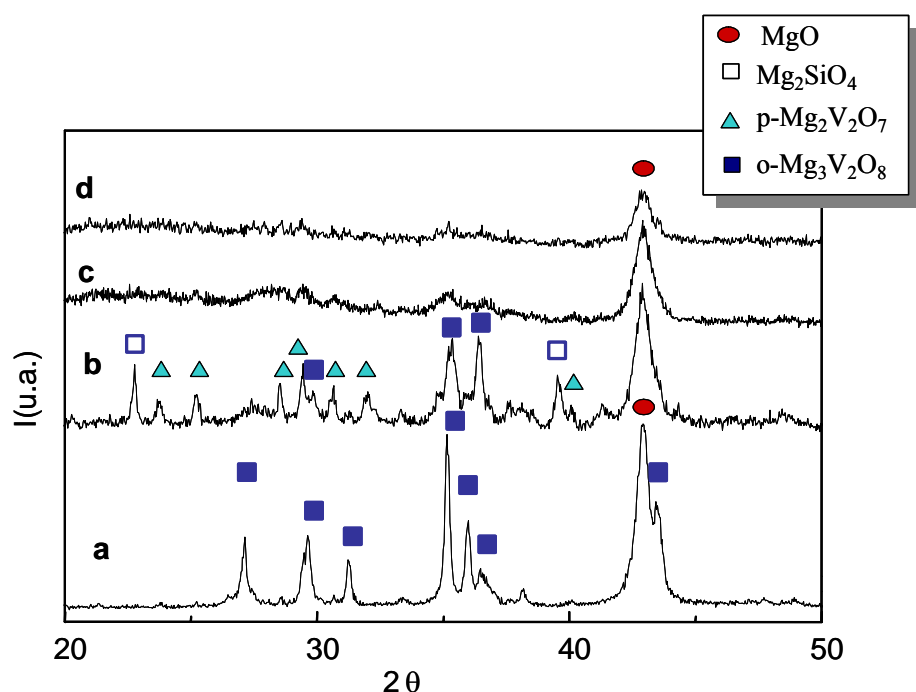


Figura 3.4. Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre sílice (relación Mg/V= 4) y un contenido de sílice de 0 (a); 30 (b); 50 (c); 70 (d).

Para contenidos en sílice mayores (50 y 70% en peso) ya las señales de los picos son muy poco intensas. Por tanto, puede concluirse que la cristalinidad de los vanadatos de magnesio también decrece con el contenido de SiO_2 especialmente para grandes contenidos de la misma. Esto se puede explicar también, en parte por la formación de fases amorfas o fases cristalinas con pequeños tamaños de cristales.

3.2.1.2. Espectroscopia FTIR

Los espectros infrarrojos en la región de bajas frecuencias de los catalizadores VMgO (soportados y sin soportar) y con relaciones Mg/V= 4 y 12 se muestran en la Figura 3.5. De acuerdo con resultados previos obtenidos para catalizadores VMgO (Chaar, 1987; Hanuza,

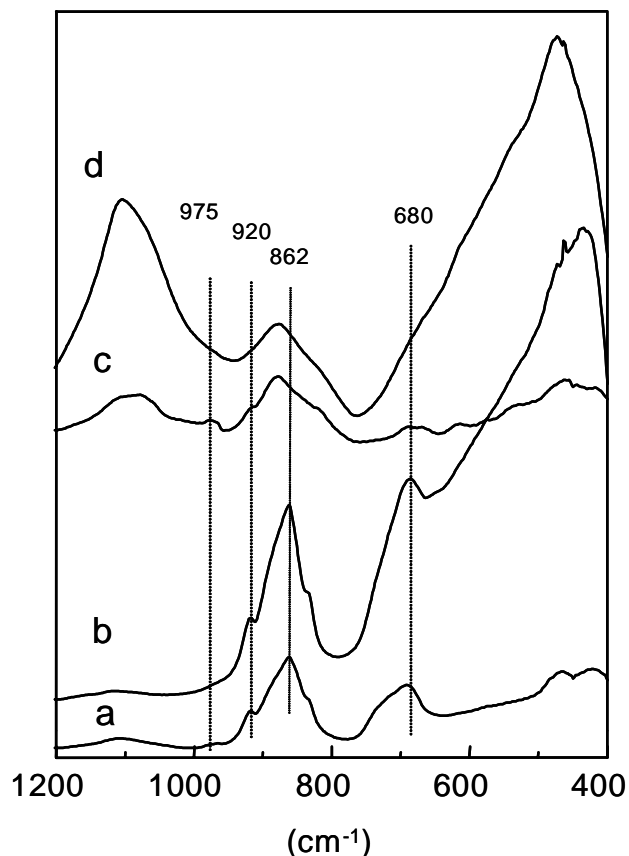


Figura 3.5. Espectros FTIR de catalizadores VMgO no soportados (a y b) o soportados sobre sílice (c y d). Relación Mg/V= 4 (a y c) ó 12 (b y d).

1985; Siew Hew Sam, 1990; Corma, 1993a; Corma, 1993b; Corma 1993c; Gao, 1994) en todos los casos se observa la presencia de bandas a 862, 830 y 680 cm^{-1} , que corresponden al orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, y de bandas a 975 y 920 cm^{-1} , que indican la presencia de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Sin embargo, en los catalizadores con relación Mg/V=12 las intensidades de las bandas relacionadas con la fase piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ prácticamente desaparecen sugiriendo que, en este caso, esta fase no está presente.

3.2.1.3. Espectroscopia Raman

Debido a la poca cristalinidad observada en algunos catalizadores, en especial aquellos con altos contenidos de sílice, se decidió estudiarlos empleando la Espectroscopía Raman. La

Figura 3.6 muestra los espectros Raman de los catalizadores con relación Mg/V= 4 y diferentes contenidos de SiO₂. Con fines comparativos, se ha incluido el espectro del catalizador V-Mg-O sin sílice.

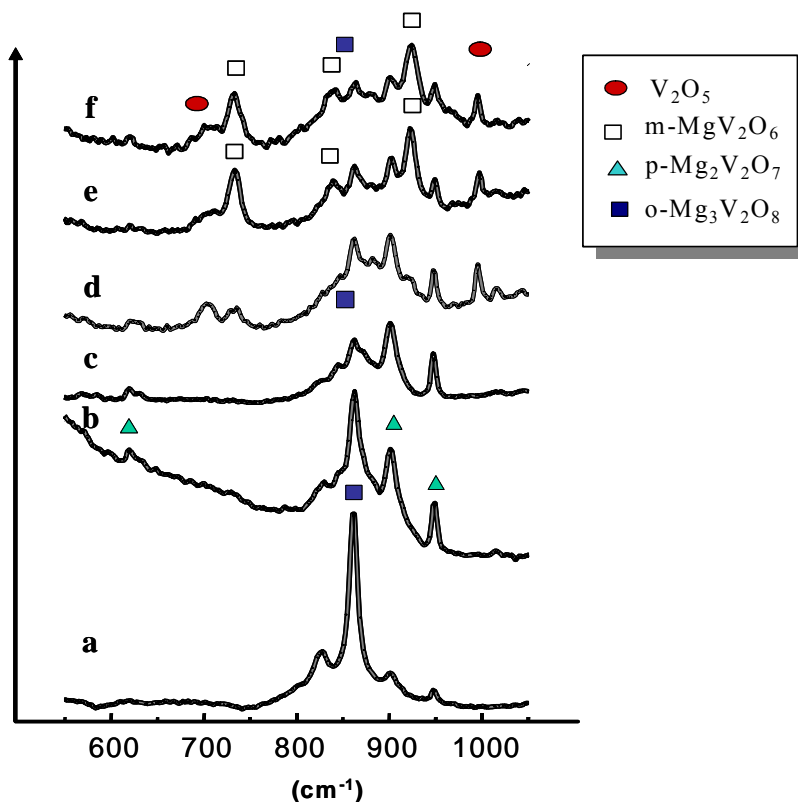


Figura 3.6. Espectros Raman de catalizadores V-Mg-O soportados sobre sílice (relación Mg/V= 4) y un contenido de sílice de o (a); 15 (b); 30 (c); 50 (d); 70 (e); 85% (f).

Estos espectros muestran la presencia de bandas características de la fase orto-Mg₃V₂O₈ (860 y 826 cm⁻¹) y piro-Mg₂V₂O₇ (947, 901, 872, 844, 630 y 620 cm⁻¹) (Hanuzza, 1985; Corma 1993c; Gao, 1994). Sin embargo, al analizar la evolución de la intensidad de las bandas se aprecia que la incorporación de SiO₂ favorece un incremento de la fase piro-Mg₂V₂O₇ en detrimento de la fase orto-Mg₃V₂O₈.

Por otra parte, en los catalizadores con contenidos de SiO₂ superiores al 50% se aprecia la presencia de nuevas bandas a 920, 835 y 731 cm⁻¹ (meta-MgV₂O₆) y 995 y 700 cm⁻¹

(V_2O_5). Por tanto, estos resultados sugieren que contenidos de sílice altos favorecen la formación de compuestos con menor relación Mg/V, incluso la formación de V_2O_5 , fases que no podían detectarse con el empleo de otras técnicas.

3.2.1.4. Reflectancia Difusa

En la Figura 3.7 se muestran los espectros de Reflectancia Difusa en la región UV-vis (RD-UV-vis) de las fases puras de vanadatos magnésicos. La aparición de una banda a

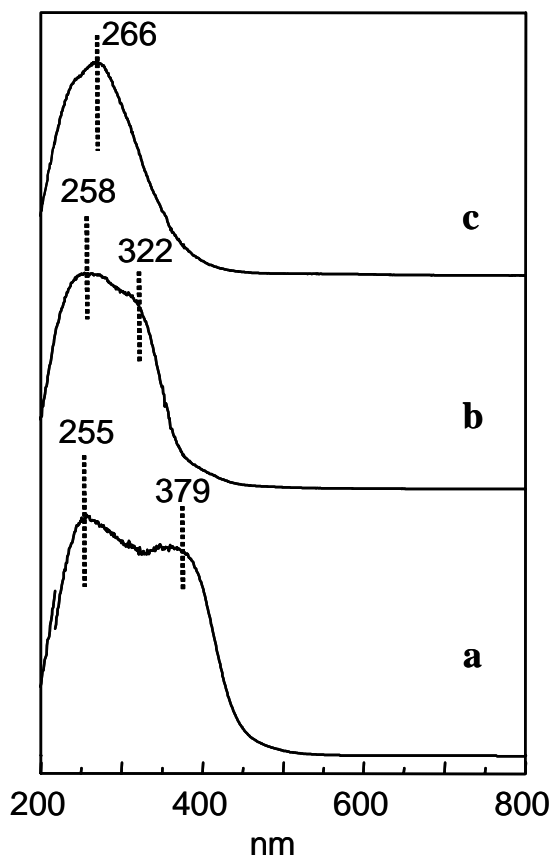


Figura 3.7. Espectro de Reflectancia difusa de fases puras de vanadatos magnésicos: a) meta- MgV_2O_6 ; b) piro- $Mg_2V_2O_7$; c) orto- $Mg_3V_2O_8$.

379 nm en la fase meta- MgV_2O_6 está relacionada con la presencia de octaedros VO_6 , característicos de esta fase. Por otra parte, el espectro de la fase orto- $Mg_3V_2O_8$ presenta una banda ancha a 266 nm, característica de tetraedros VO_4 aislados.

En el caso del espectro RD-UV-vis del piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ se observan dos bandas a 258 y 322 nm que corresponden a dos tetraedros VO_4 , el segundo con cierta distorsión lo que favorece la aparición de la banda a valores intermedios entre una especie con coordinación tetraédrica y una con coordinación octaédrica. Estos resultados están de acuerdo con las estructuras de estas fases cristalinas tal y como se describía en el apartado anterior.

En la Figura 3.8-A se muestran los espectros RD-UV-vis de materiales VMgO con diferentes relaciones Mg/V. En el caso del espectro del catalizador con una relación

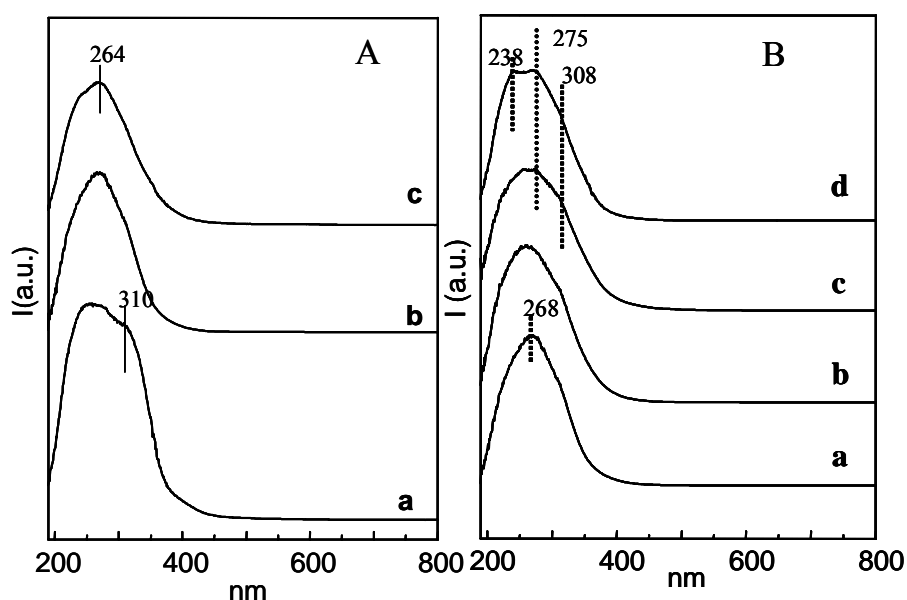


Figura 3.8. Espectros de Reflectancia difusa de catalizadores VMgO. **A:** VMgO con relaciones Mg/V de: 1 (a); 4 (b); 12 (c). **B:** VMgO soportados sobre sílice con relación Mg/V= 4 y contenidos de sílice de: a) 0; b) 30; c) 70; d) 85%.

Mg/V = 1, se observa una banda a 310 nm junto a otra banda a 264, indicando que tanto la fase piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ como la fase orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ están presentes. La intensidad de la banda a 310 (característica de la fase piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) aparece muy poco intensa en el espectro del catalizador con relación Mg/V= 4 (Fig. 3.8, espectro b) y desaparece en el espectro del catalizador con relación Mg/V=12 (Fig. 3.8, espectro c). Por tanto los materiales VMgO

sin sílice y/o con altas relaciones Mg/V presentan mayoritariamente especies vanadio con una coordinación tetraédrica o tetraédrica distorsionada.

En la Figura 3.8-B se muestran los espectros RD-UV-visible de materiales VMgO soportados sobre sílice y con una relación Mg/V= 4. A medida que aumenta el contenido de sílice, la banda centrada a 268-275 nm se hace más ancha, y para los catalizadores con contenidos de sílice superiores al 50% los espectros RD muestran una nueva banda a 308 nm. Es decir, la aparición de especies vanadio de coordinación mayor de cuatro se favorecen no solo empleando relaciones Mg/V bajas sino también al incorporar sílice al catalizador (especialmente para contenidos de sílice superiores al 40% en peso).

Por otra parte, la ausencia de bandas en el intervalo de 600-800 nm, sugiere la ausencia de especies de vanadio con estados de oxidación inferiores a +5.

Considerando las características de los óxidos, uno debería esperar una interacción pequeña entre vanadio y sílice y, sin embargo, una interacción grande entre vanadio y MgO. En efecto, se sabe que en catalizadores soportados sobre sílice se pueden formar cristales de pentóxido de Vanadio con contenidos de vanadio mayores al 1% en peso (López Nieto, 1998), mientras que es muy pequeña la presencia de especies de Vanadio con fuerte interacción con Sílice (Wang, 1998). Los resultados presentados en esta memoria sugieren que la presencia de SiO₂ modifica la naturaleza de los vanadatos magnésicos, como consecuencia de la posible reacción entre SiO₂ y MgO durante la etapa de calcinación (en efecto, los resultados de DRX muestran la formación de SiMgO₄) lo que significaría que tendríamos una cantidad efectiva de MgO menor. Es decir, existe una cierta competencia del vanadio y de la sílice por el MgO. Esto significa que en realidad estamos teniendo una relación Mg/V efectiva menor en los catalizadores con sílice.

Cuando se comparan los DRX de catalizadores con y sin sílice puede concluirse que a medida que aumenta el contenido de SiO_2 se disminuye la formación de orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, mientras que la presencia de mezclas de orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{MgO}$ (ver Fig. 3.2) aumenta con el incremento de la relación Mg/V , como se ha observado en el caso del catalizador con una relación $\text{Mg}/\text{V}= 12$. Por tanto, la relación Mg/V “real” requerida en catalizadores soportados en sílice se podría equilibrar aumentando la relación Mg/V con el fin de obtener, principalmente, la mezcla de fases orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{MgO}$.

3.2.1.5. TPR de Hidrógeno

La Figura 3.9 muestra los resultados de TPR- H_2 de catalizadores V/Mg (con una relación

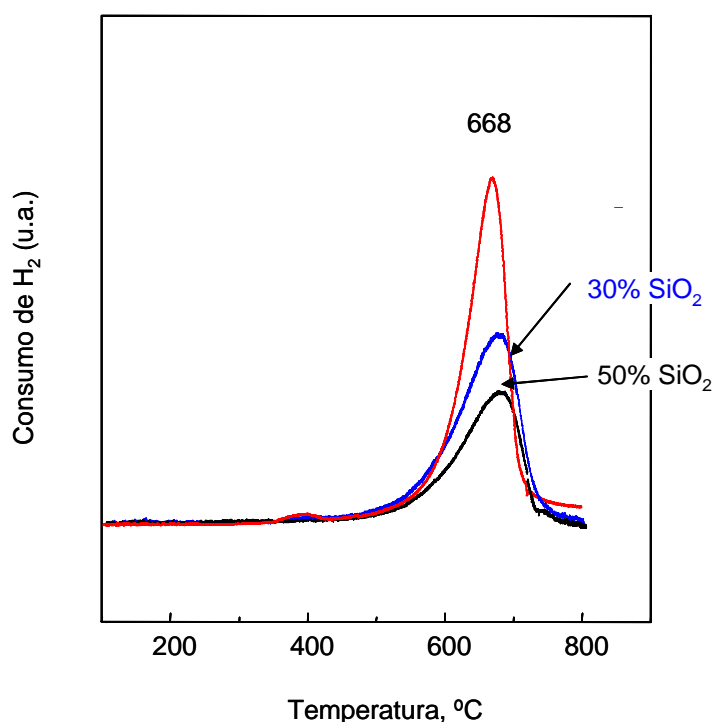


Figura 3.9. TPR- H_2 de catalizadores $\text{V}-\text{Mg}-\text{O}$ soportados sobre sílice (relación $\text{Mg}/\text{V}= 4$) con diferentes contenidos de soporte

$\text{Mg}/\text{V}= 12$) con diferentes contenidos de sílice. La intensidad de la banda es proporcional

al contenido de vanadio, indicando que el elemento reducible en las condiciones de experimentación es el vanadio.

Por otra parte, la posición del máximo en la reducción de vanadio no varía prácticamente con la composición del catalizador (668° C) lo que indicaría que no deberían existir grandes diferencias en la reducibilidad de los átomos de vanadio (y por tanto en la actividad intrínseca o actividad por átomo de vanadio) en estos catalizadores. Así pues, en apariencia, la diferencia de actividad catalítica de estos materiales se debería prácticamente al contenido de vanadio en el catalizador.

3.3 CATALIZADORES V-Mg-O SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA (γ - o α -ALÚMINA)

3.3.1. Caracterización de los catalizadores

Al igual que con los catalizadores VMgO soportados en sílices, en este caso también se determinó la superficie específica de los catalizadores. Además estos materiales se han caracterizado por con diferentes técnicas físico-químicas (S_{BET} , DRX, FTIR, RD-UV-vis, TPR- H_2), con el propósito de identificar las especies de vanadio presentes en cada caso. En la Tabla 3.2 se presentan algunas de las características de los catalizadores estudiados.

El área superficial de los catalizadores VMgO/ α - Al_2O_3 es superior a la observada en el soporte puro, mientras que en el caso de los catalizadores VMgO/ γ - Al_2O_3 se observa una tendencia opuesta (en este caso, el área superficial disminuye con el aumento de la relación Mg/V). Así, en el caso de los materiales VMgO/ α - Al_2O_3 existirá una interacción entre el

MgO y el soporte muy baja. Sin embargo, en el caso de los catalizadores VMgO/ γ -Al₂O₃, uno debería esperar una interacción similar a la observada en los catalizadores VMgO/SiO₂ entre soporte y MgO, pero también del vanadio con la alúmina.

Tabla 3.2.- Características de los Catalizadores Empleados, V-Mg-O con soporte sobre α -Al₂O₃ o γ -Al₂O₃.

Muestra	Mg/V	Soporte (% en peso)	S _{BET} (m ² /g) ^a	Fases cristalinas (DRX) ^b	TPR (máximos) ^c	UV- Visible ^d
A-30	4	α -Al ₂ O ₃ (30%)	43	α , M, O >> P	623	(V ⁵⁺ O ₄)
A-31	12	α -Al ₂ O ₃ (30%)	39	Mg > α >> O	636v (610)	(V ⁵⁺ O ₄)
A-50	4	α -Al ₂ O ₃ (50%)	34	α > Mg > O >> P	658	(V ⁵⁺ O ₄)
G-30	4	γ -Al ₂ O ₃ (30%)	112	Mg, O > P	618 (390)	(V ⁵⁺ O ₄)
G-31	12	γ -Al ₂ O ₃ (30%)	87	Mg >> O	618	(V ⁵⁺ O ₄)
G-50	4	γ -Al ₂ O ₃ (50%)	142	Mg, O > P	601, (398-531)	(V ⁵⁺ O ₄)

^{a)} α -Al₂O₃ (S_{BET}= 4 m²g⁻¹); γ -Al₂O₃ (S_{BET}= 145 m²g⁻¹);

^{b)} O= ortovanadato magnésico; P= pirovanadato magnésico; Mg= MgO; α = α -Al₂O₃;

^{c)} Temperatura de los máximos observados durante los TPR-de H₂;

^{d)} (V⁵⁺O₄) = Tetraedros VO₄ aislados con el vanadio en estado de oxidación 5+.

3.3.1.1. Difracción de Rayos X

En la Figura 3.10 se muestra los resultados de la DRX de los catalizadores V-Mg-O soportados sobre α -Al₂O₃. Se puede apreciar en todos los casos la presencia de cristales de MgO, aunque de forma mayoritaria en el catalizador A-31 (con una relación Mg/V igual a 12 y un 30% de soporte). De igual manera, se observa la presencia de α -Al₂O₃, destacándose los picos a $2\theta = 25^\circ, 35^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 53^\circ$ y 58° . Por último, se aprecia la aparición de picos correspondientes a los vanadatos magnésicos, en especial orto-Mg₃V₂O₈, observándose también la presencia minoritaria de cristales de piro-Mg₂V₂O₇.

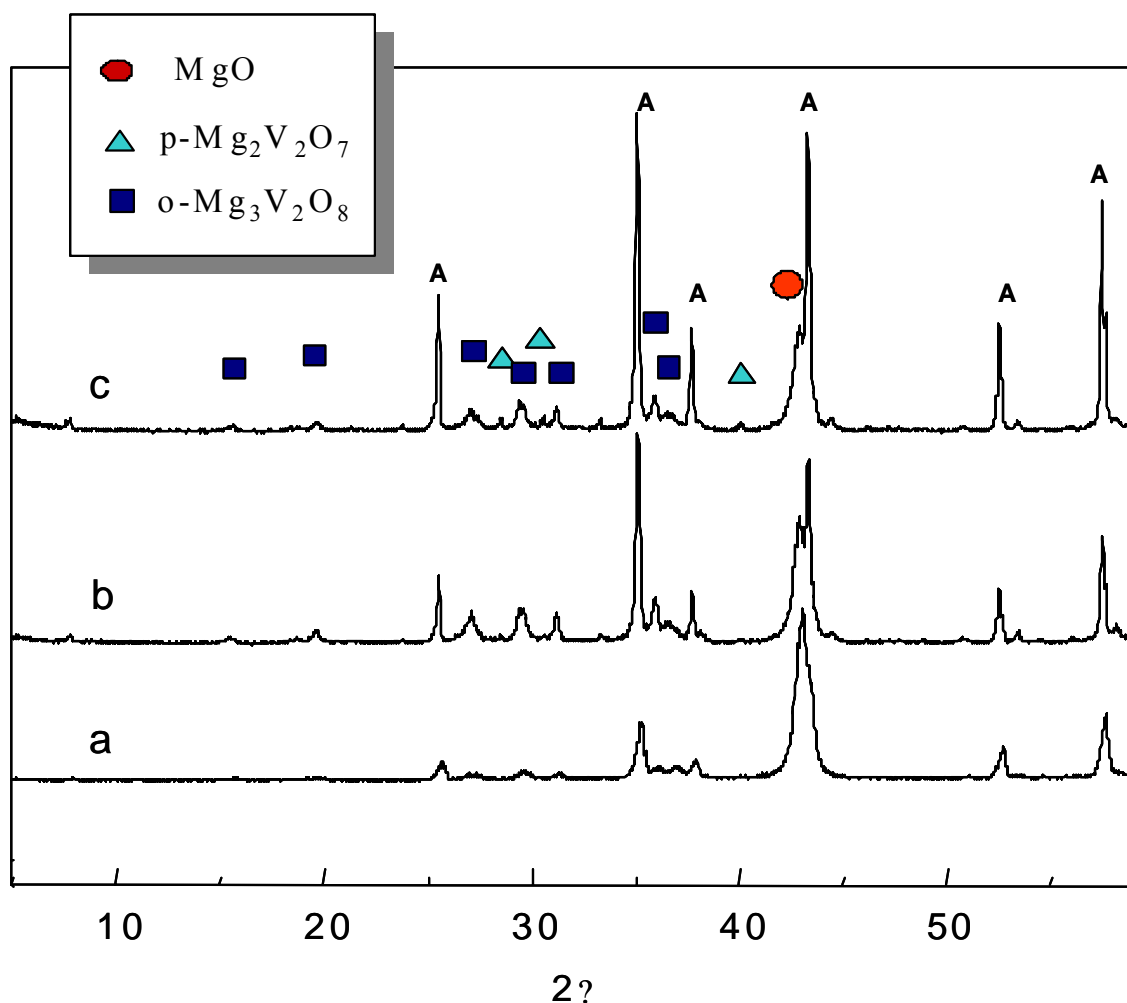


Figura 3.10. Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre α -alúmina: a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 5% en peso de soporte. Símbolos: **A**= α -alúmina

Por tanto, un aumento de la relación Mg/V del catalizador favorece la desaparición de la fase piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Por otra parte, y para una relación Mg/V similar, un contenido del soporte menor favorecerá un aumento de la presencia de orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (debido posiblemente al cambio de contenido de fase activa). Sin embargo, en el catalizador con 50% α - Al_2O_3 , se aprecia un descenso de la intensidad de los picos de orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y un aumento de la intensidad de los picos de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Por tanto, la presencia de α - Al_2O_3 favorece la formación de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

En la Figura 3.11 se presentan los resultados DRX de catalizadores V-Mg-O soportados sobre γ - Al_2O_3 . En todos los casos se observa la presencia de cristales de MgO, mayoritario en el catalizador G-31 (con relación Mg/V igual a 12 y un 30% de soporte). También se observa un pico ancho a $2\theta = 46$ que corresponde a γ - Al_2O_3 . Además se observa la presencia de vanadatos magnésicos, en especial orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

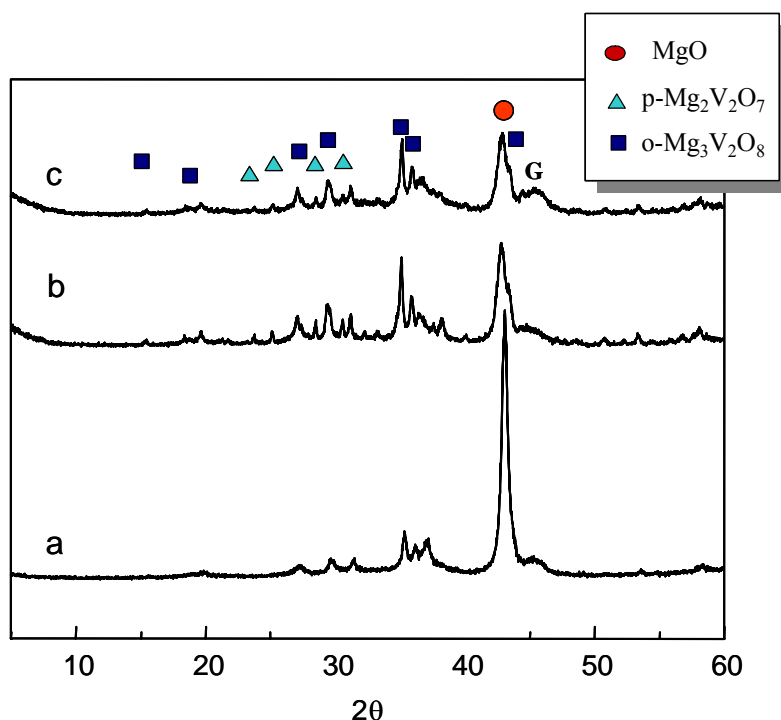


Figura 3.11. Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre γ - Al_2O_3 : a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 50% en peso de soporte. Símbolos: **G**= γ - Al_2O_3 .

Por otra parte, la influencia del contenido de soporte sobre la naturaleza de las fases cristalina es similar a la observada en los catalizadores soportados sobre α - Al_2O_3 . Así, la incorporación de γ - Al_2O_3 favorece la aparición de la fase piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Sin embargo, en el caso de los catalizadores soportados pero con una relación Mg/V mayor (catalizador G-31), se desfavorece la formación de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, debido a la menor concentración de vanadio.

3.3.1.2.- Espectroscopia FTIR

Los espectros infrarrojos en la región de baja frecuencia de los catalizadores V-Mg-O soportados sobre α -Al₂O₃ y sobre γ -Al₂O₃ se muestran en la Figura 3.12.

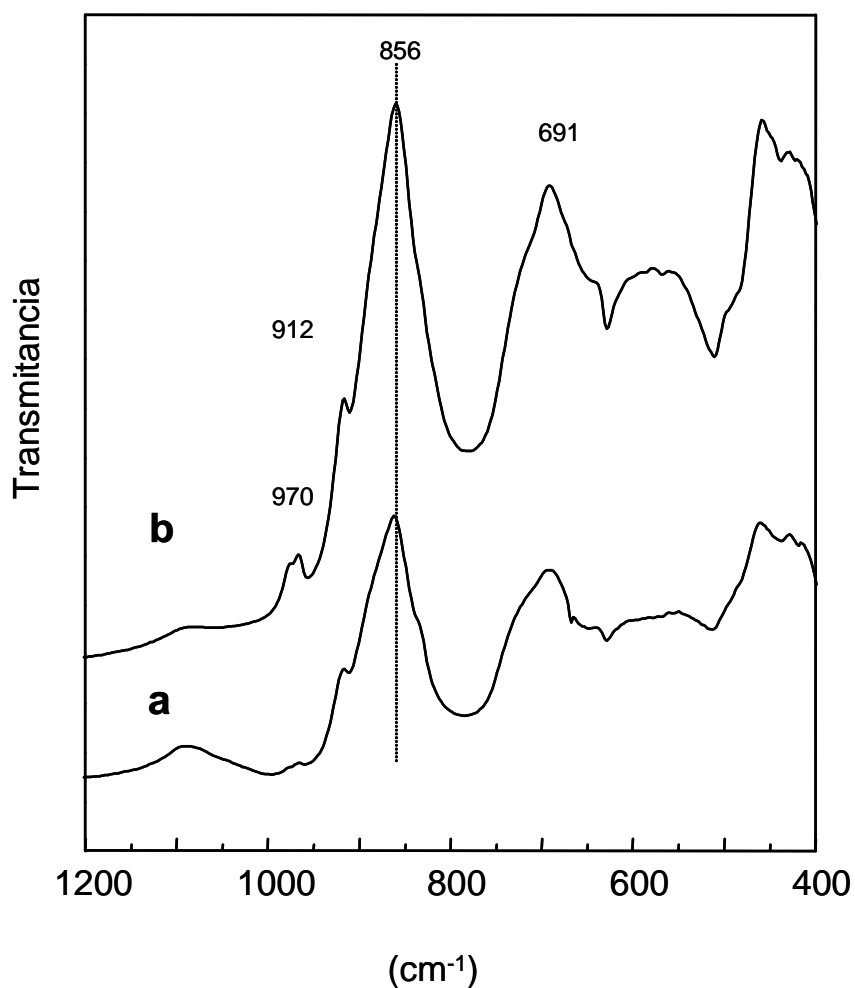


Figura 3.12. Espectros FTIR de catalizadores VMgO soportados sobre α -Al₂O₃. Contenido del soporte del 30% (a) ó 50% (b).

En todos los casos se observa la presencia de bandas a 856, 830 y 691 cm⁻¹, que corresponden a la fase orto-Mg₃V₂O₈, y de bandas a 970 y 912 cm⁻¹, que indican la presencia de piro-Mg₂V₂O₇. Sin embargo, la diferencia de intensidades de las bandas

asociadas a cada fase cristalina indica que la fase mayoritaria sería la fase orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, confirmando los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X de estos catalizadores.

3.3.1.3. Reflectancia Difusa

En la Figura 3.13 se muestran los espectros de Reflectancia Difusa en la región UV-vis (RD-UV-vis) de los catalizadores soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 3. 13-A) y sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 3. 13-B).

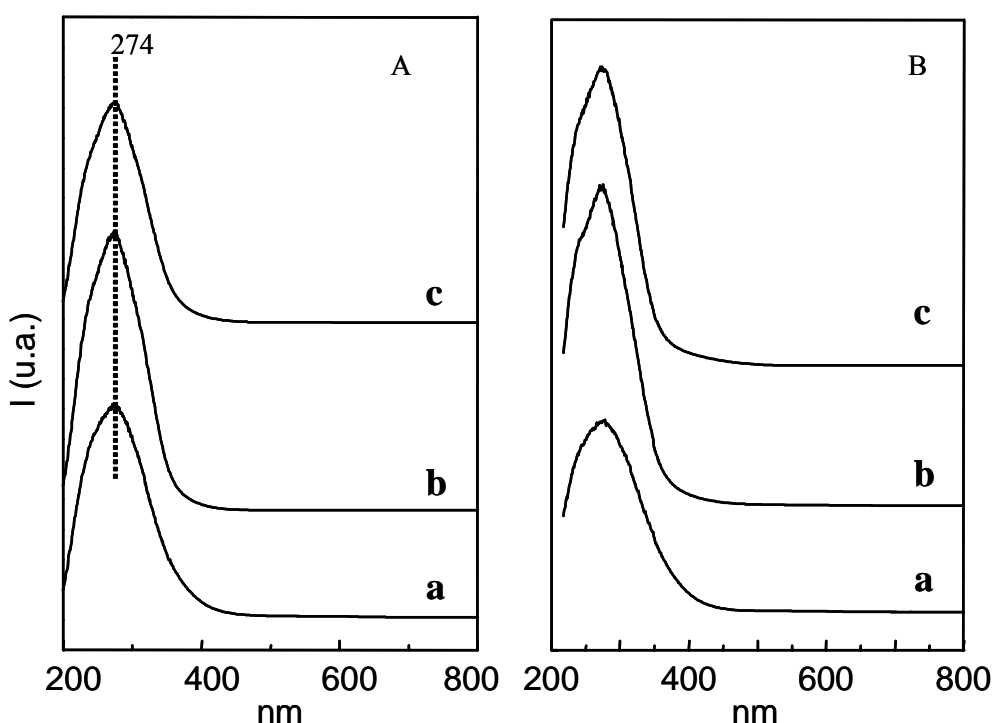


Figura 3.13. Espectros de Reflectancia difusa de catalizadores V-Mg-O soportados sobre α -alúmina (A) o γ -alúmina (B). **A:** a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 5% en peso de soporte. **B:** a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 5% en peso de soporte

La presencia de una banda centrada a 274 nm sugiere la presencia mayoritaria de orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Sin embargo, la anchura de la banda aumenta con el aumento del contenido de alúmina o con el descenso en la relación Mg/V del catalizador. En ambos casos, ese

aumento estaría indicando un incremento en el grado de coordinación del vanadio y/o un incremento en la distorsión de los centros VO_4 . De acuerdo con las otras técnicas, se podría concluir que la formación de la fase piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es minoritaria. Por otra parte, la ausencia de bandas en el intervalo de 600-800 nm, sugiere la ausencia de especies de vanadio con estados de oxidación inferiores a +5.

3.3.1.4. TPR de Hidrógeno

La Figura 3.14 muestra los resultados de TPR- H_2 de catalizadores soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (catalizadores A-30 y A-31), caracterizado por la presencia de un máximo de

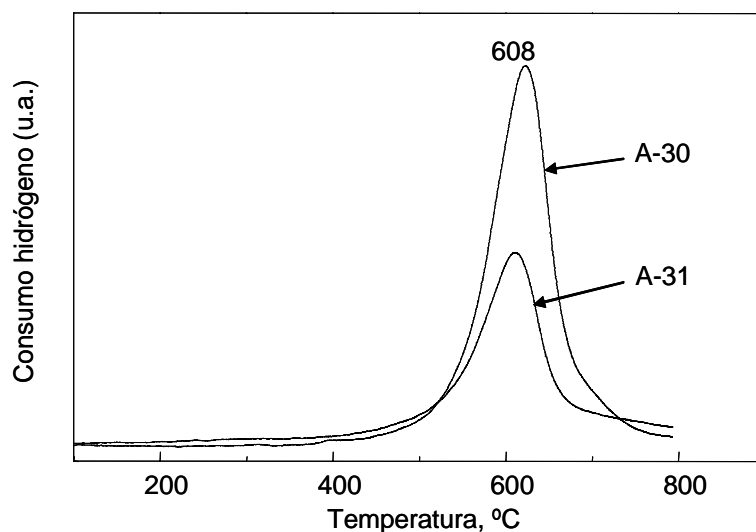


Figura 3.14. TPR- H_2 de catalizadores V-Mg-O soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30% en peso de soporte): A-30 (relación Mg/V= 4) y A-31 (relación Mg/V= 12).

reducción a 608 ó 625° C, respectivamente. Los resultados de TPR- H_2 del resto de catalizadores soportados sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ son similares, y los máximos obtenidos para cada catalizador se resumen en la Tabla 3.2. De acuerdo con estos resultados, no se observan diferencias importantes en la reducibilidad del vanadio, mientras que el consumo de

hidrógeno asociado a los picos observados en el TPR-H₂ parece proporcional al contenido de vanadio de las muestras.

En la Figura 3.15 se muestran los resultados de TPR-H₂ de los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃. Aunque el máximo de reducción aparece más o menos a la mismas temperatura que en los catalizadores soportados sobre α -Al₂O₃ (aproximadamente entre

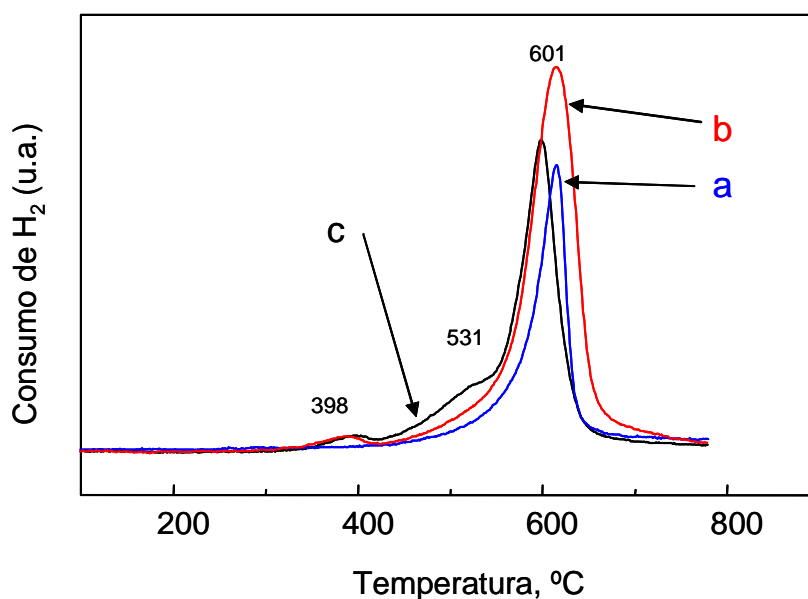


Figura 3.15. TPR-H₂ de catalizadores V-Mg-O soportados sobre γ -alúmina: a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 50% en peso de soporte.

600-620° C) se observa la presencia de uno o dos hombros a 390° C y 531° C en los catalizadores con relaciones Mg/V=4

El primer hombro puede deberse a especies de vanadio interaccionando con la alúmina. En efecto, se sabe que los catalizadores VO_x/Al₂O₃ presentan una reducibilidad a temperaturas cercanas a 400° C, los cuales a su vez presentan una actividad catalítica alta (Blasco, 1998a). Por otra parte, la procedencia del hombro que aparece a 531° C en la muestra G-50 (con un 50% de γ -Al₂O₃) no está clara. Sin embargo, podría deberse a la formación de

algunas especies con enlaces Al-O-V⁵⁺-O-Mg, en las que la reducibilidad del vanadio sería intermedia entre las especies Al-O-V⁵⁺-O-Al y las especies Mg-O-V⁵⁺-O-Mg.

3.4. CATALIZADORES V-Me-Mg-O EN LA DHOX DEL n-BUTANO.

La adición de pequeñas cantidades de un óxido metálico puede modificar las propiedades ácido-base o redox de los sistemas catalíticos modificando sus propiedades catalíticas. En este sentido, se ha estudiado el efecto en las propiedades catalíticas de la incorporación de óxidos de Galio, Antimonio, Bismuto y Molibdeno sobre los sistemas más efectivos. En la Tabla 3.3 se muestran las características de los catalizadores VMgO promovidos.

3.4.1. Caracterización de los catalizadores ternarios

3.4.1.1. Difracción de Rayos X

En la Figura 3.16 se muestran los resultados de DRX de los catalizadores promovidos con Sb. En general se observa la presencia de picos a $2\theta = 27,3^\circ$, $35,0^\circ$ y $53,5^\circ$ (con intensidades relativas 100, 57, 45, respectivamente) que pueden asignarse a la fase VSbO₄ (JCPDS: 35-1485) (Zanthoff, 2000). Además de éste, se observa la presencia de cristales de MgO.

En los catalizadores preparados con metavanadato amónico (precursor V⁵⁺) se observa, además, la formación de vanadatos magnésicos (en especial orto- y piro-vanadato magnésico), aunque las líneas de difracción más características presentan intensidades muy bajas. La presencia mayoritaria de la fase VSbO₄, en especial cuando se emplea el precursor V⁴⁺ (oxalato de vanadilo), sugiere una gran afinidad del óxido de antimonio por el óxido de vanadio.

Tabla 3.3. Características de los Catalizadores V-Mg-O Promovidos con óxidos metálicos.

Muestra	Promotor	Relación atómica	Precursor de V	S _{BET} (m ² /g)	Fases cristalinas (DRX) ¹	TPR (máximos) ²	UV-Visible ³
VMgO-2	-	Mg:V=4		54	O >> P / MgO	668	(V ⁵⁺ O ₄)
MGVSB1	Sb	Mg:V:Sb = 4:1:1	V ⁵⁺	22	VSbO, MgO	616, 581	(V ⁵⁺ O ₄), V ⁴⁺
MGVSB2	Sb	Mg:V:Sb = 4:2:2	V ⁵⁺	12	VSbO, MgO >> O > P	684, 571	(V ⁵⁺ O ₄), V ⁴⁺
MGVSB3	Sb	Mg:V:Sb = 4:1:1	V ⁴⁺	17	VSbO, MgO	595, 363-71	(V ⁵⁺ O ₄), V ⁴⁺
MGVGA1	Ga	Mg:V:Ga = 4:1:1	V ⁵⁺	4	MgO > O > MgGa ₂ O ₄ > P	516	(V ⁵⁺ O ₄)
MGVGA2	Ga	Mg:V:Ga = 4:2:2	V ⁵⁺	28	MgGa ₂ O ₄ > O > MgO, P	517	(V ⁵⁺ O ₄)
MGVGA3	Ga	Mg:V:Ga = 4:1:1	V ⁴⁺	79	MgO > O > MgGa ₂ O ₄ >> P	522	(V ⁵⁺ O ₄)
MGVGA4	Ga	Mg:V:Ga = 4:2:2	V ⁴⁺	51	O > MgGa ₂ O ₄ > MgO, P	504	(V ⁵⁺ O ₄)
MGVBI	Bi	Mg:V:Bi = 4:1:1	V ⁴⁺	39		505, 364	(V ⁵⁺ O ₄)
MGVMO	Mo	Mg:V:Mo = 4:1:1	V ⁴⁺	47	MgMoO ₄ > O > MgO	766	(V ⁵⁺ O ₄) (M ⁶⁺ O ₄)

a) O= ortovanadato magnésico; P= pirovanadato magnésico; VSb= VSbO₄; BiV= BiVO₄; b) Temperatura de los máximos de reducción observados durante los TPR-de H₂; c) (V⁵⁺O₄) = Tetrahedros aislados de vanadio con estado de oxidación 5+, V⁴⁺= especies de vanadio con estado de oxidación +4; (M⁶⁺O₄)= Tetrahedros aislados de molibdeno con estado de oxidación 6+.

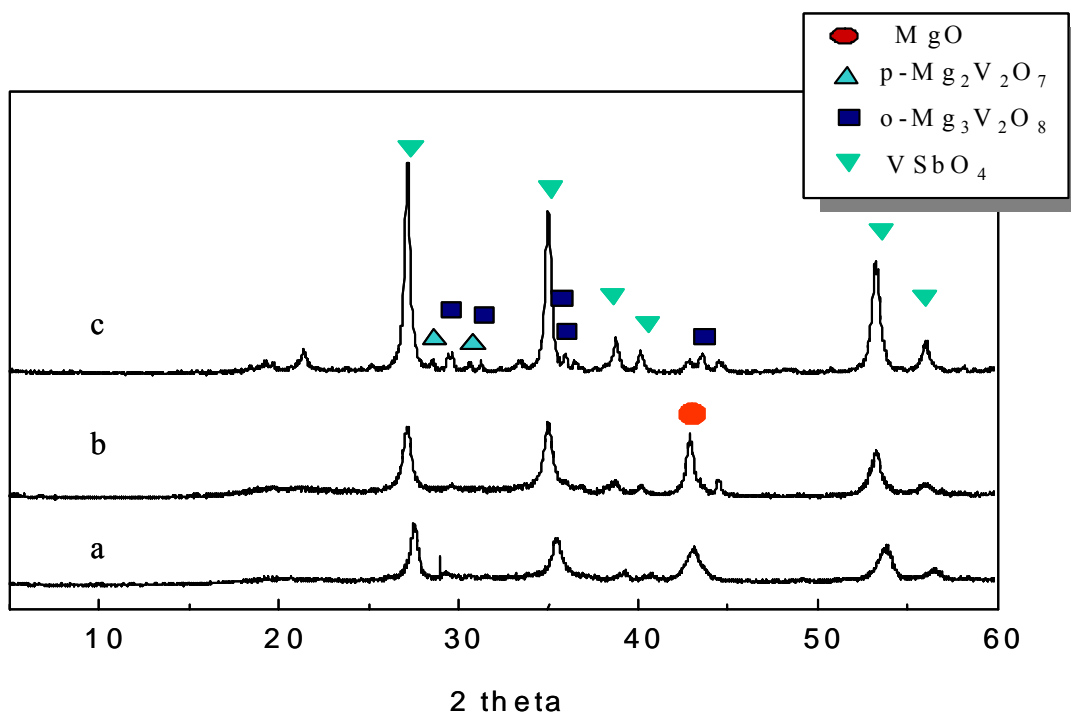


Figura 3.16. Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O promovidos con antimonio: a) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V⁴⁺); b) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V⁵⁺) ; c) Mg/V/Sb= 4/2/2 (V⁵⁺).

Se ha de señalar que, en el compuesto formado, el Sb presenta un estado de oxidación de +5. Por otra parte, no se puede descartar la presencia de Sb_2O_4 (JCPDS: 11 694), que se caracteriza por la presencia de un pico a $2\theta = 29^\circ$.

En la Figura 3.17 se muestran los resultados de DRX de los catalizadores promovidos con Ga. En todos los casos se observa la presencia de cristales de MgO, orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, además de la fase MgGa_2O_4 (la cual es más pronunciada para los catalizadores con relación atómica Mg/V/Ga= 4/2/2 y preparados empleando V^{4+} como precursor de vanadio).

En la Figura 3.18 se muestran los resultados de DRX de los catalizadores promovidos con Bi y Mo. En el caso del catalizador con Bi (muestra MGVBI) se observa la formación de

BiVO_4 (JCPDS: 14-688) además de MgO , y orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Sin embargo, no se puede destacar la presencia de Bi_2O_3 -bismita (JCPDS: 14-699).

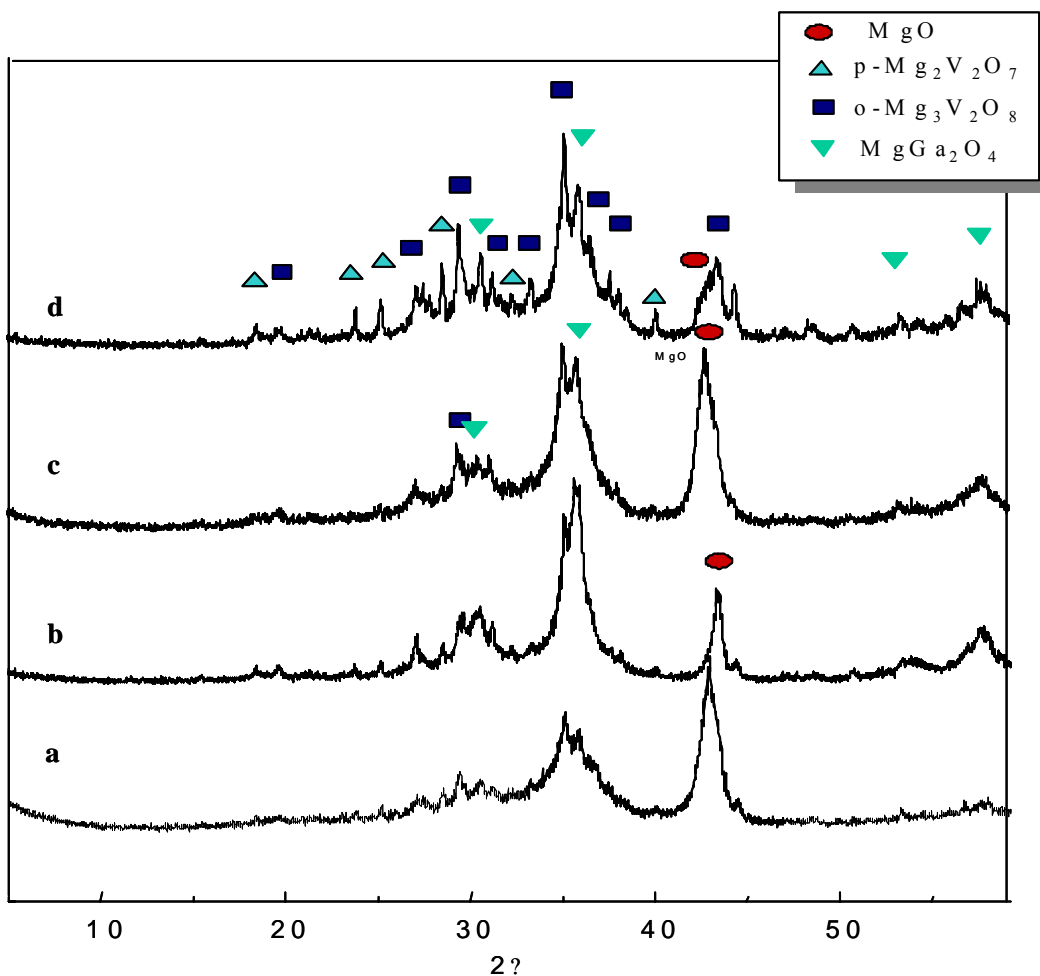


Figura 3.17. Difractogramas de rayos x de catalizadores V-Mg-O promovidos con galio: a) $\text{Mg/V/Ga} = 4/1/1$ (V5+); b) $\text{Mg/V/Ga} = 4/2/2$ (V5+); c) $\text{Mg/V/Ga} = 4/1/1$ (V4+); d) $\text{Mg/V/Ga} = 4/2/2$ (V4+).

En el caso del catalizador con Mo (muestra MGVMO), se observa la presencia de MgMoO_4 (JCPDS: 21-961), además de MgO y las fases piro- y orto-vanadato magnésico, aunque todas ellas son minoritarias.

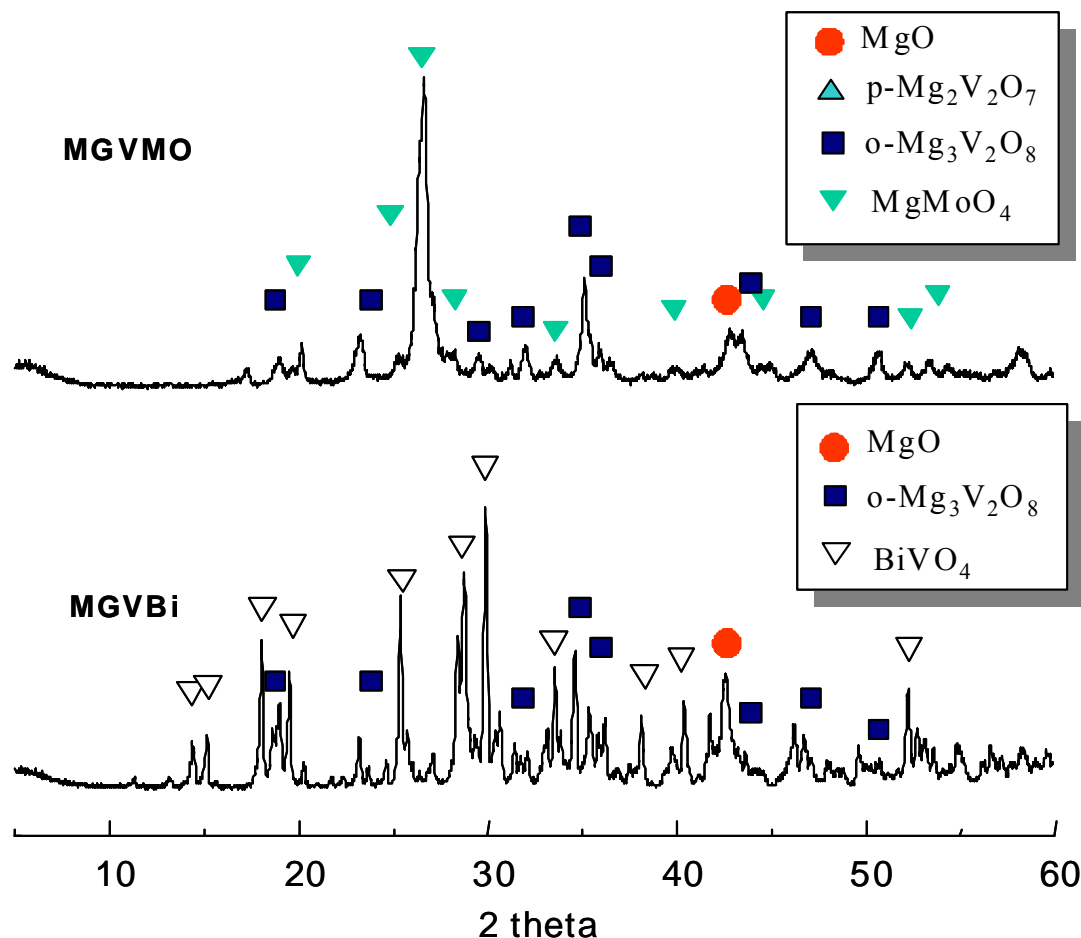


Figura 3.18. Difractogramas de rayos x de catalizadores V-Mg-O promovidos con molibdeno (VMgMo) o bismuto (VMgBi). Símbolos: MM= MgMoO₄; ● MgO; ○= Mg₃V₂O₈; P= Mg₂V₂O₇.

3.4.1.2. Espectroscopía Infrarroja

En la Figura 3.19 se muestran los espectros FTIR de los catalizadores con Sb ó Ga, con diferentes composiciones.

En todos los casos se observa la presencia de bandas a 860, 917 y 975 cm⁻¹ (características de las dos fases de vanadatos magnésicas: orto-Mg₃V₂O₈ y piro-Mg₂V₂O₇). Debemos destacar la presencia de una banda a 820 cm⁻¹, junto a otras bandas en la zona de 500-600 cm⁻¹ en el caso de los materiales con Sb, cuyas intensidades aumenta con el contenido de antimonio.

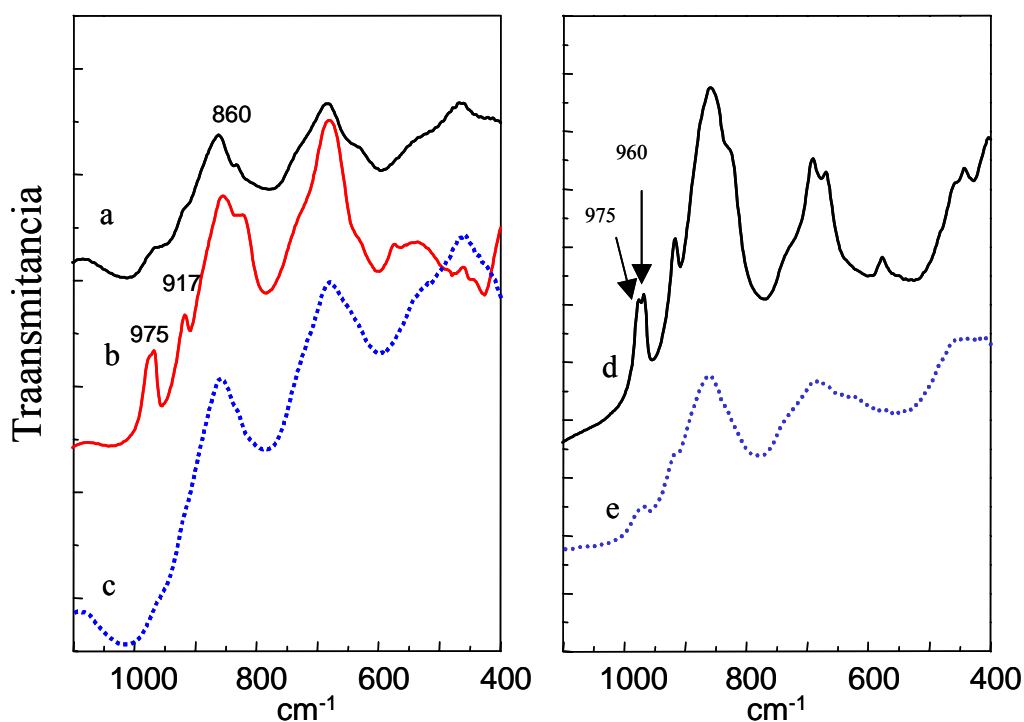


Figura 3.19. Espectros FTIR de catalizadores VMgO promovidos on Ga ó Sb: a) MgVSb1; b) MgVSb2; c) MgVSb3; d) MgVGa1; e) MgVGa3.

Las bandas en la zona de $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ son características de compuestos de antimonio (Zanthoff, 2000), mientras que la banda a 820 cm^{-1} podría deberse a V^{5+} en materiales amorfos de VSbO_4 (Centi, 1996). En el caso de los catalizadores con galio se observa una nueva banda 960 cm^{-1} en el catalizador MgVGA1 que correspondería con la presencia de MgGa_2O_4 (Aramendia, 1999).

En la Figura 3.20 se muestran los espectros IR de las muestras con Mo ó Bi. Con fines comparativos, se muestran los resultados obtenidos con un catalizador VMgOde relación $\text{Mg}/\text{V}=4$.

El espectro del catalizador MGVMO presenta bandas a 968, 952, 889, 856, 832, 731, 456 y 426 cm^{-1} y la aparición de hombros a 916 y 703 cm^{-1} . Estos resultados sugieren la

presencia de MgMoO_4 (bandas a 952 y 889 cm^{-1}), además de orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

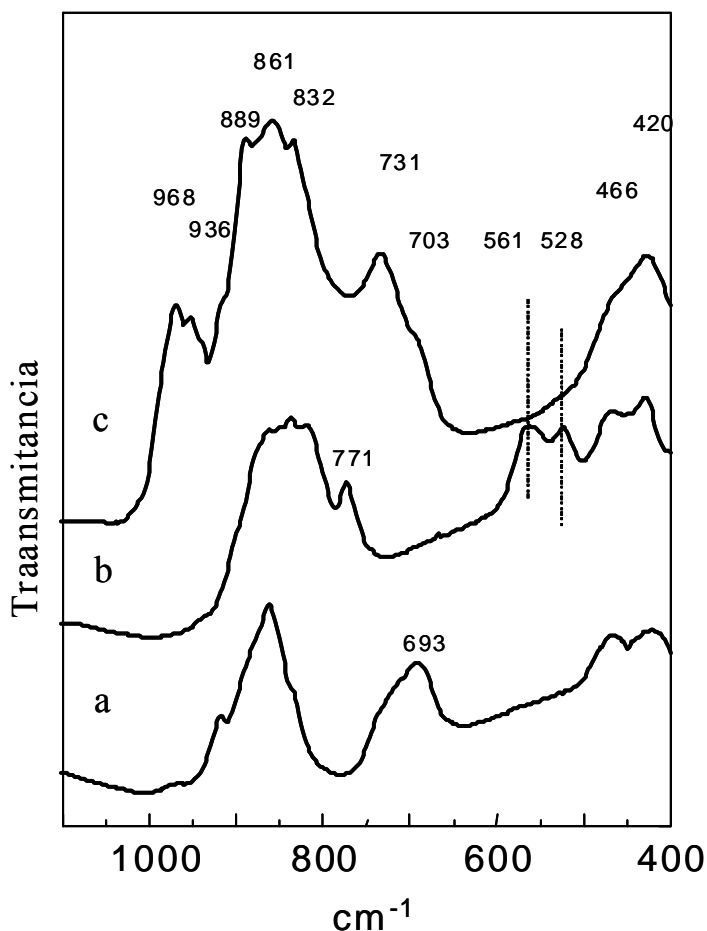


Figura 3.20. Espectros FTIR de catalizadores VMgO promovidos on Bi o Mo: a) VMgO con una relación Mg/V= 4b) MgVBi; b) MgVMo

Una explicación alternativa sería la formación de compuestos V-Mo-Mg-O por sustitución parcial de V por Mo, lo que conduciría a la presencia de cristales con estructura tipo MgMoO_4 (identificados por DRX) con enlaces V-O-Mg-O-Mo. Esto también se ha observado en el sistema V-Mo-Bi-O (Ueda, 1986b). Sin embargo, de nuestros resultados no se puede concluir cual de esta dos posibilidades pueden darse en este catalizador.

Por otra parte, el espectro del catalizador MGVBI presenta bandas a 936, 916, 861, 836, 820, 771, 651, 528, 456 y 426 cm^{-1} . Estos resultados sugieren la presencia de BiVO_4

(bandas a 836, 771, 561, 528 cm^{-1}) (Aritani, 1996; Tolstoy, 2002), junto a orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y pequeñas cantidades de piro $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Sin embargo, la intensidad de las bandas a 968 cm^{-1} sugiere que la presencia de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es mucho mayor en el caso del catalizador MGVMO que en MGVBI.

3.4.1.3. TPR- H_2

La Figura 3.21 muestra los resultados de TPR- H_2 con catalizadores con Sb. Se observa que el principal máximo de reducción de H_2 aparece a temperaturas más bajas (571° C) en el catalizador con menor contenido de Mg (MGVSB-2; relación Mo/V/Sb= 4/2/2). Este

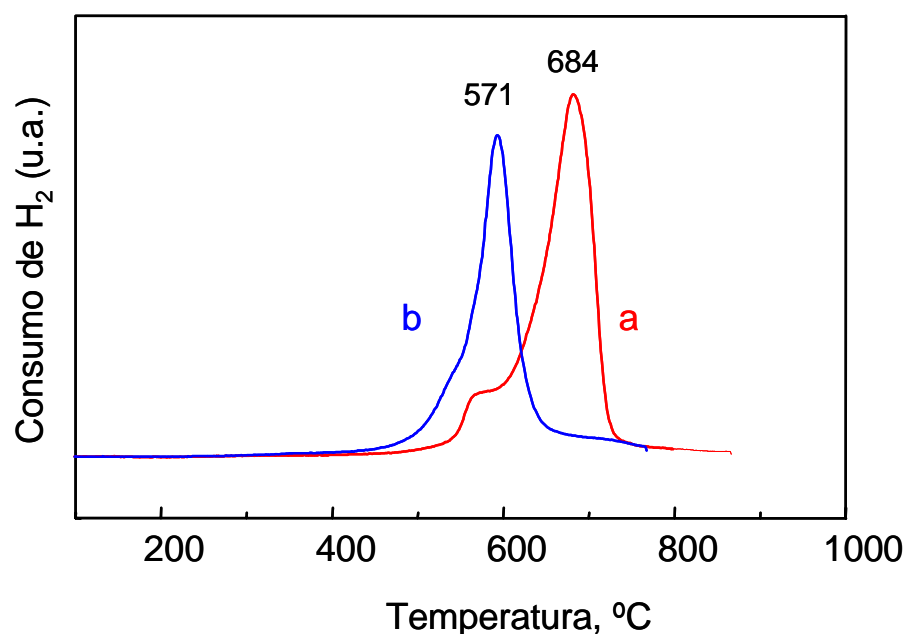


Figura 3.21. TPR- H_2 de catalizadores V-Mg-O promovidos con antimonio: a) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V^{5+}) ; b) Mg/V/Sb= 4/2/2 (V^{5+}); c) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V^{4+}); d) Mg/V/Sb= 4/2/2 (V^{4+}).

pico, también se observa en el catalizador con mayor contenido de Mg (MGVSB-1; relación Mo/V/Sb= 4/1/1) aunque es minoritario, mientras que el máximo de reducción mayoritario aparece a 684 $^{\circ}\text{C}$. Resultados similares se observan también con catalizadores preparados a partir de oxalato de vanadilo. El pico a 571 $^{\circ}\text{C}$ correspondería a la reducción

de vanadio en cristales VSbO_4 (Zanthoff, 2000), mientras que el pico a $684\text{ }^\circ\text{C}$ correspondería a la reducción de vanadio en vanadatos magnésicos.

En la Figura 3.22 se muestran los resultados de TPR- H_2 con catalizadores con Ga. En todos los casos se observa el mismo tipo de curva, presentando un único máximo de reducción a, aproximadamente, $504\text{ }^\circ\text{C}$.

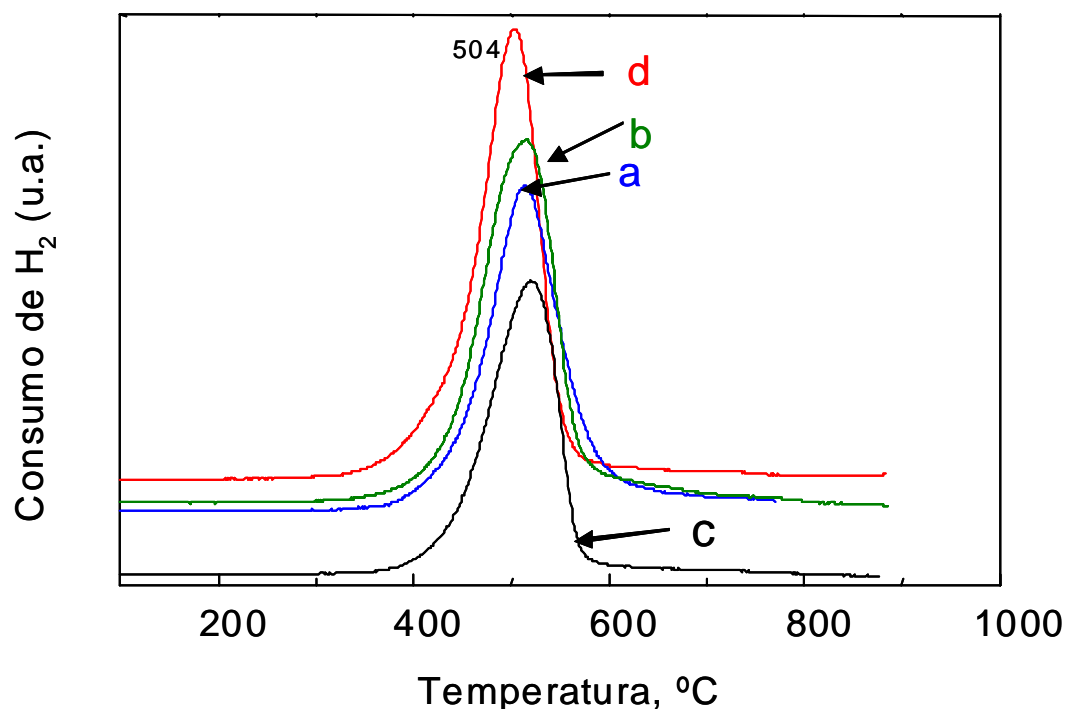


Figura 3.22. TPR- H_2 de catalizadores V-Mg-O promovidos con galio: a) $\text{Mg/V/Ga} = 4/1/1$ (V^{5+}); b) $\text{Mg/V/Ga} = 4/2/2$ (V^{5+}); c) $\text{Mg/V/Ga} = 4/1/1$ (V^{4+}); d) $\text{Mg/V/Ga} = 4/2/2$ (V^{4+}).

En la Figura 3.23 se muestran los resultados de TPR- H_2 con catalizadores con Bi y Mo. La curva del catalizador MgVBI es similar a la observada para los catalizadores con Ga (ver Fig. 3.22) con un máximo a $505\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, el TPR del catalizador MgVMO muestra el máximo a $750\text{ }^\circ\text{C}$ (la temperatura más alta observada en estos catalizadores). Sin embargo, esto no ha de extrañarnos si consideramos que los molibdatos metálicos

presentan una menor reducibilidad, y una menor actividad catalítica para las reacciones de oxidación de alcanos, que los correspondientes vanadatos (Argyle, 2004).

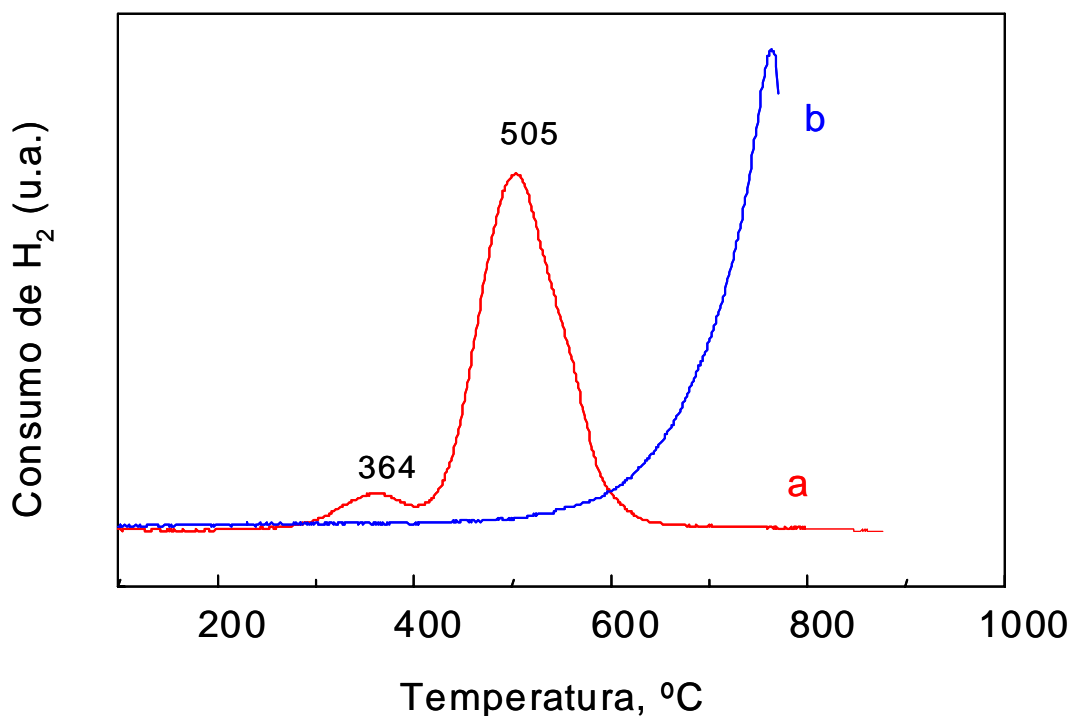


Figura 3.23. TPR-H₂ de catalizadores V-Mg-O promovidos con Bi ó Mo: a) MgVBi; b) MgVMo.

3.5. Consideraciones Finales

En la Tabla 3.3 se muestran de forma comparativa las características más importantes de los catalizadores Mo-V-Me-O (con Me= Mo, Sb, Ga, Bi). De acuerdo con estos resultados se puede concluir que la interacción del vanadio y magnesio con el tercer elemento depende de las características del elemento. Así, la incorporación de Sb y Bi favorecen la formación de compuestos V-Me-O (tales como VSbO₄ o BiVO₄). Por tanto, en estos casos, existirá un exceso de Mg por lo que la formación de MgO y orto-Mg₃V₂O₈ dependerá del

grado de interacción entre vanadio y magnesio y vanadio y el óxido metálico incorporado (Sb ó Bi).

Por otra parte, en el caso de los catalizadores con Ga ó Mo, se favorece la formación de compuestos Mg-Me-O (MgGa_2O_4 o MgMoO_4). Por tanto, en estos casos existirá un defecto de Mg respecto al material VMgO, y por tanto se observará una menor formación de MgO, y una formación de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ mayor.

Por tanto, el posible efecto promotor de estos elementos respecto al sistema binario V-Mg-O debería explicarse, no sólo en función de los vanadatos magnésicos presentes en el catalizador, sino también en función de la formación de nuevos compuestos cristalinos (VSbO_4 , BiVO_4 , MgGa_2O_4 o MgMoO_4).