

## **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  $\text{V}^{5+}$  (con coordinación tetraédrica) y con la menor proporción de centros  $\text{Mg}^{2+}$ , 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 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), pirovanadato magnésico (piro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) y metavanadato magnésico (meta-MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), 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 SiO<sub>2</sub>.

Catalizador	Contenido SiO <sub>2</sub> (% en peso)	Mg/V <sup>1</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Fases cristalinas (DRX) <sup>2</sup>
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

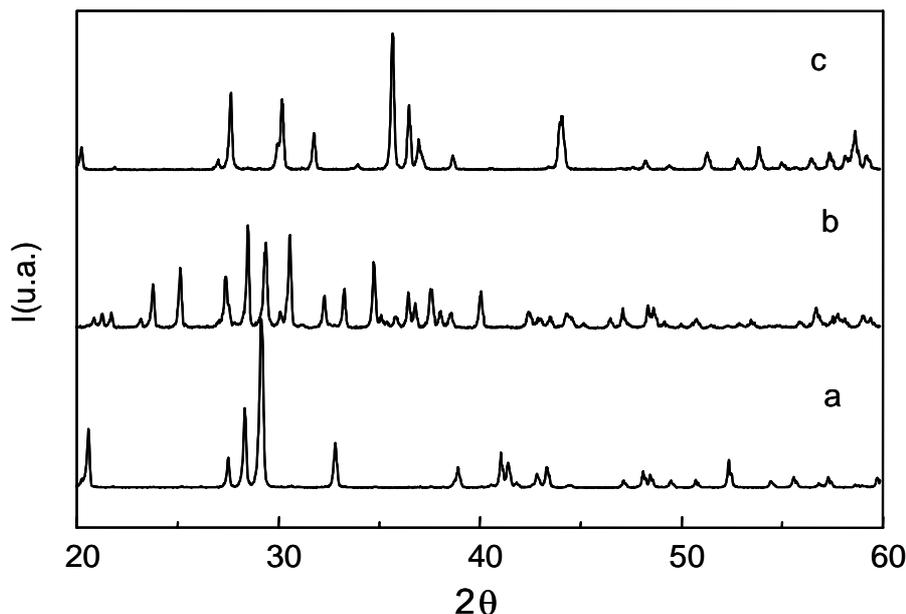
1) Relación atómica.

2) **O** = ortho-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; **P** = pyro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; **M** = meta-MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

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

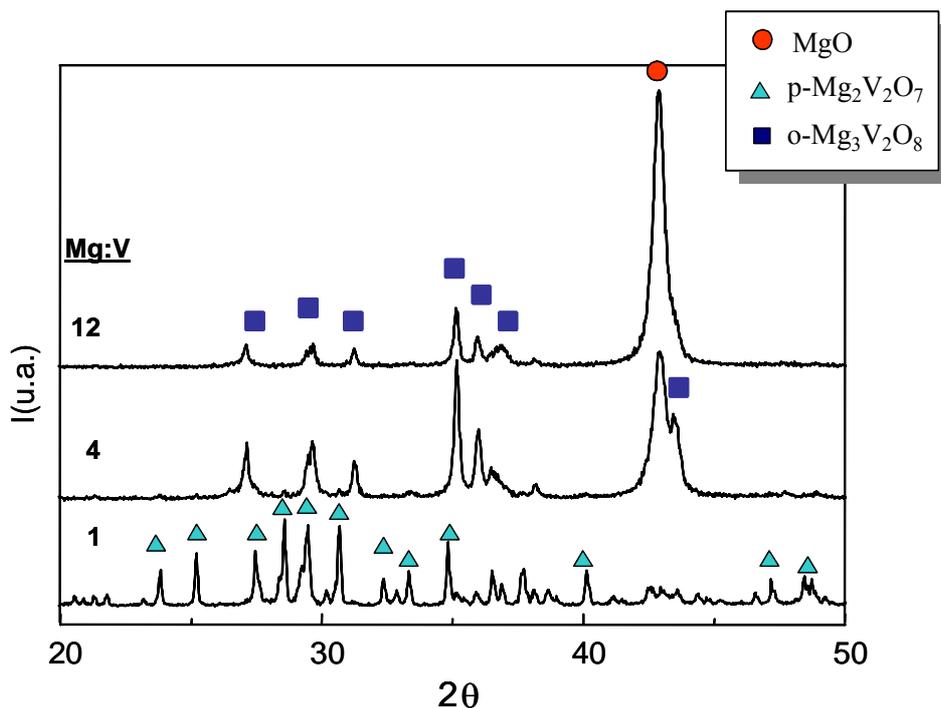
La Figura 3.1 muestra los difractogramas de Rayos X de las fases puras V-Mg-O: ortho-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; piro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y meta MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Estos difractogramas coinciden con los patrones



**Figura 3.1.** Difractogramas de rayos-X de fases puras de vanadatos magnésicos: a) meta-MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; b) piro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; c) orto-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

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-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es mayoritaria en el catalizador con una relación Mg/V= 1, mientras que la fase orto-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 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-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. 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-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, piro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y/o MgO dependen de la relación Mg/V de los sólidos.

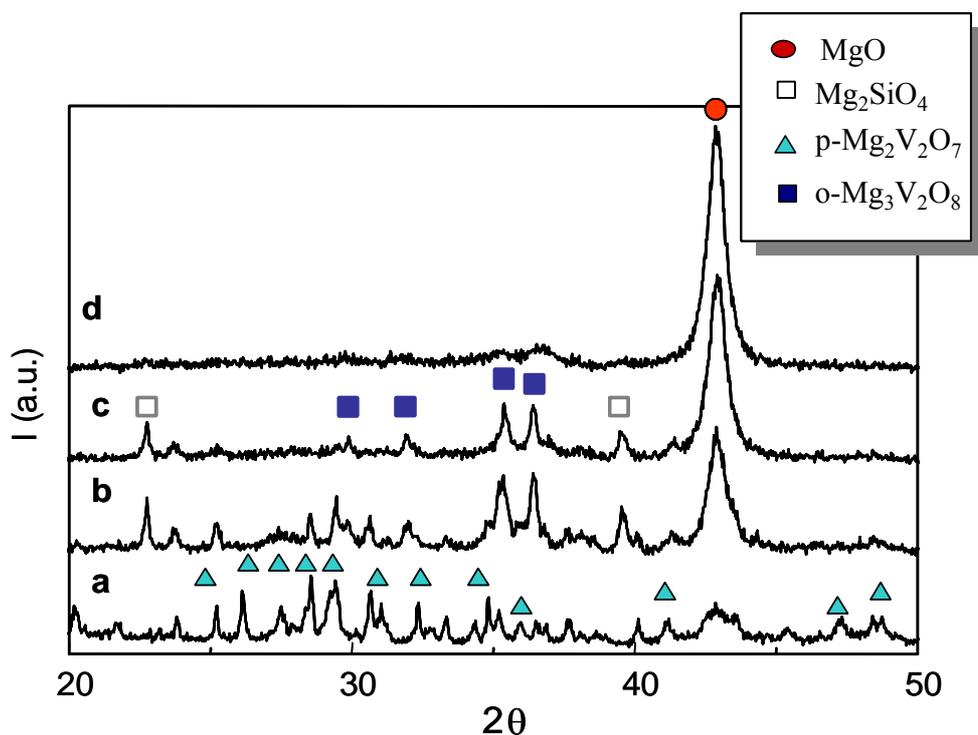


**Figura 3.2.** Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O con diferente relación Mg/V

En la Figura 3.3 se señalan los difractogramas de rayos-X de los catalizadores VMgO soportados sobre  $\text{SiO}_2$  (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  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  y MgO. En este sentido, la presencia de cristales de  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  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- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  y MgO. En este sentido, debemos señalar que en los difractogramas de

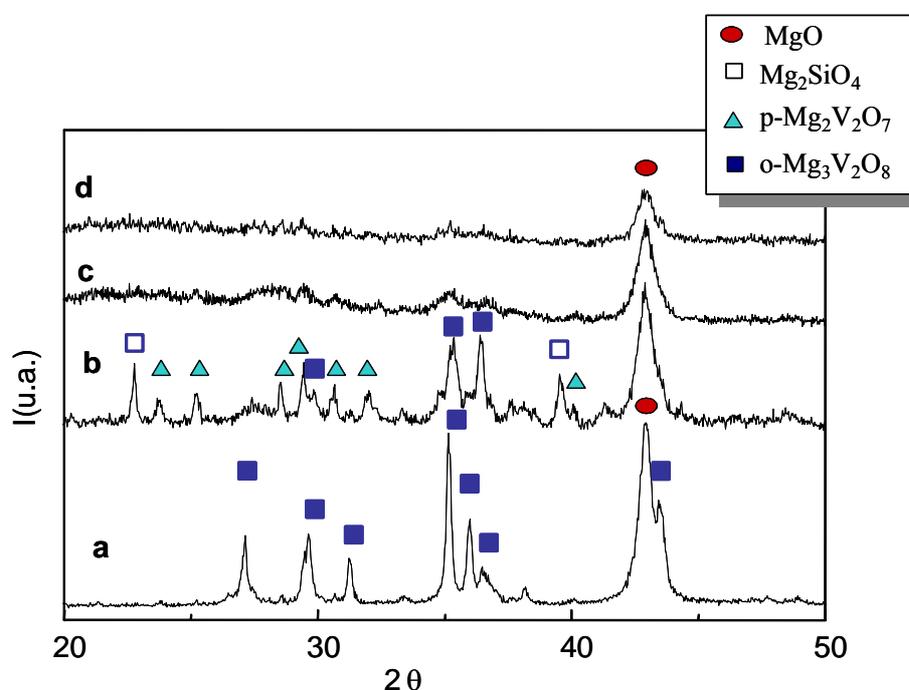
los catalizadores con relación Mg/V superior a 1 aparecen los picos correspondientes al MgO (apenas distinguible para el catalizador con relación Mg/V=1), haciéndose cada vez más significativo a medida que la relación Mg/V aumenta. Por otra parte, la fase orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  debería 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  $\text{SiO}_2$ ) 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  $\text{SiO}_2$ . 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  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . 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.

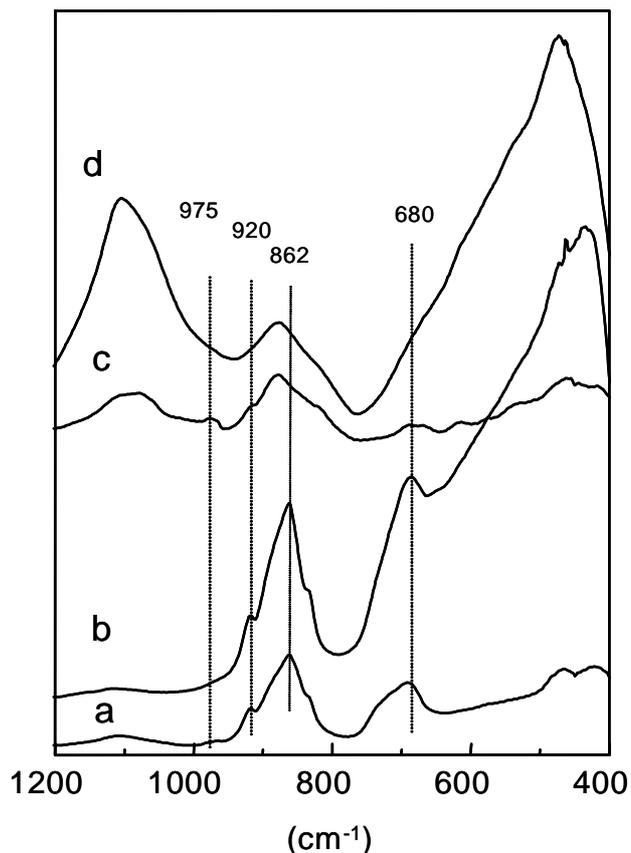


**Figura 3.4.** Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre sílice (relación Mg/V= 4) y un contenido de sílice de 0 (a); 30 (b); 50 (c); 70 (d).

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,



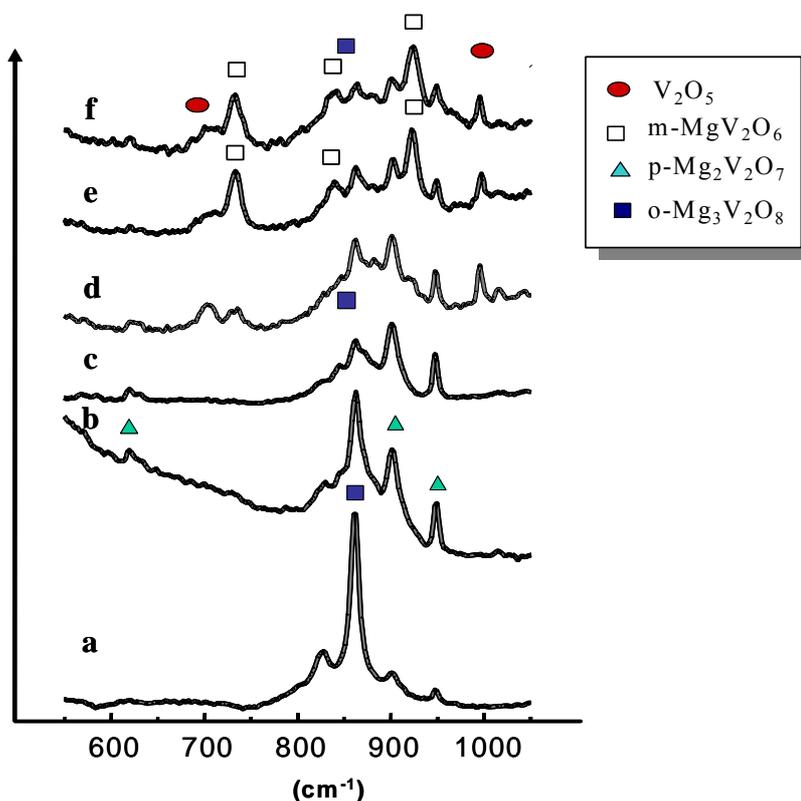
**Figura 3.5.** Espectros FTIR de catalizadores VMgO no soportados (a y b) o soportados sobre sílice (c y d). Relación Mg/V= 4 (a y c) ó 12 (b y d).

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  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden al orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ , y de bandas a 975 y 920  $\text{cm}^{-1}$ , 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 SiO<sub>2</sub>. 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).

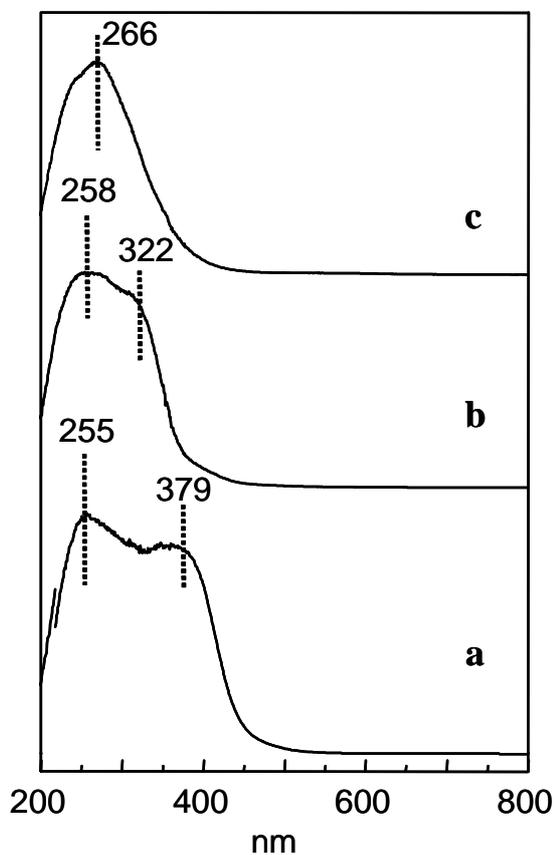
Estos espectros muestran la presencia de bandas características de la fase orto-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (860 y 826 cm<sup>-1</sup>) y piro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (947, 901, 872, 844, 630 y 620 cm<sup>-1</sup>) (Hanuzza, 1985; Corma 1993c; Gao, 1994). Sin embargo, al analizar la evolución de la intensidad de las bandas se aprecia que la incorporación de SiO<sub>2</sub> favorece un incremento de la fase piro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en detrimento de la fase orto-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Por otra parte, en los catalizadores con contenidos de SiO<sub>2</sub> superiores al 50% se aprecia la presencia de nuevas bandas a 920, 835 y 731 cm<sup>-1</sup> (meta-MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) y 995 y 700 cm<sup>-1</sup>

( $V_2O_5$ ). 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

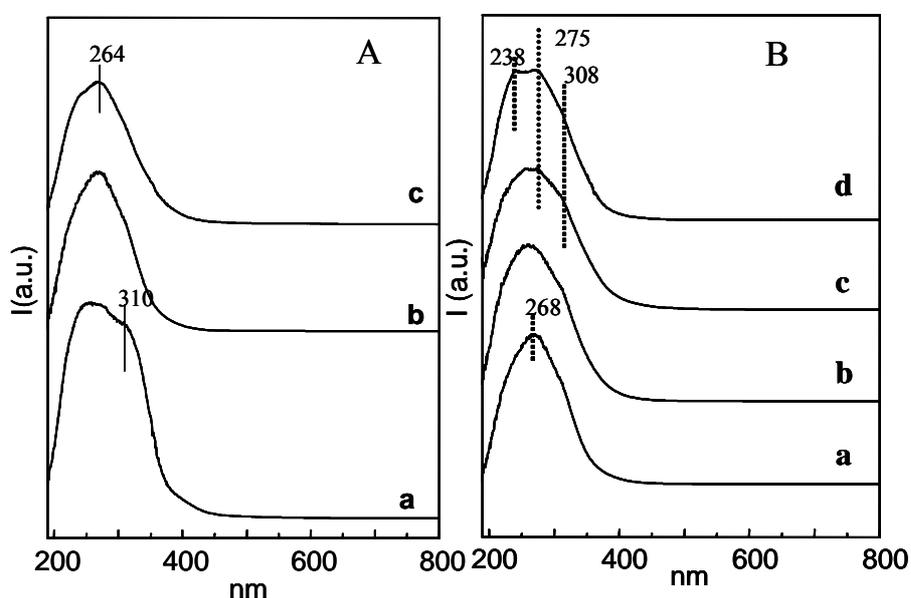


**Figura 3.7.** Espectro de Reflectancia difusa de fases puras de vanadatos magnésicos: a) meta-MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; b) piro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; c) orto-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

379 nm en la fase meta-MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> está relacionada con la presencia de octaedros VO<sub>6</sub>, característicos de esta fase. Por otra parte, el espectro de la fase orto-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> presenta una banda ancha a 266 nm, característica de tetraedros VO<sub>4</sub> 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  $\text{VO}_4$ , 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).

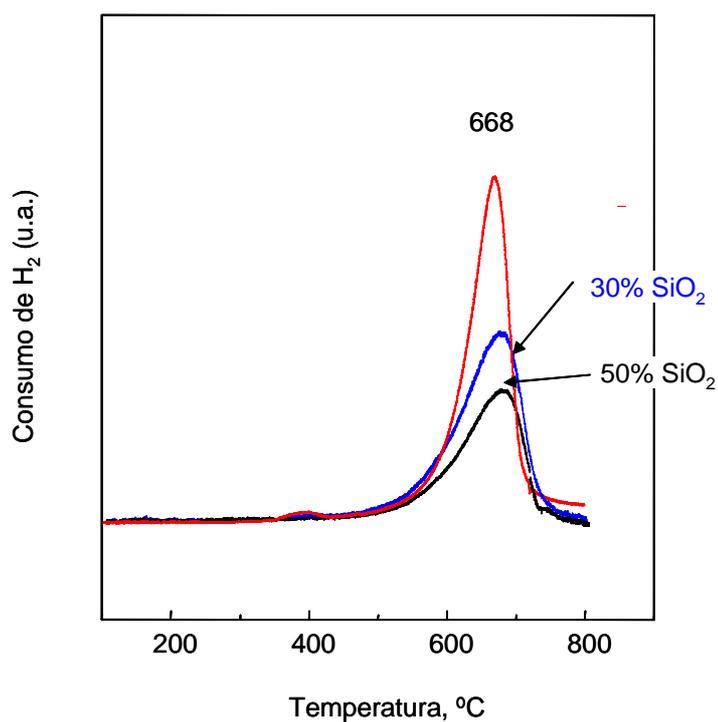
Por otra parte, la ausencia de bandas en el intervalo de 600-800 nm, sugiere la ausencia de especies de vanadio con estados de oxidación inferiores a +5.

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 SiO<sub>2</sub> modifica la naturaleza de los vanadatos magnésicos, como consecuencia de la posible reacción entre SiO<sub>2</sub> y MgO durante la etapa de calcinación (en efecto, los resultados de DRX muestran la formación de SiMgO<sub>4</sub>) 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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Mg}/\text{V}$ , como se ha observado en el caso del catalizador con una relación  $\text{Mg}/\text{V}= 12$ . Por tanto, la relación  $\text{Mg}/\text{V}$  “real” requerida en catalizadores soportados en sílice se podría equilibrar aumentando la relación  $\text{Mg}/\text{V}$  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- $\text{H}_2$  de catalizadores  $\text{V}/\text{Mg}$  (con una relación



**Figura 3.9.** TPR- $\text{H}_2$  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 ( $\gamma$ - o $\alpha$ -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/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  es superior a la observada en el soporte puro, mientras que en el caso de los catalizadores VMgO/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  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/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  existirá una interacción entre el

MgO y el soporte muy baja. Sin embargo, en el caso de los catalizadores VMgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uno debería esperar una interacción similar a la observada en los catalizadores VMgO/SiO<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

<sup>a)</sup>  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>BET</sub>= 4 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>);  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (S<sub>BET</sub>= 145 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>);

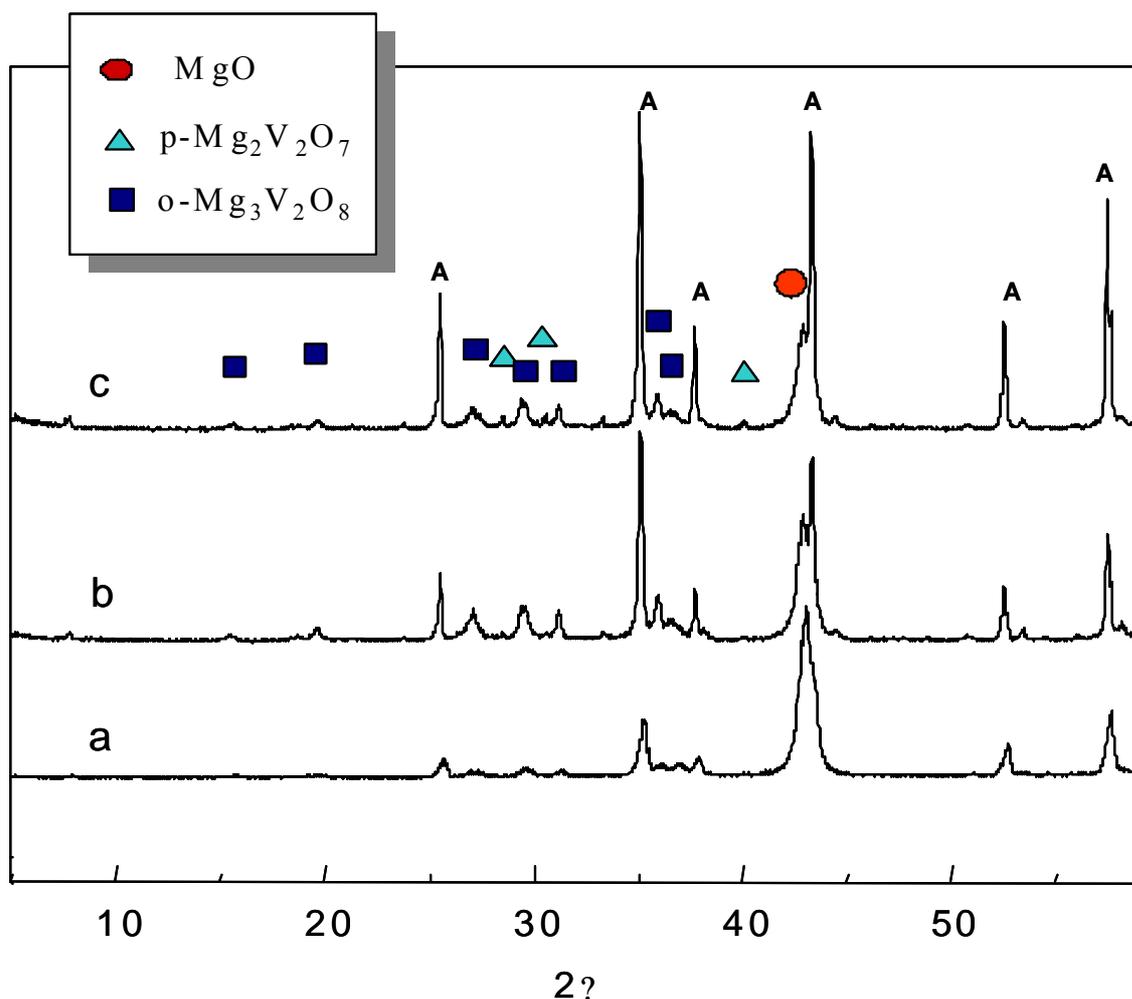
<sup>b)</sup> O= ortovanadato magnésico; P= pirovanadato magnésico; Mg= MgO;  $\alpha$ =  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

<sup>c)</sup> Temperatura de los máximos observados durante los TPR-de H<sub>2</sub>;

<sup>d)</sup> (V<sup>5+</sup>O<sub>4</sub>) = Tetraedros VO<sub>4</sub> aislados con el vanadio en estado de oxidación 5+.

### 3.3.1.1. Difracción de Rayos X

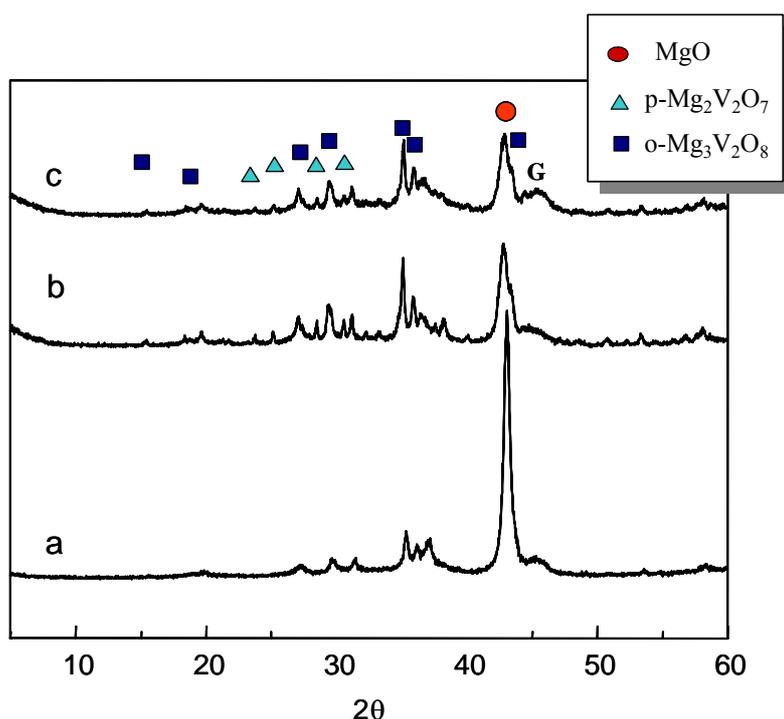
En la Figura 3.10 se muestra los resultados de la DRX de los catalizadores V-Mg-O soportados sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se puede apreciar en todos los casos la presencia de cristales de MgO, aunque de forma mayoritaria en el catalizador A-31 (con una relación Mg/V igual a 12 y un 30% de soporte). De igual manera, se observa la presencia de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, destacándose los picos a  $2\theta = 25^\circ, 35^\circ, 37^\circ, 44^\circ, 53^\circ$  y  $58^\circ$ . Por último, se aprecia la aparición de picos correspondientes a los vanadatos magnésicos, en especial orto-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, observándose también la presencia minoritaria de cristales de piro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.



**Figura 3.10.** Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre  $\alpha$ -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=  $\alpha$ -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%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Además se observa la presencia de vanadatos magnésicos, en especial orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ .

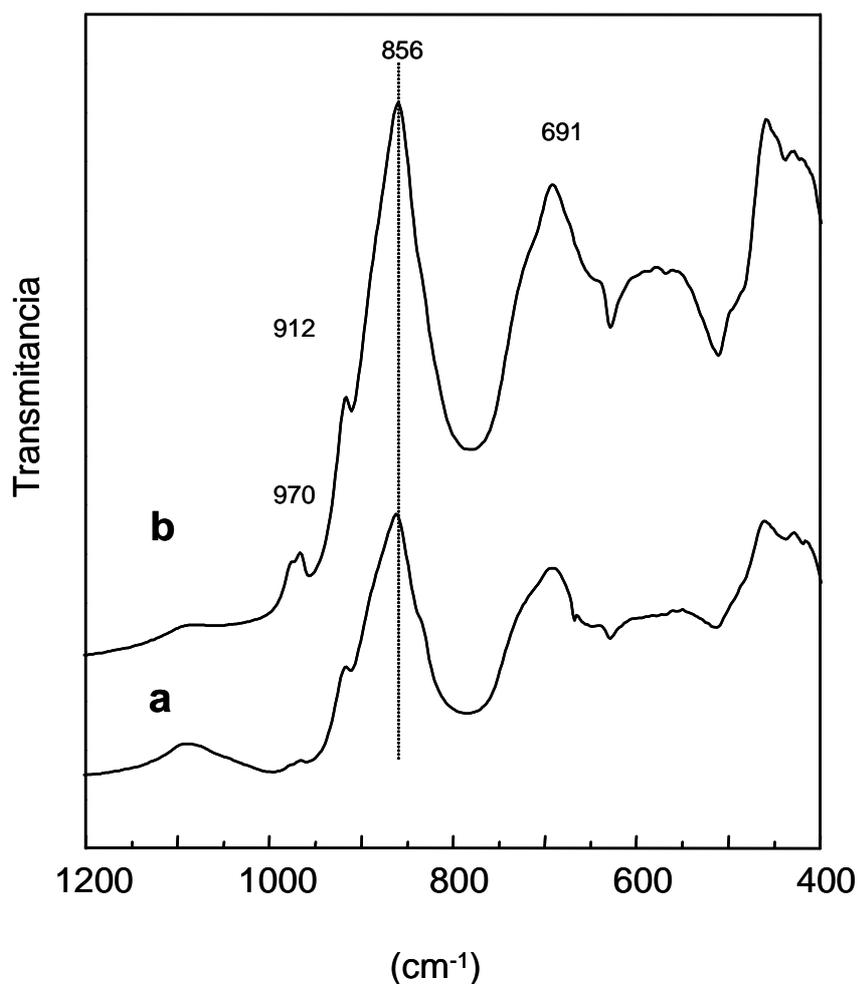


**Figura 3.11.** Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 50% en peso de soporte. Símbolos: **G**=  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Así, la incorporación de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en la Figura 3.12.



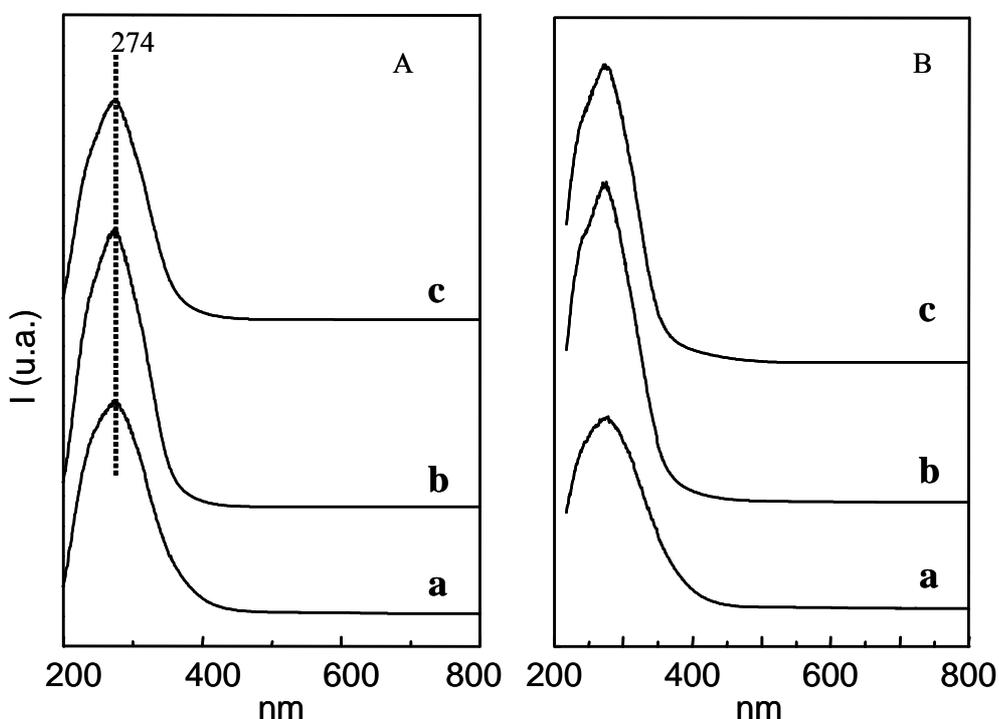
**Figura 3.12.** Espectros FTIR de catalizadores VMgO soportados sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Contenido del soporte del 30% (a) ó 50% (b).

En todos los casos se observa la presencia de bandas a 856, 830 y 691 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a la fase orto-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, y de bandas a 970 y 912 cm<sup>-1</sup>, que indican la presencia de piro-Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. 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).



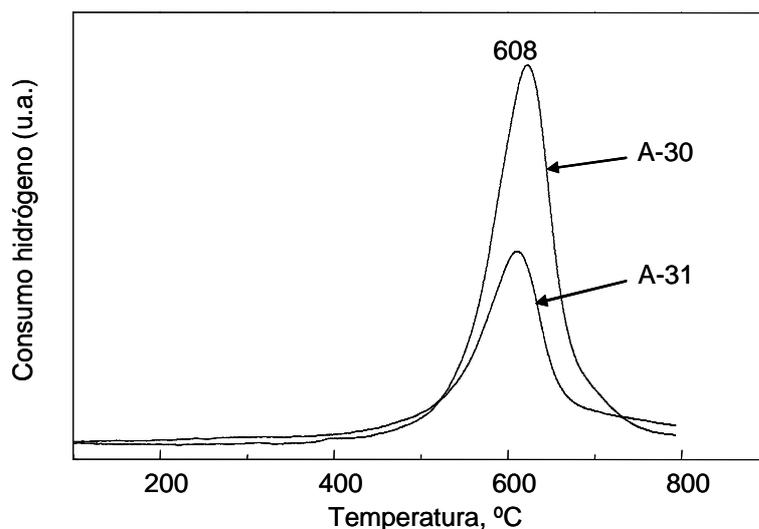
**Figura 3.13.** Espectros de Reflectancia difusa de catalizadores V-Mg-O soportados sobre  $\alpha$ -alúmina (A) o  $\gamma$ -alúmina (B). **A:** a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 5% en peso de soporte. **B:** a) relación 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  $\text{VO}_4$ . 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- $\text{H}_2$  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

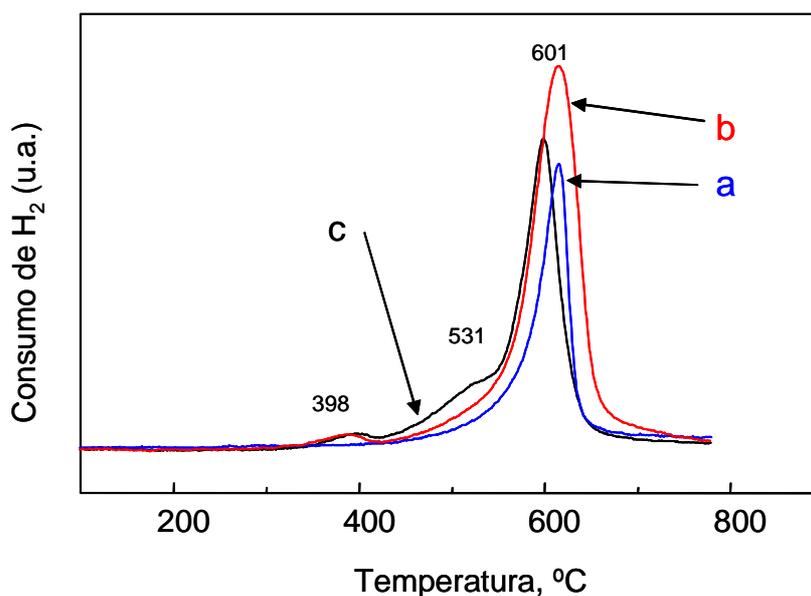


**Figura 3.14.** TPR- $\text{H}_2$  de catalizadores V-Mg-O soportado sobre  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (30% en peso de soporte): A-30 (relación  $\text{Mg}/\text{V}=4$ ) y A-31 (relación  $\text{Mg}/\text{V}=12$ ).

reducción a 608 ó 625° C, respectivamente. Los resultados de TPR- $\text{H}_2$  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-H<sub>2</sub> parece proporcional al contenido de vanadio de las muestras.

En la Figura 3.15 se muestran los resultados de TPR-H<sub>2</sub> de los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aunque el máximo de reducción aparece más o menos a la mismas temperatura que en los catalizadores soportados sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aproximadamente entre



**Figura 3.15.** TPR-H<sub>2</sub> de catalizadores V-Mg-O soportados sobre  $\gamma$ -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<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) no está clara. Sin embargo, podría deberse a la formación de

algunas especies con enlaces Al-O-V<sup>5+</sup>-O-Mg, en las que la reducibilidad del vanadio sería intermedia entre las especies Al-O-V<sup>5+</sup>-O-Al y las especies Mg-O-V<sup>5+</sup>-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

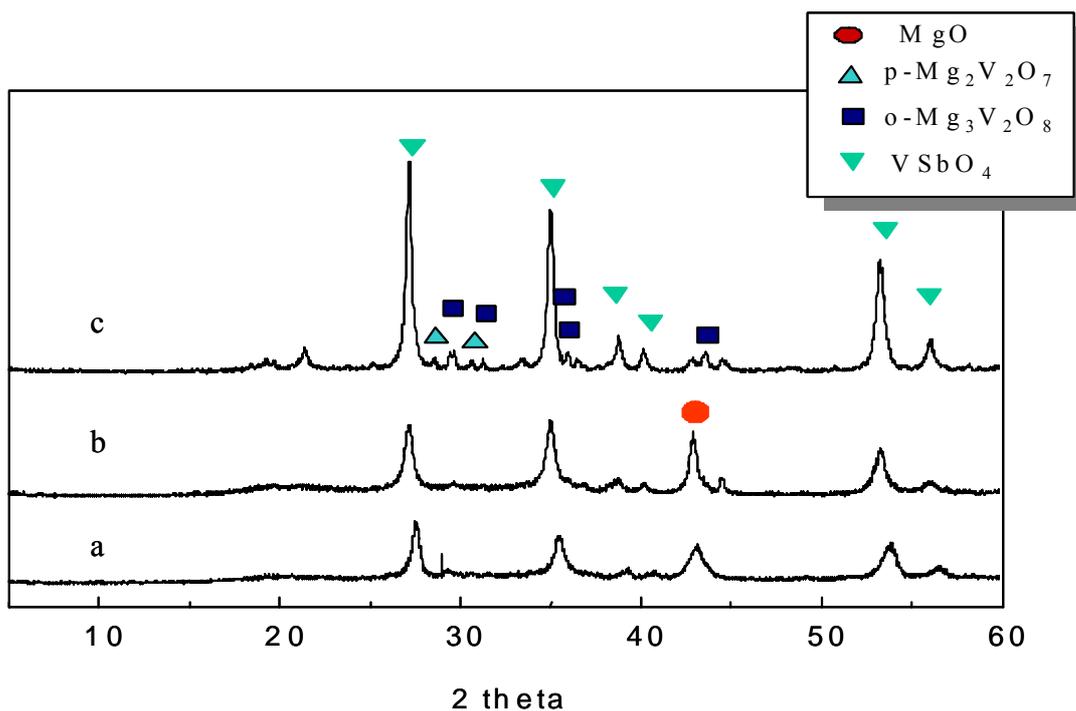
En la Figura 3.16 se muestran los resultados de DRX de los catalizadores promovidos con Sb. En general se observa la presencia de picos a  $2\theta = 27,3^\circ$ ,  $35,0^\circ$  y  $53,5^\circ$  (con intensidades relativas 100, 57, 45, respectivamente) que pueden asignarse a la fase VSbO<sub>4</sub> (JCPDS: 35-1485) (Zanthoff, 2000). Además de éste, se observa la presencia de cristales de MgO.

En los catalizadores preparados con metavanadato amónico (precursor V<sup>5+</sup>) 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 VSbO<sub>4</sub>, en especial cuando se emplea el precursor V<sup>4+</sup> (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 <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Fases cristalinas (DRX) <sup>1</sup>	TPR (máximos) <sup>2</sup>	UV-Visible <sup>3</sup>
VMgO-2	-	Mg:V=4		54	O >> P / MgO	668	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> )
MGVSB1	Sb	Mg:V:Sb = 4:1:1	V <sup>5+</sup>	22	VSbO, MgO	616, 581	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> ), V <sup>4+</sup>
MGVSB2	Sb	Mg:V:Sb = 4:2:2	V <sup>5+</sup>	12	VSbO, MgO >> O > P	684, 571	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> ), V <sup>4+</sup>
MGVSB3	Sb	Mg:V:Sb = 4:1:1	V <sup>4+</sup>	17	VSbO, MgO	595, 363-71	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> ), V <sup>4+</sup>
MGVGA1	Ga	Mg:V:Ga = 4:1:1	V <sup>5+</sup>	4	MgO > O > MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> > P	516	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> )
MGVGA2	Ga	Mg:V:Ga = 4:2:2	V <sup>5+</sup>	28	MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> > O > MgO, P	517	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> )
MGVGA3	Ga	Mg:V:Ga = 4:1:1	V <sup>4+</sup>	79	MgO > O > MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >> P	522	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> )
MGVGA4	Ga	Mg:V:Ga = 4:2:2	V <sup>4+</sup>	51	O > MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> > MgO, P	504	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> )
MGVBI	Bi	Mg:V:Bi = 4:1:1	V <sup>4+</sup>	39		505, 364	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> )
MGVMO	Mo	Mg:V:Mo = 4:1:1	V <sup>4+</sup>	47	MgMoO <sub>4</sub> > O > MgO	766	(V <sup>5+</sup> O <sub>4</sub> ) (M <sup>6+</sup> O <sub>4</sub> )

a) O= ortovanadato magnésico; P= pirovanadato magnésico; VSb= VSbO<sub>4</sub>; BiV= BiVO<sub>4</sub>; b) Temperatura de los máximos de reducción observados durante los TPR-de H<sub>2</sub>; c) (V<sup>5+</sup>O<sub>4</sub>) = Tetrahedros aislados de vanadio con estado de oxidación 5+, V<sup>4+</sup>= especies de vanadio con estado de oxidación +4; (M<sup>6+</sup>O<sub>4</sub>)= Tetrahedros aislados de molibdeno con estado de oxidación 6+.



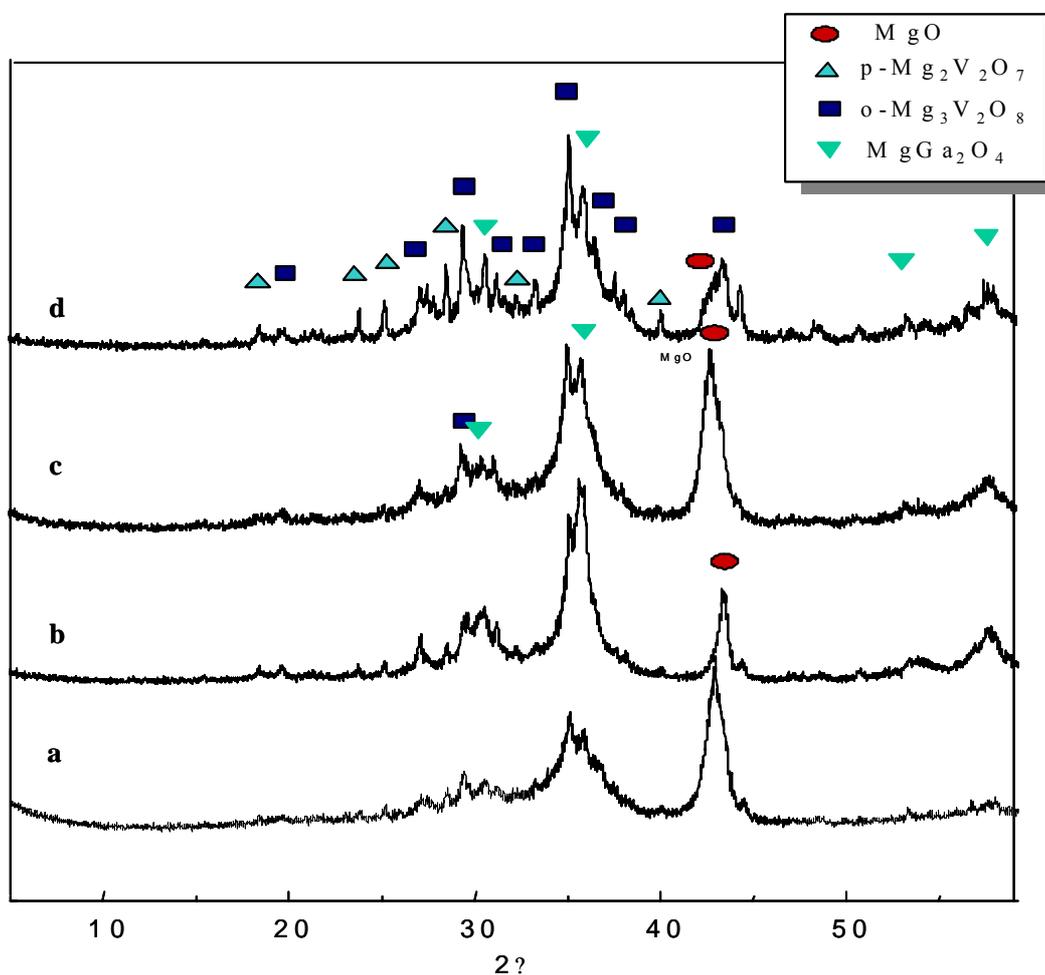
**Figura 3.16.** Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O promovidos con antimonio: a) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V<sup>4+</sup>); b) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V<sup>5+</sup>) ; c) Mg/V/Sb= 4/2/2 (V<sup>5+</sup>).

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  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  (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  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  (la cual es más pronunciada para los catalizadores con relación atómica Mg/V/Ga= 4/2/2 y preparados empleando  $\text{V}^{4+}$  como precursor de vanadio).

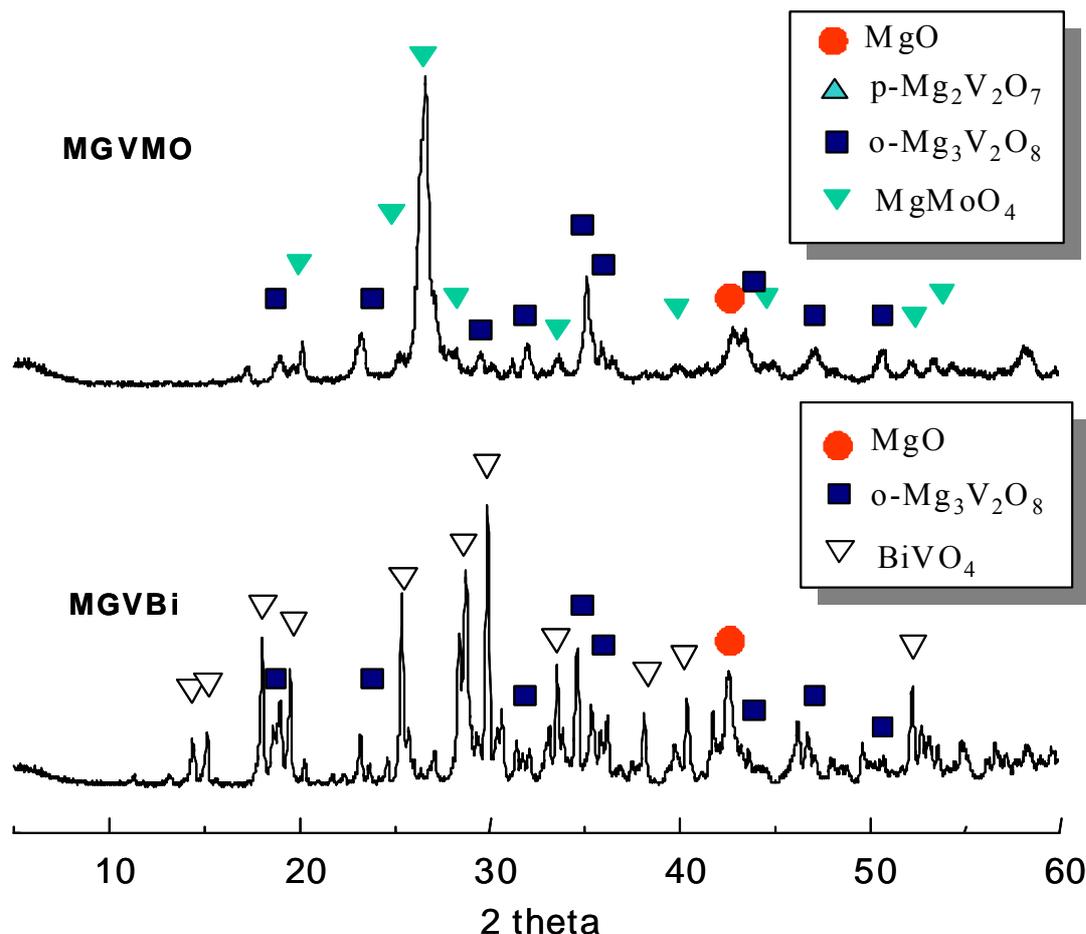
En la Figura 3.18 se muestran los resultados de DRX de los catalizadores promovidos con Bi y Mo. En el caso del catalizador con Bi (muestra MGVBI) se observa la formación de

$\text{BiVO}_4$  (JCPDS: 14-688) además de  $\text{MgO}$ , y orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ . Sin embargo, no se puede destacar la presencia de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -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  $\text{MgMoO}_4$  (JCPDS: 21-961), además de  $\text{MgO}$  y las fases piro- y orto-vanadato magnésico, aunque todas ellas son minoritarias.

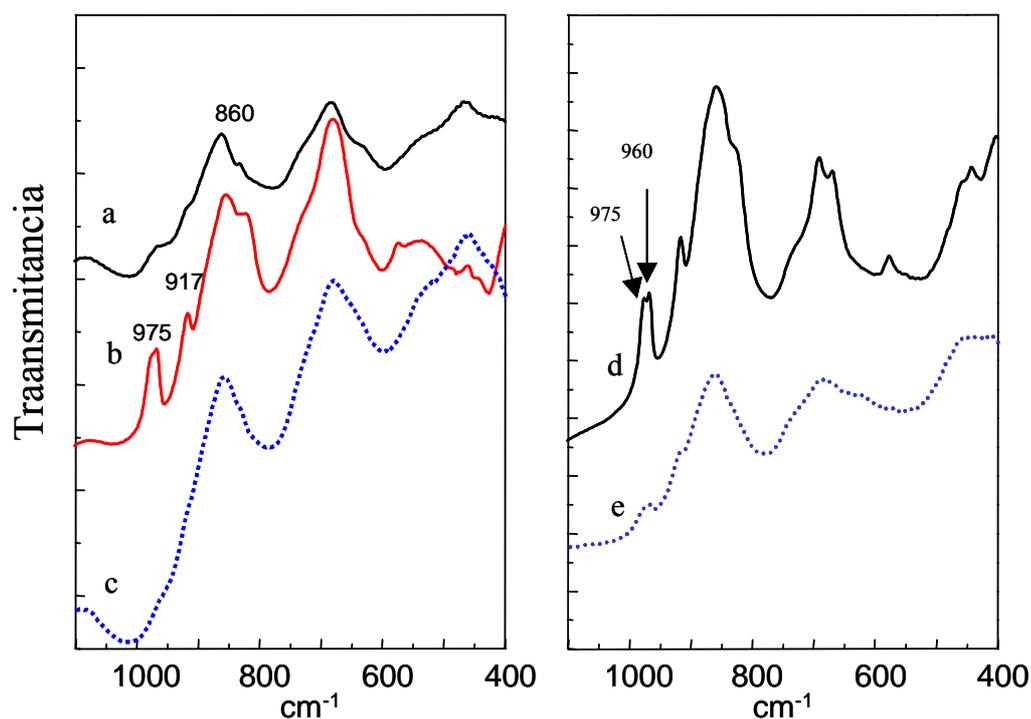


**Figura 3.18.** Difractogramas de rayos x de catalizadores V-Mg-O promovidos con molibdeno (VMgMo) o bismuto (VMgBi). Símbolos: MM=  $\text{MgMoO}_4$ ; ●  $\text{MgO}$ ; ○  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ; P=  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

### 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  $975\text{ cm}^{-1}$  (características de las dos fases de vanadatos magnésicas: orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  y piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ). Debemos destacar la presencia de una banda a  $820\text{ cm}^{-1}$ , junto a otras bandas en la zona de  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  en el caso de los materiales con Sb, cuyas intensidades aumenta con el contenido de antimonio.



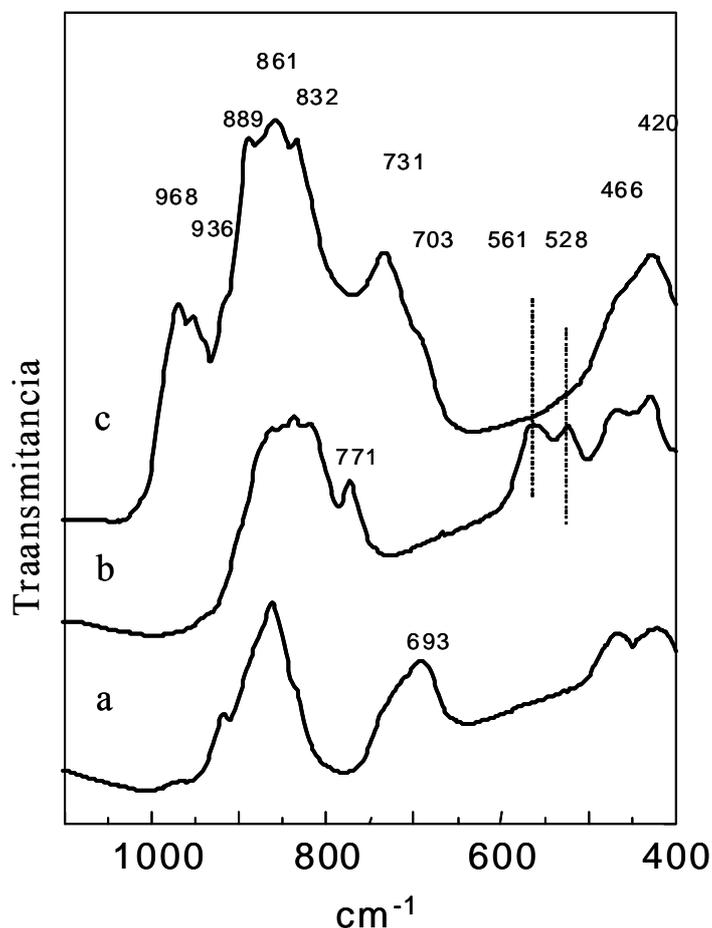
**Figura 3.19.** Espectros FTIR de catalizadores VMgO promovidos on Ga ó Sb: a) MgVSb1; b) MgVSb2; c) MgVSb3; d) MgVGa1; e) MgVGa3.

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  $820\text{ cm}^{-1}$  podría deberse a  $\text{V}^{5+}$  en materiales amorfos de  $\text{VSbO}_4$  (Centi, 1996). En el caso de los catalizadores con galio se observa una nueva banda  $960\text{ cm}^{-1}$  en el catalizador MgVGA1 que correspondería con la presencia de  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  (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 VMgO de relación  $\text{Mg}/\text{V}=4$ .

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

presencia de  $\text{MgMoO}_4$  (bandas a 952 y 889  $\text{cm}^{-1}$ ), 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

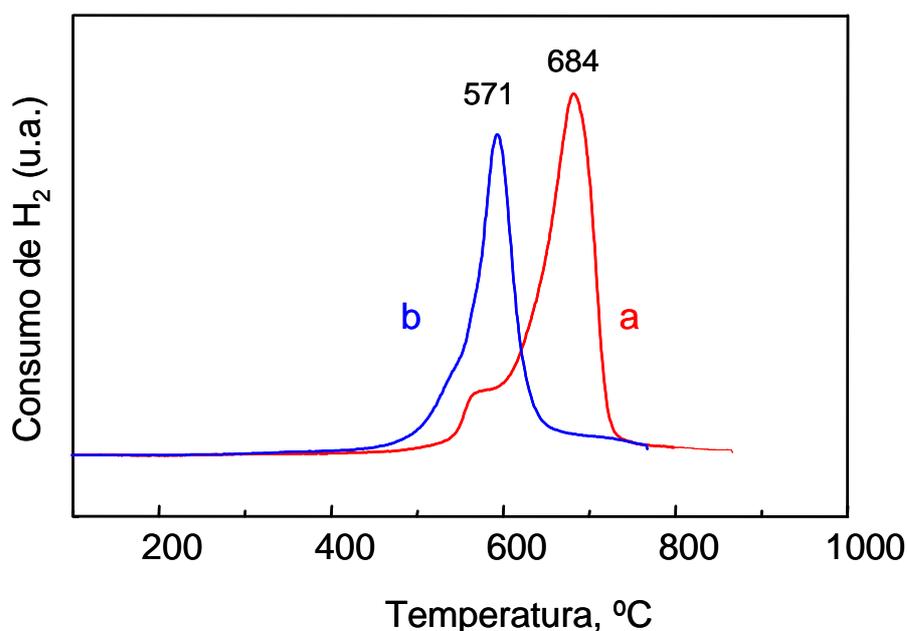
Una explicación alternativa sería la formación de compuestos V-Mo-Mg-O por sustitución parcial de V por Mo, lo que conduciría a la presencia de cristales con estructura tipo  $\text{MgMoO}_4$  (identificados por DRX) con enlaces V-O-Mg-O-Mo. Esto también se ha observado en el sistema V-Mo-Bi-O (Ueda, 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  $\text{cm}^{-1}$ . Estos resultados sugieren la presencia de  $\text{BiVO}_4$

(bandas a 836, 771, 561, 528  $\text{cm}^{-1}$ ) (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  $\text{cm}^{-1}$  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- $\text{H}_2$

La Figura 3.21 muestra los resultados de TPR- $\text{H}_2$  con catalizadores con Sb. Se observa que el principal máximo de reducción de  $\text{H}_2$  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

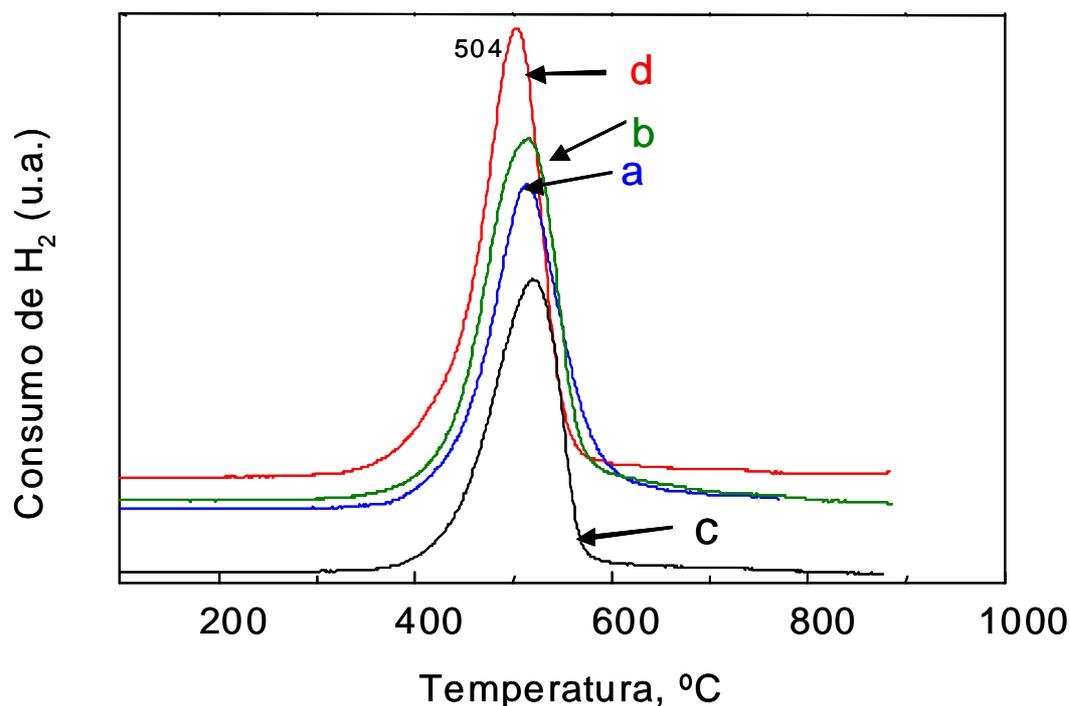


**Figura 3.21.** TPR- $\text{H}_2$  de catalizadores V-Mg-O promovidos con antimonio: a) Mg/V/Sb= 4/1/1 ( $\text{V}^{5+}$ ) ; b) Mg/V/Sb= 4/2/2 ( $\text{V}^{5+}$ ); c) Mg/V/Sb= 4/1/1 ( $\text{V}^{4+}$ ); d) Mg/V/Sb= 4/2/2 ( $\text{V}^{4+}$ ).

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  $\text{VSbO}_4$  (Zanthoff, 2000), mientras que el pico a  $684^\circ\text{C}$  correspondería a la reducción de vanadio en vanadatos magnésicos.

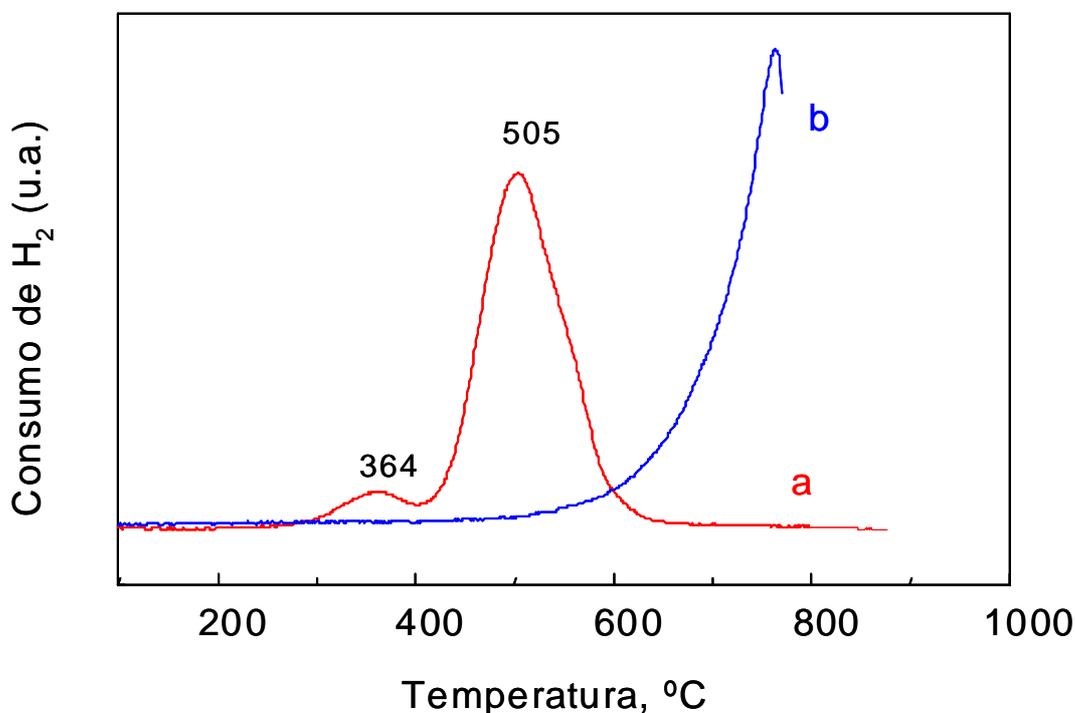
En la Figura 3.22 se muestran los resultados de TPR- $\text{H}_2$  con catalizadores con Ga. En todos los casos se observa el mismo tipo de curva, presentando un único máximo de reducción a, aproximadamente,  $504^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.22.** TPR- $\text{H}_2$  de catalizadores V-Mg-O promovidos con galio: a)  $\text{Mg/V/Ga} = 4/1/1$  ( $\text{V}^{5+}$ ); b)  $\text{Mg/V/Ga} = 4/2/2$  ( $\text{V}^{5+}$ ); c)  $\text{Mg/V/Ga} = 4/1/1$  ( $\text{V}^{4+}$ ); d)  $\text{Mg/V/Ga} = 4/2/2$  ( $\text{V}^{4+}$ ).

En la Figura 3.23 se muestran los resultados de TPR- $\text{H}_2$  con catalizadores con Bi y Mo. La curva del catalizador  $\text{MgVBI}$  es similar a la observada para los catalizadores con Ga (ver Fig. 3.22) con un máximo a  $505^\circ\text{C}$ . Sin embargo, el TPR del catalizador  $\text{MgVMO}$  muestra el máximo a  $750^\circ\text{C}$  (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-H<sub>2</sub> 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 VSbO<sub>4</sub> o BiVO<sub>4</sub>). Por tanto, en estos casos, existirá un exceso de Mg por lo que la formación de MgO y orto-Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 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 ( $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  o  $\text{MgMoO}_4$ ). 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 ( $\text{VSbO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  o  $\text{MgMoO}_4$ ).