

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

Estudio de la oxidación parcial de propano para la obtención de ácido acrílico utilizando catalizadores nanoestructurados

MoVNbTeO/YAl₂O₃

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ricardo López Medina

Directores

Miguel Ángel Bañares González

María Olga Guerrero Pérez

Madrid, 2012

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Ingeniería Química



Doctorado en Ingeniería Química

Proyecto de Investigación

TESIS DOCTORAL

Para optar al Título de:

Doctor en Ingeniería Química, con Mención Europea

**“Estudio de la oxidación parcial de propano para la obtención
de ácido acrílico utilizando catalizadores nanoestructurados**

MoVNbTeO/ γ -Al₂O₃”

Ricardo López Medina

Madrid, Noviembre 2011

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Ingeniería Química



Doctorado en Ingeniería Química

Proyecto de Investigación

TESIS DOCTORAL

Para optar al Título de:

Doctor en Ingeniería Química, con Mención Europea

**“Estudio de la oxidación parcial de propano para la obtención
de ácido acrílico utilizando catalizadores nanoestructurados**

MoVNbTeO/ γ -Al₂O₃”

Ricardo López Medina

Dirigida por:

Prof. Dr. Miguel Ángel Bañares González

Profesor de Investigación

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Dra. María Olga Guerrero Pérez

Profesora Contratada Doctora

Departamento de Ingeniería Química (Universidad de Málaga)

Madrid, Noviembre 2011

Los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral han sido publicados en 6 artículos.

El primer artículo, publicado en *Applied Catalysis A* 375 (2010) 55-62 se discute la caracterización estructural de los catalizadores Mo-V-Nb-O y su actividad en la reacción de oxidación parcial de propano. Los autores de este artículo son el doctorando y los dos directores, junto al Prof. Dr. José Luis García Fierro, que colaboró en la caracterización de las muestras por XPS.

En el segundo artículo, recientemente enviado a la revista *ACS Catalysis*, se discute la estructura de los catalizadores Mo-V-Nb-Te-O y su actividad en la reacción de oxidación. Los autores son el doctorando y los dos directores, junto al Prof. Dr. José Luis G. Fierro, que colaboró en la caracterización de las muestras por XPS.

El tercer artículo está en fase de revisión en la revista *Catalysis Today*. En este artículo se presentan los resultados obtenidos en la reacción de amonoxidación. Los autores son el doctorando y los dos directores junto con Elizabeth Rojas García que colaboró con el estudio de la reacción de amonoxidación.

El cuarto artículo, publicado en la revista *Applied Catalysis A: General*, presenta los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman *operando* durante la reacción de oxidación parcial de propano. Los autores de este artículo son el doctorando y los dos directores, junto al Prof. Dr. José Luis García Fierro, que colaboró en la caracterización de las muestras por XPS.

El quinto artículo, publicado en la revista *Catalysis Today*, presenta la caracterización de los sitios activos superficiales utilizando la oxidación de metanol como reacción sonda. Estos estudios se realizaron durante una estancia en la Universidad Adam Mickiewicz (AMU) (Poznan, Polonia), y por tanto los coautores del artículo son el doctorando y los directores junto a los colaboradores de la AMU, Hanna Golinska-Mazwa y Prof. Dr. Maria Ziolk.

En el último artículo, enviado a la revista *Catalysis Today*, se presenta la caracterización superficial de catalizadores mediante el uso de moléculas sonda con espectroscopia FTIR. Estos estudios también se realizaron en la AMU (Poznan, Polonia), y por tanto los coautores son el doctorando y los directores junto a los colaboradores de la AMU, Hanna Golinska-Mazwa, Dr. Isabela Sobczak y Prof. Dr. Maria Ziolk.

Índice

| | |
|---|----|
| AGRADECIMIENTOS..... | ii |
| RESUMEN..... | iv |
| ABSTRACT..... | vi |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1 Oxidación Parcial de Propano para la obtención de Ácido Acrílico. | 3 |
| 1.1.1 Sistemas Catalíticos Usados en la Oxidación Parcial de Propano..... | 8 |
| 1.2 Amonoxidación de Propano..... | 9 |
| 1.3 Sistema Catalítico MoVNbTeO usado en procesos de (Amon)oxidación de Propano. | 11 |
| 1.4 Catalizadores Soportados | 15 |
| Soportes tipo Óxido..... | 15 |
| 1.5 OBJETIVOS DE LA TESIS | 18 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 20 |
| 2. PARTE EXPERIMENTAL..... | 25 |
| 2.1 Caracterización de catalizadores convencional..... | 26 |
| 2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)..... | 26 |
| 2.1.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)..... | 29 |
| 2.1.3 Fisorción de Nitrógeno (BET)..... | 31 |
| 2.1.4 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)..... | 34 |
| 2.1.5 Espectroscopia Raman | 36 |
| 2.1.6 Reacciones <i>In Situ</i> y Raman <i>Operando</i> | 37 |
| 2.1.7 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)..... | 39 |
| 2.1.8 Espectroscopia de absorción infrarroja (IR) con transformada de Fourier (FTIR)..... | 41 |
| 2.2 Caracterización mediante el uso de moléculas sonda | 43 |
| 2.2.1 Adsorción de moléculas sonda..... | 43 |
| 2.2.2 Oxidación Parcial de Metanol | 44 |
| 2.3 Síntesis de Catalizadores..... | 45 |
| 2.4 Evaluación de la actividad catalítica en reacciones de oxidación parcial de propano y amonoxidación de propano..... | 46 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 53 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 55 |
| 3.1 Estudios de Actividad durante reacciones de oxidación parcial de propano..... | 57 |
| 3.1.1 Sistema Catalítico Mo-V-Nb-O; síntesis, caracterización y comportamiento catalítico durante la oxidación de propano a ácido acrílico..... | 57 |

| | |
|--|-----|
| 3.1.2 Sistema Catalítico Mo-V-Nb-Te-O; síntesis, caracterización y comportamiento catalítico durante la reacción de oxidación de propano a ácido acrílico..... | 66 |
| 3.1.3 Estudio catalítico durante la reacción de amonoxidación de propano de los sistemas catalíticos Mo-V-Nb-(Te)-O..... | 80 |
| 3.2 Estudios de caracterización superficial adicionales..... | 95 |
| 3.2.1 Caracterización en condiciones verdaderas de reacción mediante espectroscopia Raman <i>Operando</i> | 95 |
| 3.2.2 Caracterización superficial mediante el uso de una reacción test (oxidación de metanol).. | 105 |
| 3.2.3 Caracterización superficial mediante uso de espectroscopia FTIR con moléculas sonda... | 113 |
| DISCUSIÓN INTEGRADORA..... | 132 |
| CONCLUSIONES..... | 135 |
| ANEXO I: Datos de Caracterización Adicionales..... | 136 |
| ANEXO II: Curriculum obtenido en el periodo predoctoral..... | 151 |

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a toda mi familia por el apoyo y cariño; que sin duda, siempre he recibido; esta Tesis es para ellos. Agradecer al Prof. Miguel Ángel Bañares González toda su ayuda, apoyo y amistad, pero sobre todo su compromiso en la realización de todo el trabajo, su confianza en mí para la realización de la Tesis, muchas gracias. También quiero agradecer a la Dra. María Olga Guerrero Pérez toda su paciencia y conocimientos para poder llevar a cabo este trabajo, así como su amistad y afecto, muchas gracias. A ambos les agradezco de por vida por todo lo que he disfrutado y aprendido a su lado, al lado de sus familias, y por supuesto, por la oportunidad que amablemente me dieron, mil gracias. A la Dra. Rosa María Martín Aranda, agradecer toda su ayuda, su amistad y su amabilidad, mil gracias. Agradecer a Elizabeth Rojas García su ayuda y apoyo en todo, así como también a mis compañeras Vanesa Calvino Casilda, Ewelina Joanna Mikolajska, Anna Lewandowska, María José Valero Pedraza, Manuel García Casado su gran ayuda y apoyo, su amistad y su empeño, y sobre todo, su gran compañía, mil gracias.

Agradecer al Prof. Dr. José Luis García Fierro y a todos los investigadores y amigos del Grupo de Energía y Química Sostenible por toda su ayuda y amabilidad, por sus conocimientos que cordialmente compartieron conmigo. Al Grupo de la Prof. Dr. Maria Ziolk, Hanna Golinska-Mazwa, Anna Wojtaszek, Izabela Sobczak, Maciej Trejda, Piotr Decyk, Justyna Florek-Milewska, de la Universidad Adam Mickiewicz, en Poznan, Polonia, por todo su apoyo y amistad en la realización de la estancia y análisis de muestras en su laboratorio. Gracias también a la Unidad de Apoyo, por todos los análisis realizados y por su orientación en la interpretación de resultados, al Sr. Ramón Tome Neches por su amistad y su ayuda en la parte mecánica y diseño en la creación de los sistemas que utilizamos. También agradecer a Andrés Carretero por la ayuda y amistad que me ha brindado siempre.

Me gustaría agradecer también toda la ayuda a Vicente Cortés, Armando, Patricio, Rosa, Mercedes; a los amigos del Instituto de Cerámica y Vidrio, Fernando Rubio Marcos, Pilar Loret, Israel Lorite por toda su ayuda. Agradecer a Kehly Miranda, Ramiro Baeza, Hugo Sergio Galindo y claro, Hugo Sergio Figueiredo, Inkeri Kauppi por toda su ayuda. También agradecer a cada persona que ha colaborado en la realización de esta Tesis Doctoral, sin su invaluable ayuda no hubiera sido posible.

Agradecer también a la gente de Mantenimiento del ICP, Chema y Andrés toda la ayuda en la solución de problemas del laboratorio así como con los equipos.

Agradecer a la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) la beca concedida para la realización de los estudios de Máster y Doctorado. También quisiera agradecer al ICyTDF por el apoyo en el transcurso del trabajo experimental y al Ministerio de Ciencia e Innovación por el proyecto CTQ2008-04261/PPQ.

Gracias a todos.

RESUMEN

En el presente trabajo se han preparado y caracterizado catalizadores MoVNb(Te)O nanoestructurados, los cuales se han estabilizado utilizando γ -Al₂O₃ como soporte. Se han preparado distintas series con el objeto de estudiar el efecto en la composición y en la actividad catalítica de la relación atómica Mo/V, del recubrimiento de fase óxido sobre el soporte, de la atmósfera de calcinación y de la adición de Te como dopante.

En la primera parte, se realiza un estudio convencional en el cual se describe la síntesis y la caracterización de los catalizadores antes y después de reacción mediante distintas técnicas (DRX, Raman, UV-vis, Fisisorción de Nitrógeno, XPS, HRTEM). Se describe también la evaluación catalítica de estos materiales tanto en la reacción de oxidación como en la amonoxidación de propano, para obtener ácido acrílico y acrilonitrilo, respectivamente. En la segunda parte se realizan estudios de caracterización adicionales, que incluyen la caracterización de los sitios activos superficiales en condiciones verdaderas de reacción (espectroscopía Raman *operando*), así como mediante el uso de moléculas sonda y de la reacción de oxidación de metanol como reacción test.

Los resultados obtenidos son muy prometedores, pues se ha logrado identificar nanopartículas de fase activa (M1 y rutilo Mo-V-O), en forma de agregados menores a 10 nm en la superficie de un soporte de alúmina. También se ha demostrado que el comportamiento en reacción de estos catalizadores nanoestructurados es muy prometedor tanto en la reacción de oxidación como de amonoxidación, obteniéndose resultados similares a los reportados en bibliografía con catalizadores máscicos. La ventaja de los catalizadores nanoestructurados es que son más económicos y presentan mejores propiedades mecánicas que los máscicos convencionales.

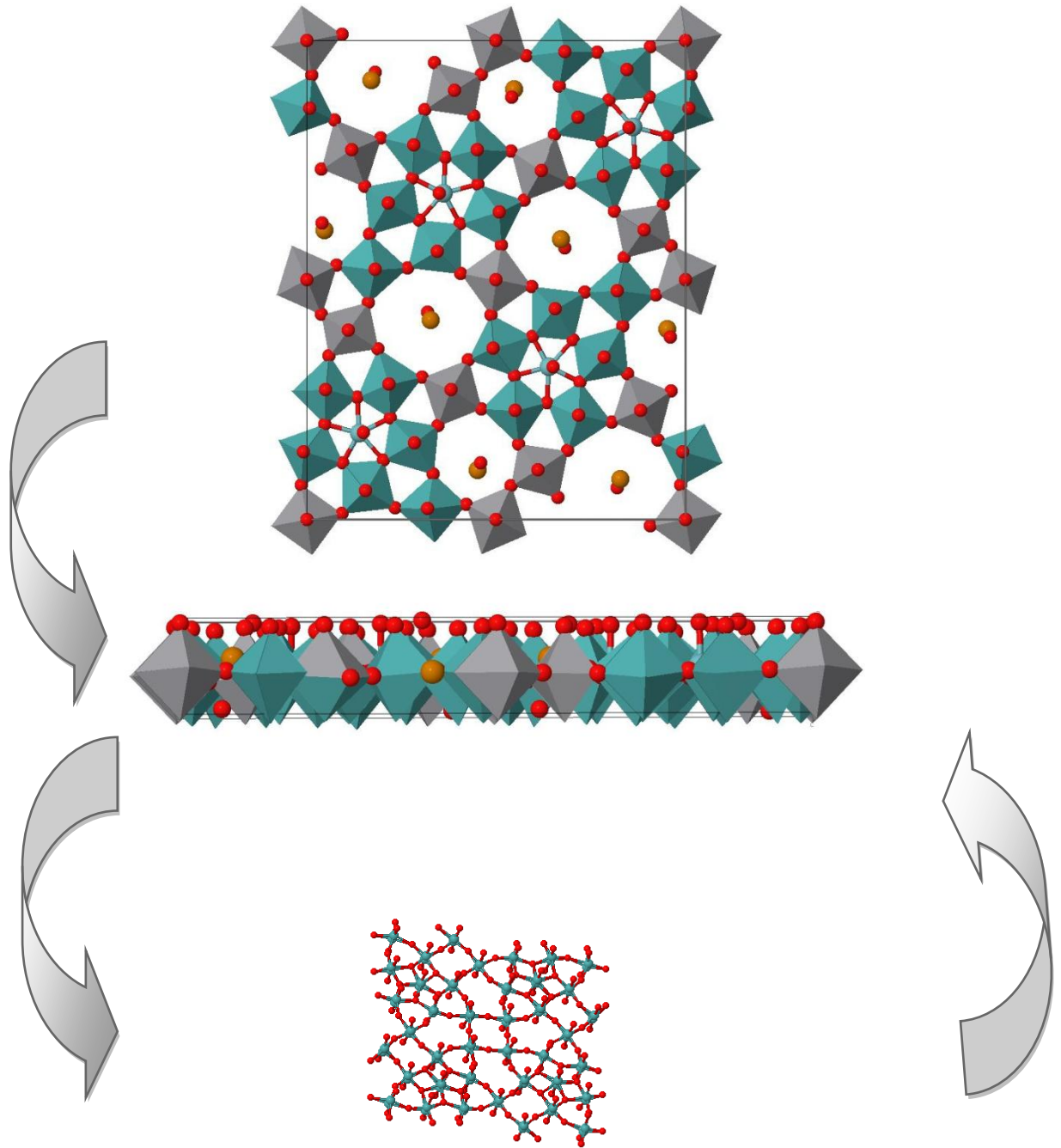
ABSTRACT

Different series of nanostructured MoVNb(Te)O catalysts have been prepared and characterized, such materials have been stabilized by the use of γ -Al₂O₃ as support. The aim was to study the effect of different parameters in both the structure and in the catalytic activity. Such parameters were: Mo/V molar ratio, total oxide phase coverage on the alumina support, calcination atmosphere and addition of Te as dopant.

In the first part, a conventional study has been performed in which is described the synthesis and characterization of catalysts before and after reaction, by different techniques such as XRD, Raman and UVVis spectroscopies, N₂ adsorption, XPS and HRTEM. The catalytic activity has been evaluated during both propane oxidation and ammoxidation, for obtaining acrylic acid and acrylonitrile. In the second part some more additional characterization studies have been performed, under real reaction conditions (*operando* Raman spectroscopy), by the use of probe molecules and with the use of methanol oxidation as reaction test.

The results reported are very promising, since nanoparticles of active phases (M1 and rutile) have been identified (as aggregates lower than 10nm) on the surface of alumina support. In addition, it has been demonstrated how the catalytic behavior of these materials is very promising for both propane oxidation and ammoxidation reactions, since the catalytic behavior is similar to that described in literature with conventional bulk catalytic materials. The advantage of the nanostructured catalysts is that they are more economical and have better mechanical properties.





1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La catálisis en la industria química [1,2,3,4] es de vital importancia ya que la producción de cerca del 60% de los productos químicos necesarios son obtenidos por medio de un proceso catalítico. Por tanto las mejoras en el diseño de catalizadores más económicos y eficaces contribuyen notablemente al desarrollo de procesos más eficientes. Un avance importante en el diseño de catalizadores se puede conseguir a través del diseño de materiales catalíticos nanoestructurados, los cuales tienen al menos una dimensión menor a 100 nm [5]. La catálisis sobre estos materiales, es, por lo tanto, compleja y rica en posibilidades, estando su función definida a escala molecular, y se investiga, por tanto, el diseño de los mismos, ya que multiplican las posibilidades de diseño de los catalizadores a escala molecular [6]. Las aplicaciones de los materiales nanoestructurados prometen tener un gran impacto en la producción, almacenaje, transmisión y utilización de la misma [7] así como aplicaciones en química, física, materiales, ciencias ambientales y atmosféricas y en síntesis petroquímica [8] e ingeniería [9]. La importancia de estas nanopartículas y nanoestructuras en el funcionamiento del catalizador ha estimulado amplios esfuerzos en el desarrollo de métodos para su síntesis y caracterización haciendo esta área de estudio una parte integral de las nanociencias [10].

Las propiedades catalíticas de estos materiales nanoestructurados dependen del tamaño, imperfecciones y arreglos estructurales de sus nanopartículas. Se está tratando de comprender la base de estos efectos para controlarlos y preparar catalizadores que sean económicos, eficientes, selectivos y con buenas propiedades mecánicas [11]. Algunos estudios recientes en catálisis con nanopartículas de metales y óxidos metálicos se han focalizado en la relación de la estructura con la función catalítica [12-13]. Los pequeños cambios que se hagan a la estructura o al tamaño de la partícula alteran las propiedades electrónicas de estos materiales y, por lo tanto, su función catalítica [14].

La ingeniería de los materiales brinda la tecnología necesaria para ejercer el control requerido sobre el tamaño y la morfología de los catalizadores nanoestructurados para aprovechar sus propiedades únicas, estableciéndose diversos métodos de síntesis los cuales están directamente relacionados con las peculiaridades de estos materiales [15].

Los metales de transición son componentes de los catalizadores activos en varias reacciones de interés en la industria química y petroquímica, como por ejemplo en la isomerización, hidroisomerización, hidrocrqueo y oxidaciones-reducciones. Por tanto, es necesario el diseño de catalizadores nanoestructurados con metales de transición como fase activa. Una de las vías para preparar catalizadores basados en nanopartículas de óxidos es mediante la estabilización de tales partículas sobre un soporte, el cual además puede proporcionar alguna propiedad adicional al catalizador, o en su defecto el soporte puede ser inerte. Por ejemplo, uno de los efectos más comunes de los soportes es aportar sitios ácidos o básicos tipos Lewis, que puedan interaccionar con el sustrato incrementando la concentración en la superficie del catalizador y en los alrededores de los sitios activos. Además, los soportes aumentan el área superficial del catalizador y le confieren propiedades mecánicas y de transferencia de calor más adecuadas para su uso en los procesos. Además hay que considerar el efecto carga entre las nanopartículas y el soporte, esta particularidad consiste en transferir la carga del soporte a las nanoestructuras, si éstas se localizan en sitios con vacantes de oxígeno, entonces el soporte podría generar carga en las nanopartículas y hacerlas altamente activas [16].

Estudios previos en nuestro grupo han permitido el diseño de materiales catalíticos nanoestructurados tipo óxido, en concreto, del sistema Sb-V-O [18,19] y V-P-O [20,21], con los cuales se ha demostrado que es posible obtener resultados similares soportando nanopartículas de fase activa sobre un soporte económico y mecánicamente resistente. En el presente trabajo se realiza una aproximación similar con el sistema basado en óxidos de Mo, V, y Nb, que son conocidos como catalizadores activos para reacciones de oxidación parcial de hidrocarburos.

1.1 Oxidación Parcial de Propano para la obtención de Ácido Acrílico.

Debido a la abundancia y bajo costo de los alcanos ligeros, la oxidación selectiva de metano, etano, propano y butano a productos de alto valor añadido, tiene importantes

implicaciones económicas y ambientales. Estos procesos reemplazarían a los actuales que utilizan olefinas como materia prima [22].

En el caso de los procesos de oxidación catalítica heterogénea, las olefinas han sido, hasta el momento, la materia prima más empleada. La obtención a partir de las fracciones ligeras de petróleo, junto a su alta reactividad (que permite que puedan emplearse temperaturas de reacción moderadas, entre 300 y 450 °C), han hecho de las olefinas una de las materias primas básicas en la industria petroquímica. La gran demanda actual y la dificultad de aumentar la producción mundial con los medios existentes hoy en día, junto a motivos medioambientales (alto consumo de energía y tasas de CO₂ relativamente altas asociados al proceso de producción de olefinas), justifican el desarrollo de nuevos métodos de producción de olefinas y/o la sustitución de olefinas por otras materias primas más accesibles, baratas y menos contaminantes.

Como las olefinas se obtienen a gran escala a partir de los correspondientes alcanos, el uso como materia prima del alcano en lugar de la olefina implicaría no tener que preparar previamente la olefina, ahorrándonos un proceso, lo cual energéticamente es muy rentable, a pesar de que energéticamente el proceso a partir del alcano es más costoso, puesto que requiere de una mayor temperatura para su [23]. El propano tiene 8 enlaces C-H (enlaces primarios y secundarios), siendo el enlace secundario C-H más fácil de activar debido a su menor entalpía de disociación (401 kJ/mol) en comparación a los 420 kJ/mol del enlace primario. Estudios de efecto isotópico por sustitución de los hidrógenos en los grupos metilo por deuterio demuestran que en efecto la activación de la molécula de propano para esta reacción tiene lugar en los enlaces C-H de los grupos metileno [66,24].

Uno de los intermedios químicos más interesantes que actualmente se obtiene a partir de propileno es el ácido acrílico pues actualmente se obtiene en un proceso de dos etapas, vía acroleína, usando dos sistemas catalíticos y condiciones de reacción diferentes [25,26,27,28,29]. El ácido acrílico se utiliza en la fabricación de plásticos, barnices, resinas elásticas y adhesivos transparentes, además de ser usado en la fabricación de fibras, gomas sintéticas, resinas sintéticas, adsorbentes, detergentes, adhesivos y polímeros [30,31,32]. La importancia económica de la síntesis directa de ácido acrílico a partir de propano, y teniendo en cuenta la exitosa producción de anhídrido maleico por

medio de la oxidación selectiva de butano, han estimulado los esfuerzos de investigación en este campo [33,34,35]. Muchos intentos se han estado realizando para transformar directamente propano en ácido acrílico pero hasta ahora los catalizadores desarrollados están muy lejos de los requerimientos necesarios para construir una planta comercial [36].

Otra dificultad de esta reacción es la tendencia a la formación de gran variedad de productos de la oxidación parcial como el propileno y la acroleína que son intermedios en la formación del ácido acrílico, además se pueden formar otros compuestos como la acetona, el ácido acético y el acetaldehído que disminuyen la selectividad hacia ácido acrílico [37,38]. Los productos de oxidación pueden ser agrupados como productos-derivados y procesos genéricos en los que interviene la transformación de propano; el propileno, como resultado de la deshidrogenación oxidativa; la acroleína, propanal, acetona, ácido propanóico y ácido acrílico, como productos de oxidación selectiva; el ácido acético, acetaldehído, metanol y formaldehído como productos de rotura oxidativa de enlaces carbono-carbono; el metano y etileno como productos de craqueo y además CO y CO₂ como productos de sobre oxidación (figura 1).

Los centros activos de los catalizadores de oxidación selectiva de alcanos deben ser capaces de activar selectivamente el enlace C-H específico del reactivo. Entre los tipos de reactores que se han estudiado, los reactores tipo Riser, en lecho fluidizado, o reactores de bajo tiempo de contacto, son los que mejor comportamiento podrían presentar para este tipo de aplicaciones. Sin embargo, hasta el momento, los reactores multitubulares de lecho fijo y los reactores de lecho fluidizado son los más empleados en los procesos de oxidación parcial de hidrocarburos.

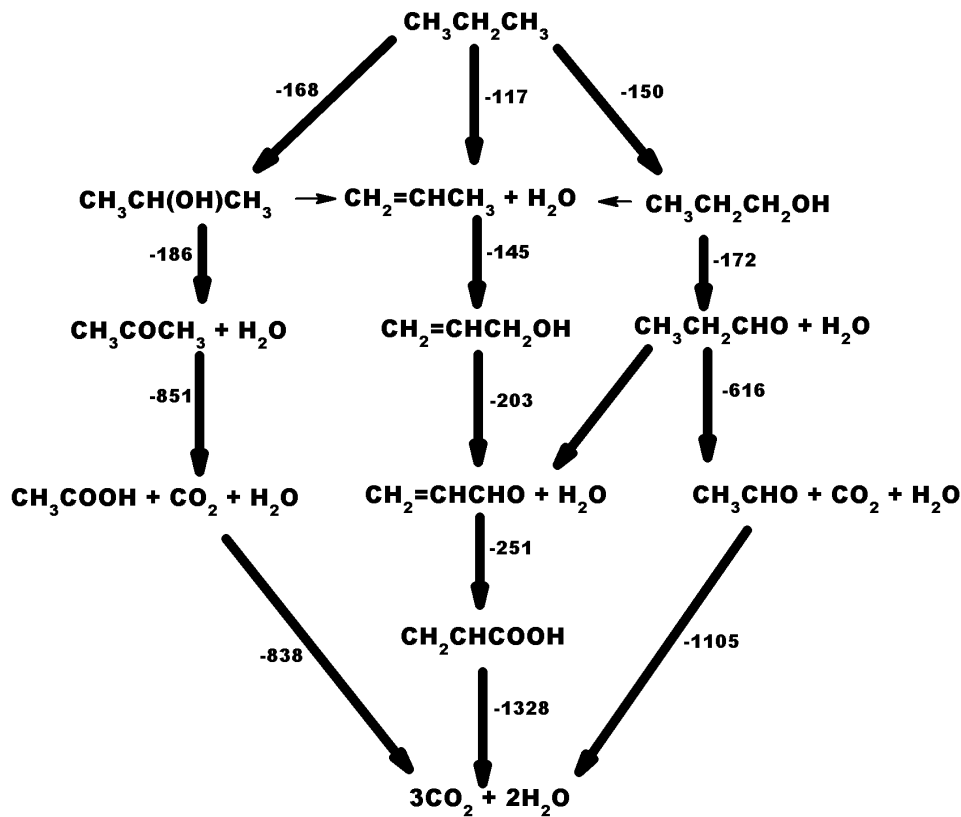


Figura 1. Productos oxigenados obtenidos de los procesos de la oxidación parcial de propano y sus respectivas entalpías estándar de reacción ΔH_r° kJmol⁻¹ [39].

En la figura 2 se muestra un diagrama del proceso y operación de planta actualmente utilizada, el cual está diseñado para producir 50,000 toneladas métricas por año [40]. En el primer paso, el propileno se oxida a 330-370 °C y 1-2 bar, en presencia de vapor de agua y aire en reacción exotérmica, en un reactor tubular de lecho fijo para obtener acroleína. Los productos de reacción se dirigen directamente al segundo reactor, donde se oxidan a 260-300 °C a ácido acrílico. La transformación de propileno y acroleína se encuentra en un 95%, la selectividad hacia ácido acrílico alcanza un 85-90%. La elevada adición de agua conduce a una disolución de ácido acrílico de solo el 20-25% de la que se aísla el producto preferentemente por extracción, y se separa de los productos secundarios por destilación.

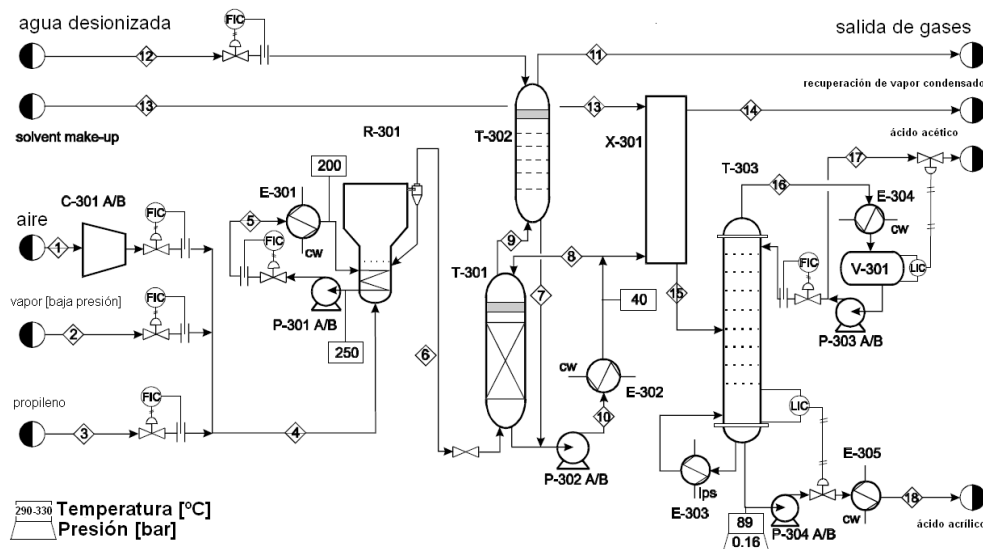


Figura 2. Esquema del proceso para la obtención de ácido acrílico grado polímero a partir de propileno.

Como las dos etapas se diferencian entre sí por sus cinéticas de reacción no se puede alcanzar una selectividad óptima en ácido acrílico con condiciones uniformes de proceso y un único catalizador. Por esta razón se ha desarrollado el proceso en dos etapas que permiten la adecuación óptima de las condiciones de proceso variable y del catalizador. Estos procesos en dos etapas funcionan sobre todo en Japón, Inglaterra, Estados Unidos y Francia por SOHIO, Nippon Shokubai, Mitsubishi Chemical, BASF, Rohm and Haas y Elf Atochem (ATO) [41]. Este proceso industrial de obtención de ácido acrílico posee diferentes inconvenientes que hacen más interesante la posibilidad de configurar un esquema diferente de producción [42].

Los catalizadores usados en este proceso de obtención de ácido acrílico a partir de propileno se basan para la primera etapa de fosfomolibdatos de bismuto (Mo-Bi-P-O) que son utilizados para convertir propileno a acroleína. En la segunda etapa se utilizan catalizadores basados en molibdeno y vanadio promovidos con wolframio, níquel, manganeso o cobre (heteropoliácidos) para convertir la acroleína en ácido acrílico [43,44].

1.1.1 Sistemas Catalíticos Usados en la Oxidación Parcial de Propano.

El desarrollo de catalizadores para la oxidación selectiva de alcanos está fundamentado en conceptos tales como sitio activo aislado y la cooperación de fases [44,45,46], así, los óxidos de los metales de transición muestran una amplia variedad estructural debido a su habilidad para formar diferentes fases variando la relación metal-oxígeno y con ello logrando múltiples estados de oxidación [47]. Estos catalizadores se utilizan directamente como óxidos máxicos o en forma de partículas con tamaños de algunos nanómetros dispersos en un soporte de gran área superficial [48,49]. Considerando los diferentes óxidos de metales de transición estudiados los catalizadores basados en vanadio pueden ser uno de los más efectivos en los procesos de oxidación [50]. Los catalizadores estudiados para la conversión directa de propano a ácido acrílico incluyen óxidos de V-P, Mn-P, Bi-V-Mo y de Bi-V-Nb-Sb-Mo. Los catalizadores de óxidos mixtos de Mo son aplicados en la producción industrial de ácido acrílico [51], junto con V y W forman una fase tipo M_5O_{14} [ICSD 27202][52], $(MoVNb)_5O_{14}$ que es la fase identificada como activa y selectiva en catalizadores industriales utilizados en la oxidación parcial de acroleína [53,54,55]. Contrariamente a los catalizadores usados para la oxidación parcial del propileno, los usados para la oxidación parcial del propano no son todavía altamente selectivos y se detectan un gran número de productos: propileno, acroleína, propanol, acetona, ácido acrílico, ácido propionico, ácido acético, acetaldehído, metanol, formaldehído, metano, etileno, CO y CO₂ [56,57,58,59,60,61].

En muchos de los sistemas catalíticos que contienen vanadio la selectividad a los productos de oxidación parcial se puede modular al combinarle otros elementos, como molibdeno y niobio. Sin embargo, no sólo las características del catalizador y sus centros activos, sino también las características de reactivos y productos deben tenerse en consideración. Así, un factor clave en la selectividad a productos de oxidación parcial durante las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos, es la diferencia de estabilidad entre el reactivo y el producto deseado, ya que cuanto mayor sea esta diferencia, más difícil resultará la obtención de un proceso selectivo. Se ha descrito como el uso de Nb como aditivo mejora notablemente las propiedades catalíticas de diversos sistemas catalíticos tipo óxido [65,66,67].

Las composiciones con relaciones Mo/V mayores a 1 presentan buenos resultados como catalizadores heterogéneos para la oxidación selectiva de propano ó acroleína para obtener ácido acrílico y en la oxidación de etano a etileno ó ácido acético en fase gas. Los catalizadores tipo MoVNbO tiene una actividad y selectividad excelente en la deshidrogenación oxidativa del etano pero una relativamente baja selectividad con el propano. Este comportamiento catalítico de los sistemas basados en óxido de vanadio se debe a su papel específico sobre la activación de los enlaces C-H de las parafinas, y en algunos casos, a su especificidad en la inserción del oxígeno en la molécula activada.

1.2. Amonoxidación de Propano

El acrilonitrilo (AC) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$, se preparó por primera vez en 1893 por el químico francés Ch. Moureu por deshidratación de acrilamida con pentóxido de fósforo. El acrilonitrilo se convirtió en un producto importante tras la segunda guerra mundial, cuando se descubrió que podía incrementar la resistencia de las gomas sintéticas frente a diferentes disolventes. La fabricación de gomas sintéticas constituye la mayor aplicación del acrilonitrilo. La fibra acrílica que se emplea como sustituto del algodón y de la lana que presenta muy buenas propiedades, se empezó a desarrollar a finales de los años cincuenta y se usa en la fabricación de ropa, cortinas y mantas.

En los años cincuenta se desarrollan también algunos plásticos con mejores propiedades (dureza, resistencia frente a compuestos y disolventes, etc) que no se conocían hasta entonces. Estos plásticos son los polímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

Actualmente las principales aplicaciones del acrilonitrilo son:

- 1.- Fibras sintéticas (acrílicas) para la industria textil.
- 2.- Resinas ABS para la industria del automóvil, electrodomésticos, telecomunicaciones y equipos de oficina.
- 3.- Resinas SAN que son usadas en la fabricación de menaje, electrónica, instrumentación y envases.
- 4.- Resinas BARRIERS usadas en fabricación de envases para bebidas carbónicas.

5.- Elastómeros usados en la fabricación de tuberías, juntas y revestimientos resistentes a hidrocarburos.

6.- Acrilamida y poliacrilamidas usadas en la depuración de aguas, tratamiento de minerales y en la industria del papel.

El mayor productor mundial de acrilonitrilo es la empresa BP Chemicals Inc., que dispone de plantas de producción de acrilonitrilo en Lima (199 miles de toneladas de ACN/año), Texas (452 miles de toneladas de ACN/año) y Ohio (298 miles de toneladas de ACN/año). BP Chemicals Inc. tiene una capacidad de 949 miles de toneladas de ACN/año. El 95 % del acrilonitrilo que se produce actualmente en el mundo es mediante el proceso SOHIO. Este proceso fue desarrollado en los años 60 por la empresa SOHIO (hoy BP) y consiste en la oxidación catalítica de propileno y amoníaco con aire, reacción conocida como amonoxidación de propileno. Esta reacción tiene lugar en reactores de lecho fluido y actualmente la emplean 53 plantas en un total de 19 países.

El proceso industrial consta de varias fases:

1.- Reacción de propileno, amoníaco y oxígeno del aire en un reactor de lecho fluidizado, produciendo acrilonitrilo y otros subproductos.

2.- Neutralización y separación del amoníaco no reaccionado con ácido sulfúrico.

3.- Absorción de los gases de reacción con agua.

4.- Destilación extractiva para conseguir la eliminación del acetonitrilo.

5.- Recuperación del ácido cianhídrico mediante destilación (se aprovecha para preparar metacrilato de metilo).

6.- Eliminación de las impurezas y del agua que contiene el acrilonitrilo.

La reacción de obtención de acrilonitrilo tiene lugar en fase gas a una temperatura de unos 430-450°C y en presencia de un catalizador. Esta reacción es fuertemente exotérmica y de mecanismo bastante complejo. Existe además de esta, otras reacciones paralelas y sucesivas que producen acetonitrilo, óxidos de carbono y ácido cianhídrico como subproductos, debido a esto, durante años se ha estudiado nuevos catalizadores para hacer el sistema más selectivo a acrilonitrilo, actualmente se utilizan dos sistemas catalíticos principalmente los sistemas Fe-Bi-Mo-O (BP America) y el Fe-Sb-O (Nitto Industries).

Los estudios cinéticos realizados bajo condiciones normales de operación indican que la reacción es de primer orden con respecto al propileno y de orden cero respecto al amoníaco y al oxígeno. Esto se explica porque la fijación del oxígeno y del amoníaco se realiza previamente a la del propileno que es la más lenta y por lo tanto la que controla la velocidad de la reacción. Al parecer, al fijarse el propileno en los centros activos de la superficie del catalizador pierde un átomo de hidrógeno formándose un intermedio alílico. por tanto, el catalizador debe ser capaz de activar la molécula de propileno mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno α , seguido de la inserción del amoníaco y del resto de procesos que sufre la molécula adsorbida, incluida la abstracción de otro hidrógeno, para culminar con la desorción de la molécula de acrilonitrilo de la superficie del catalizador. Durante este proceso el catalizador queda reducido y se regenera con el oxígeno presente en la alimentación del reactor.

Este proceso constituyó una autentica revolución en los años 60 debido a lo mucho que disminuyó el precio del acrilonitrilo y es un proceso industrial que lleva operativo desde entonces. La amonoxidación de propano sustituiría a la actual amonoxidación de propileno, las empresas Ashai Chemical y Mitsubishi Chemical han puesto en marcha ya una planta de demostración basada en la amonoxidación de propano para la obtención de acrilonitrilo.

1.3 Sistema Catalítico MoVNbTeO usado en procesos de (Amon)oxidación de Propano.

El sistema MoVNbTeO descubierto y patentado por la empresa Mitsubishi Chemical Company [68,69] es activo y selectivo en las reacciones de oxidación parcial de propano. En este sistema se han descrito dos fases activas, la llamada fase M1 $(\text{TeO})\text{M}_3\text{O}_9$ [ICSD 55097][70] con estructura ortorrómbica y la M2 $(\text{Te}_2\text{O})\text{M}_{20}\text{O}_{56}$ [ICSD 55098] con estructura hexagonal, donde M = Mo, V y Nb [71,72] los cuales son isoestructurales con $\text{Cs}_{0.7}(\text{Mo}_{2.3}\text{Nb}_{2.7})\text{O}_{14}$ [73] y KW_3O_9 respectivamente. En la reacción de oxidación, este catalizador presenta un rendimiento del 48.5 % y una selectividad de 60.5% de ácido

acrílico a 380 °C con una relación vapor/propano de 14 [74,75,76,77]. También presenta buenos resultados en la reacción de amonoxidación, en la cual la sola presencia de la fase M1 es capaz de producir una alta selectividad hacia el producto principal, en presencia de M2 y a altas conversiones (86 %) presenta una selectividad de 72% a 420°C con un rendimiento de 61.8% con una relación de 60 % de la fase M1 y 40% de M2 con trazas de la fase $\text{TeMo}_5\text{O}_{16}$ [78]. La fase M1 contiene sitios de V^{5+} mientras que la fase M2 no los presenta, esto sitios son los considerados para activar las parafinas (figura 4). Estos sitios están localizados adyacentes a canales heptagonales en los cuales la parafina puede ser activada, la fase M1 posee estos sitios estratégicamente localizados en los cuales se sitúa cationes de Te^{4+} y que son los responsables de la abstracción de $\alpha\text{-H}$ y cuatro sitios de Nb^{5+} rodeados de cinco átomos de Mo^{6+} . Así la estabilidad de los materiales cristalinos está gobernada por la termodinámica el proceso de síntesis, por la cinética de estas nanopartículas para formarlos en solución [79].

La cooperación entre las fases M1 y M2 en la oxidación selectiva de propano para obtener ácido acrílico ha sido demostrada y confirmada, el producto intermedio primario es el propileno, posteriormente la reacción puede ser una oxidación posterior hacia ácido acrílico a través de acroleína ó ácido acético a través de acetona [80]. Existe sinergismo existente entre las fases M1 y M2; el comportamiento del catalizador mejora así como la selectividad hacia los productos oxigenados si en el catalizador solo están presentes cantidades pequeñas de la fase M2 [81]. Una tercera fase está presente en este tipo de catalizadores, es una fase tipo rutilo con uno ó más elementos molibdeno, vanadio o niobio. Las propiedades mejores de esta nueva fase se deben a que es capaz de recomodar vacantes aniónicas debidas a la reducción en los ciclos catalíticos redox sin presentar colapsos estructurales y con capacidad de transferencia electrónica rápida en la difusión de especies $[\text{O}^{2-}]_L$ entre las vacantes y el oxígeno de la red cristalina [82,83,84,85]. En esencia, éstos catalizadores trabajan con un ciclo tipo Mars-van-Krevelen [86,87], (figura 3). En la tabla 1 se puede ver los sistemas catalíticos usados así como su conversión y rendimiento a distintas temperaturas de reacción.

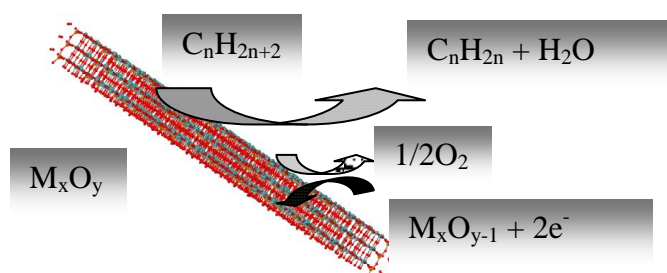


Figura 3. Representación esquemática del mecanismo Mars-van Krevelen.

Muchos de estos sólidos inorgánicos son óxidos complejos consistentes de cuatro ó más especies catiónicas diferentes y son difíciles de preparar [88,89]. Se han investigado distintos métodos de síntesis de este sistema catalítico. Generalmente son preparados de disoluciones acuosas de sus correspondientes sales, aunque también pueden ser obtenidos por medio de métodos hidrotérmicos de síntesis [90,91,92]. La razón de la formación de la estructura tipo rutilo es debido a la sublimación del Te^{4+} generado en condiciones redox ó atmosferas reductoras y presenta áreas superficiales elevadas debido al pequeño tamaño de sus cristales que son capaces de activar la molécula de propano, estas estructuras se obtienen a partir de la fase M1 (figure 4) [93]. Estas estructuras tipo rutilo conteniendo molibdeno reportadas por primera vez tenían una estequiometría aproximada de $Sb_{0.92}^{5+}V_{0.68-3x}^{4+}V_{0.24}^{3+}Mo_{2x}^{6+}\phi_{0.16+x}O_4$ donde ϕ representa las vacancias catiónicas por el reemplazo de átomos de V^{4+} por átomos de Mo^{6+} [94,95].

Tabla 1. Sistemas catalíticos usados en reacciones de Oxidación Parcial de Propano (% Rendimiento AA)

| Catalizador | Alimentación (Estequiometría) | Temperatura (°C) | Conversión (%) | Rendimiento (%) | REF. |
|--|--|---------------------|-------------------|--------------------|-------|
| $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ | $\text{C}_3/\text{aire}/\text{H}_2\text{O}$ 1/15/36 % vol | 380 | 80 | 48 | [96] |
| $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.24}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ | $\text{C}_3/\text{aire}/\text{H}_2\text{O}$ 1/15/12-15 % vol | 390 | 71 | 42 | [97] |
| $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.25}\text{Nb}_{0.12}\text{K}_{0.013}\text{O}_x$ | $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ | 420 | 49 | 33 | [98] |
| Ce/VPO | $\text{C}_3/\text{aire}/\text{H}_2\text{O}$ | 420 | 28 | 19 | [31] |
| $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.16}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_x$ | $\text{C}_3/\text{aire}/\text{H}_2\text{O}$ 4.4/7/31 % vol | 380 | 50 | 16 | [99] |
| $\text{V}_1\text{P}_{1.1}\text{O}$ | $\text{C}_3/\text{aire}/\text{H}_2\text{O}$ | 420 | 46 | 15 | [100] |
| $\text{Mo}_1\text{V}_{0.5}\text{Te}_{0.17}\text{O}_x$ | $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ 3/4.5/21/18 ml/min | 360 | 26 | 13 | [101] |
| $\text{H}_{1.26}\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{P}_1\text{V}_1\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ | $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 30/40/30 % vol | 380 | 47 | 13 | [102] |
| $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Sb}_{0.25}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_x$ | $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 4.4/7/62.3/26.3 % vol | 400 | 21 | 12 | [103] |
| $\text{H}_3\text{C}_n\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40}/\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ | $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 6.3/7.5/56.7/29.5 | 400 | 50 | 11 | [104] |
| $\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Nb}_{0.04}\text{Bi}_{0.08}\text{Sb}_{0.08}\text{K}_{0.08}\text{O}_x$ | $\text{C}_3/\text{aire}/\text{H}_2\text{O}$ 5/2/12-14.6 % vol | 400 | 19 | 6 | [105] |
| $\text{H}_{3-n}\text{Sb}_n\text{P}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$ | $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 15/10/35/40 % vol | 340 | 10 | 2 | [106] |
| MoSnO_x | $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 50/20/30 % vol | 360 | 4 | 2 | [107] |
| MoVXZSiO con Z=Te, Sb y | $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 1/0.05-3/1-10% vol | | 35-45 | 35-45 | [108] |

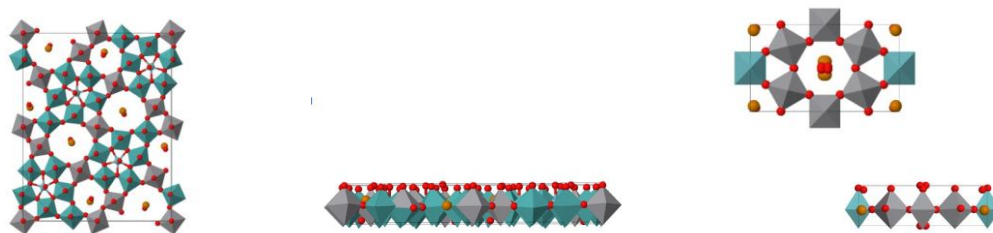


Figura 4. Planos ab de las fases A) M1 y B) M2. Los átomos de V^{5+} ocupan los sitios pentagonales bipiramidales [109,110].

La presencia de agentes reductores durante la preparación afecta fuertemente la naturaleza de las fases cristalinas y su actividad catalítica [120]. Además de estos factores, las temperaturas y tiempo de calcinación tienen una influencia crucial en la composición de las fases presentes así como el grado de reductibilidad de los iones metálicos los cuales son relacionados al desempeño catalítico [121,122]. Así los catalizadores preparados con ácido oxálico ó ácido tartárico presentan diferentes propiedades de aquellos catalizadores sin utilizar estos compuestos, así, la adición de estos agentes origina un aumento significativo en las relaciones de las fases M1/M2 presentes en los catalizadores [123,124,125]. También se ha visto que agregando agentes químicos que controlan la etapa de secado se puede obtener materiales con mayor área superficial ayudando a formar poros pequeños y uniformes [126]. La sublimación de Te^{4+} también incrementa este grado de reducción sugiriendo la importancia de la presencia de aniones oxalato en la reductibilidad y en la cantidad del Te sublimado en los diferentes procesos de síntesis y evaluación catalítica [127].

1.4 Catalizadores Soportados

Soportes tipo Óxido

Una forma de aumentar el área es reduciendo el tamaño de las partículas de catalizador, lo cual aumenta la relación superficie-volumen, así surgen los catalizadores soportados, que constituyen una parte importante de los catalizadores heterogéneos.

En este tipo de materiales se emplea una pequeña cantidad de fase activa que se deposita en la superficie de otro material con área superficial mucho mayor, normalmente un sólido inerte poroso llamado soporte. Además, el uso del soporte permite la estabilización de las nanopartículas de fase activa, las cuales durante el transcurso de la reacción tienden a sinterizar. De este modo, la estabilización de nanopartículas por un soporte permite aumentar la exposición de centros activos y permite reducir el coste del catalizador. En general, la incorporación de óxidos metálicos sobre un soporte le confiere buenas propiedades mecánicas, y además permite modular el comportamiento catalítico. El uso de un soporte permite utilizar una menor cantidad de fase activa, así los catalizadores son más baratos. Además, la caracterización de los nano agregados no está dominada por la señal abrumadora de la masa, y es posible estudiar la señal de las capas más externas, expuestas a los reactivos y que es la responsable del acto catalítico; pudiéndose establecer así las relaciones estructura-actividad.

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y, por tanto, alta área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos. La actividad adicional de los soportes permite el desarrollo de rutas catalíticas en las que se requiere la intervención de centros catalíticos de distinta naturaleza para llegar al producto deseado (catalizadores multifuncionales). Los soportes más habituales son sólidos porosos tales como óxido de aluminio, óxido de sílice, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de niobio, zeolitas y carbones activados. La elección del soporte para una determinada fase activa en un catalizador es muy importante debido a que puede asegurar la dispersión y la formación de las fases activas para una reacción específica, impidiendo la sinterización y mejorando la velocidad de difusión de reactivos y productos siendo estable a las condiciones de reacción, del proceso y de regeneración [128]. El más común de los soportes catalíticos porosos usados en la industria petroquímica es la γ - Al_2O_3 la cual es capaz de soportar los componentes catalíticos, incrementar el área superficial del catalizador e incrementar el grado de dispersión de los componentes activos. Se denomina alúmina a una serie de sólidos iónicos de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, donde n varía entre 0 y 3.

El óxido de aluminio (alúmina) puede presentar numerosas estructuras. Las alúminas se utilizan comúnmente como adsorbentes y desecantes, debido a su elevada área superficial, son especialmente importantes como catalizadores o soportes catalíticos que se emplean en numerosos procesos industriales, bien directamente como catalizadores (proceso Claus), o bien como soporte de compuestos catalíticamente activos. Derivan del calentamiento producido de forma natural o artificial de los precursores cristalinos $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ y amorfo $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})]$. A partir de estos precursores se puede generar una serie de alúminas de transición, cuya estructura depende del precursor, la temperatura final y el modo de calentamiento. Durante la termólisis, los grupos hidroxilo se combinan perdiéndose agua por deshidratación. Cuando se calienta a temperaturas inferiores a 600°C , se forma la serie del γ -grupo también llamadas alúminas de baja temperatura, con estructuras tipo ρ , χ , η y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos materiales tienen la fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, donde $n < 0.6$. A mayores temperaturas, $800\text{-}1100^\circ\text{C}$, se produce el δ -grupo que son alúminas de alta temperatura, consideradas como alúminas prácticamente anhidras, e incluye estructuras del tipo κ , θ y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, todas con mayor cristalinidad que las del γ -grupo. Bajo condiciones convencionales provee una estabilidad térmica adecuada. En el punto final de este proceso, que ocurre al calentar a temperaturas superiores a 1100°C , se forma el corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, una de las sustancias más duras que se conocen y la forma termodinámicamente más estable del Al_2O_3 . Cuando son expuestas al agua, la superficie de estas alúminas de transición se hidrata, dando una capa superficial de grupos hidroxilo. Todas estas alúminas poseen diferentes propiedades físicas como densidad, área superficial o volumen y diámetro medio de poro. La γ -alúmina, cuya forma típica de obtención es calentando bohemita entre 400 y 500°C , posee una estructura tipo espinela con defectos y generalmente tiene un área superficial entre $100\text{-}300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La transformación hacia $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es topotáctica, es decir, tiene lugar mediante un reordenamiento con sólo pequeños cambios en la estructura cristalina. La eliminación de agua (estructural e intersticial) y el incremento de la densidad, sin que tenga lugar un reordenamiento completo de la estructura cristalina, pueden provocar la aparición de microporos. Esta transformación a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produce por una condensación interna de protones y grupos hidroxilos que elimina la mitad de los

átomos de oxígeno de las capas de bohemita, causando un colapso y reordenando los átomos de oxígeno en un empaquetamiento cúbico compacto.

El campo de los materiales porosos se encuentra en plena expansión debido al gran interés tecnológico que despiertan sus potenciales aplicaciones como tamices moleculares, adsorbentes catalizadores o soportes para los mismos, gracias a su elevada área superficial lo que determina sus aplicaciones la forma, conectividad y distribución de los poros y, principalmente su, tamaño. Así la distribución de tamaño de poro estrecha se relaciona con su capacidad para obtener alta selectividad, la posibilidad de controlar el diámetro de poro dentro de un amplio rango, lo que aumenta el número de posibles aplicaciones y su alta estabilidad térmica o hidrotérmica, baja toxicidad, adecuado tamaño de partícula, todo ello dependiendo de la aplicación a la que estén destinados.

1.5 OBJETIVOS DE LA TESIS

El presente proyecto contempla diferentes actividades que tienen por fin preparar catalizadores nanoestructurados tipo óxido soportado basados en el sistema Mo-V-Nb-Te-O, cuyo método de preparación se optimizará, y que serán caracterizados de manera precisa en condiciones controladas de atmósfera y temperatura. El tamaño reducido de estas partículas permitirá estudiar la estructura superficial al minimizar la señal de la masa.

La utilización de soportes estabiliza las fases nanoestructuradas de los óxidos metálicos soportados. Esta nueva aproximación ha permitido determinar la naturaleza del ciclo catalítico en los catalizadores para las reacciones de (amon)oxidación de propano a acrilonitrilo y ácido acrílico respectivamente. La evaluación catalítica se realizará en dos tipos de equipos: i) convencional para las medidas de microactividad; y ii) en un reactor catalítico apto para el estudio espectroscópico simultáneo (Reacciones *operando*).

Con todo ello, se pretende:

1. Establecer el protocolo de síntesis necesario para la obtención de nanopartículas de fase activa tipo óxido en la superficie del soporte catalítico

2. Evaluar el efecto de los distintos parámetros de síntesis (relación atómica Mo/V, recubrimiento de fase óxido sobre el soporte y atmósfera de calcinación), en la estructura y actividad, tanto en oxidación como en (amon)oxidación de propano.
3. Esclarecer el papel que desempeña el telurio como aditivo del sistema Mo-V-Nb-O.
4. Identificar la naturaleza y la función de los centros activos y el papel que desempeñan molibdeno, vanadio, niobio y telurio.
5. Alcanzar un entendimiento de la relación estructura-actividad de los catalizadores nanoestructurados.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Bañares, M.A., Mestl, G., *Adv. Catal.* **52**, 43-128, (2009)
- ² Bañares, M.A., “Raman Spectroscopy” in *In-situ Spectroscopy of Catalysts*, Ed. H.S. Nalwa, American Scientific Publishers, (2004)
- ³ Shiju, N.R., Gulians, V.V., *Appl. Catal.* **356**, 1-17, (2009)
- ⁴ Goddard, G.A., Chenoweth, K., Pudar, S., Van Duin, A.C.T., Cheng, M.J., *Top. Catal.*, **50**, 2-18, (2008)
- ⁵ Hamal, D.B., Kalebaila, K.K., Kablunde, K.J., “Mixed Metal Nanomaterials”, Ed. Challa Kumar, Wiley-VCH, pag. 139, (2009)
- ⁶ Park, S.E., Sujandi, *Curr. Appl. Physics* **8**, 664-668, (2008)
- ⁷ Adams, C., *Top. Catal.* **52**, 924-934, (2009)
- ⁸ Glaspell, G., Hassan, M.A., Elzatahry, A., Abdalsayed, V., El-Shall, M.S., *Top. Catal.* **47**, 22-31, (2008)
- ⁹ Kung, H.H., Kung, M.C., *Catal. Today* **97**, 219-224, (2004)
- ¹⁰ Bell, A.T., *Science* **299**, 1688-1691, (2003)
- ¹¹ Cortés, V., *Top. Catal.* **52**, 962-969, (2009)
- ¹² Ueda, W., Sadakane, M., Ogihara, H., *Catal. Today* **132**, 2-8, (2008)
- ¹³ Rao, C.N.R., Kulkarni, G.U., Thomas, P.J., Edwards, P.P., *Chem. Eur. J.* **8**, 28-35, (2002)
- ¹⁴ Bañares, M.A., *Top. Catal.* **52**, 1301-1302, (2009)
- ¹⁵ Canioni, R., Marchal-Roch, C., Leclerc-Laronze, N., Haouas, M., Taulèlle, F., Marrot, J., Paul, P., Lamonier, C., Paul, J.F., Loridant, S., Millet, J.M.M., Cadot, E., *Chem. Commun.* **47**, 6413-6415, (2011)
- ¹⁶ Heiz, U., Landman, U., “Nanocatalysis”, Springer, Heidelberg, (2006)
- ¹⁸ Guerrero-Pérez, M.O., Fierro, J.L.G., Bañares, M.A., *Top. Catal.* **41**, 43-53, (2006)
- ¹⁹ Guerrero-Pérez, M.O., Fierro, J.L.G., Vicente, M.A., Bañares, M.A., *J. Catal.* **206**, 339-348, (2002)
- ²⁰ Mikolajaska, E., Rojas-García, E., López-Medina, R., Lewandowska, A.E., Fierro, J.L.G., Bañares, M.A., *Appl. Catal. A* **404**, 93-102, (2011)
- ²¹ Guerrero-Pérez, M.O., Rosas, J.M., López-Medina, R., Bañares, M.A., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., *Catal. Commun.* **12**, 989-992, (2011)
- ²² Johnson, B.F.G., *Top. Catal.* **24**, 147-159, (2003)
- ²³ Kim, Y.C., Ueda, W., Moro-oka, Y., *Catal. Today* **13**, 673-678, (1992)
- ²⁴ Chen, K., Khodakov, A., Yang, J., Bell, A.T., Iglesia, E., *J. Catal.* **186**, 325-333, (1999)
- ²⁵ Guerrero-Pérez, M.O., Herrera, M.C., Malpartida, I., Larrubia, M.A., Alemany, L.J., *Catal. Today* **133**, 919-924, (2008)
- ²⁶ Lintz, H.G., Müller, S.P., *Appl. Catal. A* **357**, 178-183, (2009)
- ²⁷ Oliver, J.M., López Nieto, J.M., Botella, P., *Catal. Today* **96**, 241-249, (2004)
- ²⁸ Solsona, B., Vázquez, M.I., Ivars, F., Dejoz, A., Concepción, P., López Nieto, J.M., *J. Catal.* **252**, 271-280, (2007)

- ²⁹ López Nieto, J.M., *Top. Catal.* **41**, 3-15, (2006)
- ³⁰ Yang, X.J., Feng, R.M., Ji, W.J., Au, C.T., *J.Catal.*, **253**, 57-65, (2008)
- ³¹ Lin, M.M., *Appl. Catal. A* **207**, 1-16, (2001)
- ³² García González, E., López Nieto, J.M., Botella, P., González-Calbet, J.M., *Chem. Mater.*, **14**, 4416-4421, (2002)
- ³³ Balcells, E., Borgmeier, F., Grißtede, I., Lintz, H.G., *Catal. Lett.* **87**, 195-199, (2003)
- ³⁴ Roussel, M., Bouchard, M., Bordes Richard, E., Karim, K., Al-Sayari, S., *Catal. Today* **99**, 77-87, (2005)
- ³⁵ Solsona, B., Ivars, F., Concepción, P., López Nieto, J.M., *J. Catal.* **250**, 128-138, (2007)
- ³⁶ Grasselli, R.K., *Catal. Today* **49**, 141-153, (1999)
- ³⁷ Zanthoff, H.W., Buchholz, S.A., Pantazidis, A., Mirodatos, C., *Chem. Eng. Sci.* **54**, 4397-4405, (1999)
- ³⁸ Naraschewski, F.N., Jentys, A., Lercher, J.A., *Top. Catal.* **54**, 639-649, (2011)
- ³⁹ Lin, M., Desai, T.B., Kaiser, F.W., Klugherz, P.D., *Catal. Today* **61**, 223-229, (2000)
- ⁴⁰ Weissrnel, K., Arpe, H.J., "Industrielle Organische Chemie 2" Ed. Verlag Chemie, Weinheim, GmbH, pag. 271, (1978)
- ⁴¹ Kampe, P., Giebeler, L., Samuelis, D., Kunert, J., Drochner, A., Haab, F., Adams, A.H., Ott, J., Endres, S., Schimanke, G., Buhrmester, T., Martin, M., Fuess, H., Vogel, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3577-3589, (2007)
- ⁴² Fang, W., Ge, Q., Yu, J., Xu, H., *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 1962-1967, (2011)
- ⁴³ Petrotex, US Patents 3607966 (1971), 3666687 (1972)
- ⁴⁴ Ivars Barceló, F., Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, (2010)
- ⁴⁵ Schlögl, R., Knop-Gericke, A., Hävecker, M., Wild, U., Frickel, D., Ressler, T., Jentoft, R.E., Wienold, J., Mestl, G., Blume, A., Timpe, O., Uchida, Y., *Top. Catal.* **15**, 219-228, (2001)
- ⁴⁶ Ramli, I., Botella, P., Ivars, F., Meng, W.P., Zawawi, S.M.M., Ahangara, H.A., Hernandez, S., López Nieto, J.M., *J. Mol. Catal. A* **342-343**, 50-57, (2011)
- ⁴⁷ Dieterle, M., Mestl, G., Jäger, J., Uchida, Y., Hibst, H., Schlögl, R., *J. Mol. Catal. A* **174**, 169-185, (2001)
- ⁴⁸ Bell, A.T., *Science* **299**, 1688-1691, (2003)
- ⁴⁹ Schlögl, R., Abd Hamid, S.B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1628-1637, (2004)
- ⁵⁰ Weckhuysen, B.M., Keller D.E., *Catal. Today* **78**, 25-46, (2003)
- ⁵¹ Uchida, Y., Mestl, G., Ovsitser, O., Jäger, J., Blume, A., Schlögl, R., *J. Mol. Catal. A* **187**, 247-257, (2002)
- ⁵² Roedel, E., PhD Thesis, TU Berlin, (2006)
- ⁵³ Mestl, G., *J. Raman Spectrosc.* **33**, 333-347, (2002)
- ⁵⁴ Mestl, G., *Top. Catal.* **38**, 69-82, (2006)
- ⁵⁵ Guerrero-Pérez, M.O., Herrera, M.C., Malpartida, I., Larrubia, M.A., Alemany, L.J., Bañares, M.A., *Catal. Today* **126**, 177-183, (2007)

- ⁵⁶ Bettahar, M.M., Costentin, G., Savary, L., Lavalley, J.C., *Appl. Catal. A* **145**, 1-48, (1996)
- ⁵⁷ Baca, M., Millet, J.M.M., *Appl. Catal. A* **279**, 67-77, (2005)
- ⁵⁸ Wu, J.M., Yang H.P., Fan, Y.N., Xu B.L., Chen Y., *J. Fuel Chem. Technol.* **35**, 684-690, (2007)
- ⁵⁹ Chen, L., Liang, J., Lin, H., Weng, W., Wan, H., Védrine, J.C., *Appl. Catal. A* **293**, 49-55, (2005)
- ⁶⁰ Baca, M., Aouine, M., Dubois, J.L., Millet, J.M.M., *J. Catal.* **233**, 234-241, (2005)
- ⁶¹ Ballarini, N., Battisti, A., Cavani, F., Cericola, A., Cortelli, C., Ferrari, M., Trifiro, F., Arpentinier, P., *Appl. Catal. A* **307**, 148-155, (2006)
- ⁶⁵ Guerrero-Pérez, M.O., Fierro, J.L.G., Bañares, M.A., *Catal. Today* **118**, 366-372, (2006)
- ⁶⁶ Guerrero-Pérez, M.O., Martínez-Huerta, M.V., Fierro, J.L.G., Bañares, M.A., *Appl. Catal. A* **298**, 1-7, (2006)
- ⁶⁷ Ushikubo, T., *Catal. Today* **57**, 331-338, (2000)
- ⁶⁸ Grasselli, R.K., Buttrey, D.J., DeSanto Jr., P., Burrington, J.D., Lugmair, C.G., Volpe Jr., A.F., Weingand, T., *Catal. Today* **91**, 251-258, (2004)
- ⁶⁹ DeSanto Jr., P. Buttrey, D.J., Grasselli, R.K., Pyrz, W.D., Lugmair, C.G., Volpe Jr., A.F., Vogt, T., Toby, B.H., *Top. Catal.* **38**, 31-40, (2006)
- ⁷⁰ Celaya-Sanfiz, A., PhD Thesis, TU Berlin, (2008)
- ⁷¹ Baca, M., Pigamo, A., Dubois, J.L., Millet, J.M.M., *Top. Catal.* **23**, 39-46, (2003)
- ⁷² Guliants, V.V., Bhandari, R., Al-Saeedi, J.N., Vasudevan, V. K., Soman, R.S., Guerrero-Pérez, M.O., Bañares, M.A., *Appl. Catal. A* **274**, 123-132, (2004)
- ⁷³ Li, X., Buttrey, D.J., Blom, D.A., Vogt, T., *Top. Catal.* **54**, 614-626, (2011)
- ⁷⁴ Tu, X., Furuta, N., Sumida, Y., Takahashi, M., Niiduma, H., *Catal. Today* **117**, 259-264, (2006)
- ⁷⁵ Ushikubo, T., Koyasu, Y., Wajiki, S., JP Patent 95,10801 (1995)
- ⁷⁶ Ushikubo, T., Nakamura, H., JP Patent 94,279351 (1994)
- ⁷⁷ Ueda, W., Vitry, D., Katou, T., *Catal. Today* **99**, 43-49, (2005)
- ⁷⁸ Cavani, F., Teles, J.H., *ChemSusChem* **2**, 508-534, (2009)
- ⁷⁹ Grasselli, R.K., Buttrey, D.J., Burrington, J.D., Andersson, A., Holmberg, J., Ueda, W., Kubo, J., Lugmair, C.G., Volpe Jr., A.F., *Top. Catal.* **38**, 7-16, (2006)
- ⁸⁰ Ishchenko, E.V., Andrushkevich, T.V., Popova, G.Ya., Chesalov, Yu.A., Plyasova, L.M., Ishchenko, A.V., Kardash, T.Yu., Dovlitova, L.S., *Catal. Ind.* **2**, 291-298, (2010)
- ⁸¹ Wang, H., Deng, Z., Chu, W., Yang, W., *React. Kinet. Catal. Lett.* **97**, 233-241, (2009)
- ⁸² Yuan, L., Guliants, V.V., *J Porous Mater.* **16**, 613-622, (2009)
- ⁸³ Grasselli, R.K., Burrington, J.D., *Adv. Catal.* **30**, 133-162, (1981)
- ⁸⁴ Schlögl, R., *Top. Catal.* **54**, 627-638, (2011)
- ⁸⁵ Millet, J.M.M., *Top. Catal.* **38**, 83-92, (2006)
- ⁸⁶ Mars, P., van Krevelen, D.W., *Chem. Eng. Sci. Special Suppl.* **3**, 41-59, (1954)
- ⁸⁷ Dubois, J.L., *Catal. Today* **99**, 5-14, (2005)

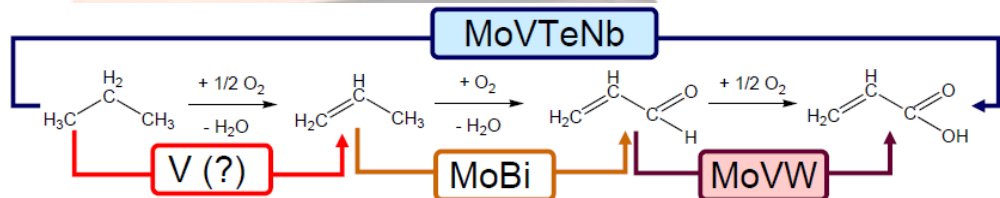
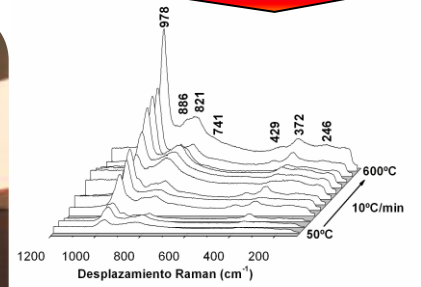
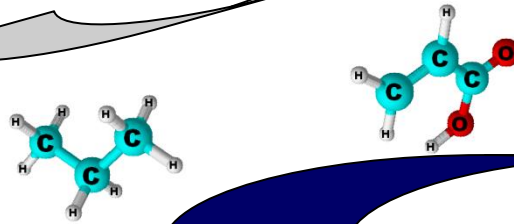
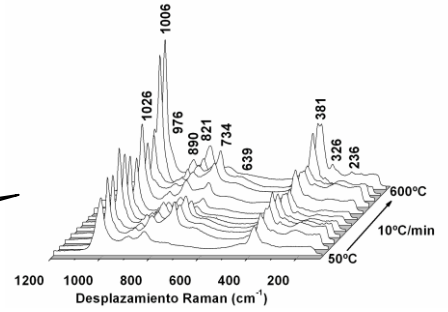
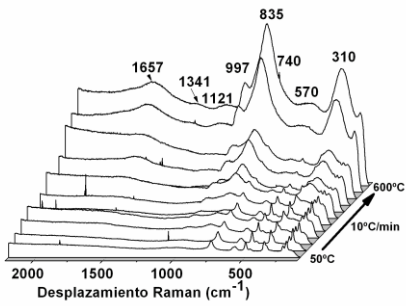
- ⁸⁸ Thomas, J.M., Chem. Phys. Chem. **9**, 1363-1365, (2008)
- ⁸⁹ Feng, R.M., Yang, X.J., Ji, W.J., Zhu, H.Y., Gu, X.D., Chen, Y., Han, S., Hibst, H., J. Mol. Catal. A **267**, 245-254, (2007)
- ⁹⁰ Solsona, B., López Nieto, J.M., Oliver, J.M., Gumbau, J.P., Catal. Today **91-92**, 247-250, (2004)
- ⁹¹ Lintz, H.G., Müller, S.P., Appl. Catal. A **357**, 178-183, (2009)
- ⁹² Rane, V.H., Rodemerck, U., Baerns, M., J. Mol. Catal. A **245**, 161-166, (2006)
- ⁹³ Song, L., Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad de Cincinnati, Estados Unidos de América, (2006)
- ⁹⁴ Cimini, M., Millet, J.M.M., Ballarini, N., Cavani, F., Ciardelli, C., Ferrari, C., Catal. Today **91-92**, 259-264, (2004)
- ⁹⁵ Cimini, M., Millet, J.M.M., Cavani, F., J. Solid State Chem. **177**, 1045-1052, (2004)
- ⁹⁶ Mitsubishi Chemical Corp., US Patent 5,380,933 (1995)
- ⁹⁷ Rohm and Hass, US Patent 6,180,825 (2001)
- ⁹⁸ Mitsubishi Chemical Corp., Japanese Patent 98,120,617 (1998)
- ⁹⁹ Toagosei Co. Ltd., US Patents 5,994,580 (1999) y 6,432,870 (2002)
- ¹⁰⁰ Wang, Z., Wei, W., Liu, G., Mao, G., Kuang, D., Acta Petroleum Sinica **14**, 21, (1998)
- ¹⁰¹ Oshihara, K., Haano, T., Ueda, W., Top. Catal. **15**, 153-160, (2001)
- ¹⁰² Mizuno, N., Tateishi, M., Iwamoto, M., Appl. Catal. A **128**, L165-L170, (1995)
- ¹⁰³ Toagosei Co. Ltd., US Patents 5,994,580 (1999) y 6,432,870 (2002)
- ¹⁰⁴ Lyons, J.E., Volpe Jr., A.F., Ellis, P.E., Karmakar, S., US Patent 5,990,348 (1999)
- ¹⁰⁵ Bartek, J., Ebner, A., Brazdil, J., US Patent 5,198,580 (1993)
- ¹⁰⁶ Li, X., Iglesia, E., Appl. Catal. A **334**, 339-347, (2008)
- ¹⁰⁷ Blanchard, G., Ferre, G., EP Patent 609,122-A1 (1994)
- ¹⁰⁸ Dubois, J.L., Ueda, W., Y. Endo, EP 1704919-A1, (WO2006100128-A1), (2006)
- ¹⁰⁹ Korovchenko, P., Shiju, N. R., Dozier, A. K., Graham, U.M., Guerrero Pérez, M.O., Guliants, V.V., Top. Catal. **50**, 43-51, (2008)
- ¹¹⁰ Blom, D.A., Li, X., Mitra, S., Vogt, T., Buttrey, D.J., ChemCatChem **3**, 1028-1033, (2011)
- ¹²⁰ Popova, G.Y., Andrushkevich, T.V., Aleshina, G.I., Plyasova, L.M., Khramov, M.I., Appl. Catal. A **328**, 195-200, (2007)
- ¹²¹ Mestl, G., Linsmeier, Ch., Gottschall, R., Dieterle, M., Find, J., Herein, D., Jäger, J., Uchida, Y., Schlögl, R., J. Mol. Catal. **162**, 463-492, (2000)
- ¹²² Botella, P., López Nieto, J.M., Solsona, B., Mifsud, A., Márquez, F., J. Catal. **209**, 445-455, (2002)
- ¹²³ DeSanto Jr., P., Buttrey, D.J., Grasselli, R.K., Lugmair, C.G., Volpe, A.F., Toby, B.N., Vogt, T., Top. Catal. **23**, 23-38, (2003)
- ¹²⁴ Grasselli, R.K., Burrington, J.D., Buttrey, D.J., DeSanto Jr., P., Lugmair, C.G., Volpe Jr., A.F., Weingand, T., Top. Catal. **23**, 5-22, (2003)

¹²⁵ Murayama, H., Vitry, D., Ueda, W., Fuchs, G., Anne, M., Dubois, J.L., Appl. Catal. A **318**, 137-142, (2007)

¹²⁶ Kum, S.S., Park, Y.S., Moon, S.H., Korean J. Chem. Eng. **28**, 1364-1371, (2011)

¹²⁷ Ivars, F., Botella, P., Dejoz, A., López Nieto, J.M., Concepción, P., Vázquez, M.I., Top. Catal. **38**, 59-67, (2006)

¹²⁸ Arai, H., Machida, M., Appl. Catal. A **138**, 161-176, (1996)



2. PARTE EXPERIMENTAL

2.- Parte Experimental

2.1 Caracterización de catalizadores convencional.

2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una longitud de onda ($\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$) de magnitud muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos \AA).

Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libre de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva. Otra ventaja importante es que no requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas. Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada.

Según la longitud de onda y de las relaciones de fase de esta radiación dispersada, nos podemos referir a procesos elásticos, o inelásticos (dispersión Compton), dependiendo de que no cambie, o cambie, la longitud de onda, y de coherencia o incoherencia según que las relaciones de fase se mantengan en el tiempo y en el espacio, o no. Los intercambios de energía y momento que se producen pueden incluso dar lugar a la expulsión de un electrón fuera del átomo, seguido de la ocupación del nivel de este electrón por electrones de niveles superiores. Un átomo se considera como un conjunto de Z electrones (su número atómico), por lo tanto, se esperaría que dispersara Z veces lo que un electrón. Pero las distancias entre los electrones de un átomo son del orden de la longitud de onda de los rayos X, por lo que aparecen relaciones de fase entre las ondas dispersadas por cada electrón, dando lugar a efectos de interferencia parcialmente destructiva.

Así que un átomo sólo dispersa Z veces en la dirección de los rayos X incidentes, mientras que decrece a medida que aumenta q , y cuanto más difusa sea la nube de la distribución electrónica alrededor del núcleo, mayor será la reducción.

Los rayos X dispersados por varios átomos de un material, originan radiación en todas direcciones, produciéndose interferencias debido a los desfases coherentes inducidos por los vectores interatómicos que fijan la posición relativa de los átomos. En una molécula o en un agregado de átomos, este efecto se conoce como efecto de interferencia interna, mientras que nos referiremos como efecto de interferencia externa al que se produce entre moléculas o entre agregados. Los diagramas de dispersión reflejan la intensidad relativa de cada uno de estos efectos. Cuando el agregado de átomos está estructurado según una red periódica tridimensional, de forma que los átomos constituyen nudos de esta red, las relaciones geométricas precisas entre los átomos del agregado dan lugar a diferencias de fase muy particulares.

Se producen composiciones cooperativas entre las ondas dispersadas y la muestra actúa como una red de difracción de tres dimensiones. En estas condiciones, los efectos de interferencia externa producen efectos de dispersión estructurados en picos de intensidad máxima y que pueden ser definidos según otra red, recíproca de la red directa anterior, produciéndose unas pautas o diseños típicos. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión de los rayos. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

1. El fenómeno de difracción en muestras cristalinas tiene carácter discreto, espectral.
2. Las direcciones y la repetición de la red que forma el espectro no dependen del factor de estructura, es decir, sólo dependen de la red directa. El conocimiento de estas direcciones permite conocer la forma y el tamaño de la celdilla unidad directa, que así controla la posición de los máximos de difracción.
3. La intensidad de los máximos depende del valor del factor de estructura en esa dirección, es decir, en ese punto recíproco, y estos máximos sólo dependen del contenido de la distribución atómica dentro de la celdilla unidad, que es lo que controla las intensidades de los máximos. Es decir, dan información sobre la estructura atómica dentro de la celdilla unidad.

4. El espectro total de difracción es el efecto de difracción del agregado atómico que forma la celdilla unidad muestreado en los puntos del espectro de difracción de la red cristalina que lo estructura.
5. En esencia, pues, la difracción de rayos X, consiste en medir las intensidades de la mayor cantidad posible de haces difractados del espectro tridimensional de difracción, obtener de ellas los módulos de los factores de estructura, y de sus valores, mediante algún procedimiento de asignación de fases a cada uno de estos factores, permite reconstruir la distribución electrónica en la celdilla elemental, cuyos máximos corresponderán a las posiciones atómicas y se puede expresar mediante la ecuación de Bragg [1](figura 5), en la forma:

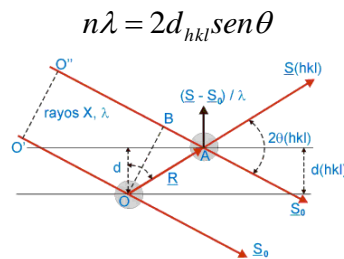


Figura 5. Descripción geométrica de la dirección del máximo de difracción debido a la interferencia constructiva entre los átomos de los planos de espaciado $d_{(hkl)}$

Siendo n un número entero, todos los átomos situados sobre la secuencia de planos paralelos a uno dado de índices con distancia al origen hkl que sea un múltiplo entero de d_{hkl} , difractarán en fase y se producirá un máximo de intensidad en la dirección de difracción. Esta ecuación de Bragg tiene una interpretación sencilla, y es que durante la interacción cristal-radiación se produce una situación de máxima difracción, el fenómeno es como si la radiación incidente se estuviera reflejando en la secuencia de planos cristalinos de índices hkl y espaciado d_{hkl} . Por otro lado, esta ecuación encierra las típicas relaciones de reciprocidad de la difracción, entre espaciado / dirección ó entre posición / momento: a menor espaciado, mayor ángulo y viceversa; redes directas con celdillas elementales grandes producen haces muy próximos, y viceversa. Los patrones de Difracción de Rayos X se han obtenido en un difractor Seifert 3000P XRD con una fuente de radiación Cu $K\alpha$ emitiendo a $\lambda=0.15418$ nm equipado con un monocromador de grafito.

Las medidas se llevaron a cabo a 40 kV de potencia, 30 mA de intensidad en el rango de $2\theta = 4$ a 70° a una velocidad de adquisiciones de $2^\circ/\text{min}$.

2.1.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite la detección y cuantificación de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador así como la caracterización del estado de oxidación y la coordinación de un elemento determinado. Esta técnica es comúnmente aplicada para la caracterización de superficies determinando las correlaciones entre la estructura electrónica de la superficie y la actividad catalítica [2]. Esta técnica se basa en el análisis de la distribución de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos por una muestra al ser irradiada con una fuente de rayos X de baja energía. El impacto con fotones de frecuencia variable sobre la superficie de una muestra no da lugar a la emisión de fotoelectrones hasta alcanzar una frecuencia umbral.

A frecuencias más altas, el exceso de energía de los fotones incidentes es transformado en energía cinética de los fotoelectrones emitidos. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. La utilidad de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las mediciones realizadas en los primeros 10 nm de una superficie. Así, aplicando el principio de conservación de la energía puede calcularse la energía de ligadura (E_b) de los electrones emitidos por un átomo determinado según la siguiente expresión [3]:

donde $h\nu$ es la energía de la radiación incidente; E_k , la energía cinética de los electrones emitidos analizados y ϕ , la función de trabajo de espectrómetro que es la energía mínima necesaria de los electrones para poder ser detectados por el espectrómetro. La función de trabajo es la energía mínima requerida para impulsar un electrón hacia el más alto nivel ocupado en el vacío.

El potencial de ionización de un electrón (equivalente a la energía de ligadura) depende del entorno químico del átomo al que pertenece, por tanto la diferencia de energía entre un elemento en estado libre y el mismo elemento como parte de un compuesto observada por XPS proporciona información sobre el estado de oxidación de un elemento determinado así como el número de ligandos que posee y el carácter iónico/covalente del enlace que los une a dicho elemento.

Los análisis cuantitativos se realizan mediante estudio de la relación de áreas integradas bajo cada pico para los diferentes elementos. Introduciendo los apropiados factores de corrección se puede determinar el porcentaje de cada elemento presente siempre en los primeros 10 nm de la superficie y exceptuando H y He. Por otra parte, el análisis por XPS permite conocer la composición química en la superficie del catalizador ya que la profundidad de escape de los electrones primarios se limita a unas pocas capas y la intensidad de la señal observada es función de los átomos presentes en la muestra. El análisis químico no sólo puede realizarse en la superficie sino también a una profundidad controlada. Además la estructura electrónica de pequeñas partículas por la coordinación de los átomos metálicos y con la interacción con el material de soporte. El análisis XPS provee información acerca de la banda de valencia y el nivel básico particularmente en metales dispersos en un soporte [4].

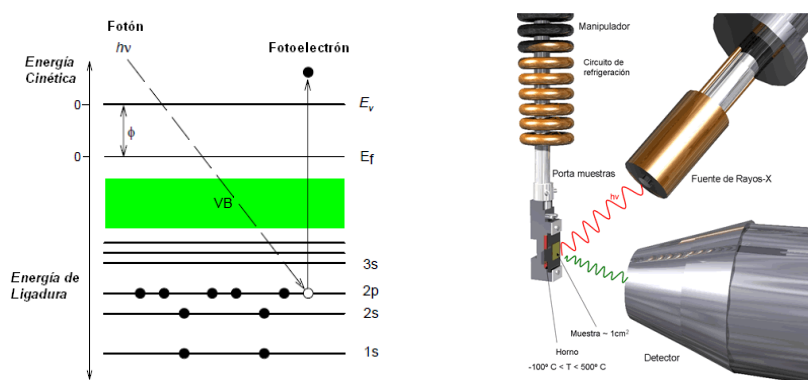


Figura 6. Superficie irradiada con una fuente de rayos X de alta energía y emisión de electrones de un nivel electrónico inferior.

Los espectros XPS se han obtenido en un espectrofotómetro VG Escalab 200R equipado con analizador electrónico semiesférico y una fuente de rayos X $MgK\alpha$ ($h\nu =$

1254.6 eV donde $1 \text{ eV} = 1.6302 \times 10^{-19} \text{ J}$) a una potencia de 120 W. La contaminación por carbono se ha tomado como referencia (284.6 eV). Los factores de sensibilidad publicados por Wagner [5] fueron usados para cuantificar los diferentes elementos en la superficie; la deconvolución de las curvas fue realizada con el software XPS Peak Fit considerando ser combinaciones de funciones Gaussianas y Lorentzianas en una relación 80/20, trabajando con una línea base tipo Shirley y un error estimado de $\pm 0.1 \text{ eV}$.

2.1.3 Fisisorción de Nitrógeno (BET)

En un catalizador típico existen uno o más grupos de poros, los cuales dependiendo del tamaño y volumen se clasifican en diferentes clases [6]:

- 1.-Microporos (tamaño < 2 nm), ultramicroporos (tamaño < 0.7 nm)
- 2.-Mesoporos (2 nm < tamaño < 50 nm)
- 3.-Macroporos (tamaño > 50 nm)

Los poros pueden tener una forma regular ó más comúnmente irregular, dependiendo de la forma geométrica se representa la forma del poro: cilindros (en algunos óxidos como la alúmina y magnesia), láminas (en carbones activados y arcillas) y esferas sólidas conectados con huecos (en la sílice y muchos otros sólidos obtenidos de geles). Los sólidos tienen una superficie total mucho más grande que la superficie externa correspondiente, debido a la contribución de las paredes del poro. El conocimiento de los parámetros morfológicos ayuda a comprender la evolución del catalizador durante su preparación para así modificar el método y obtener los resultados deseados, también es una herramienta para comprender el comportamiento catalítico en una cinética de reacción, ya que los procesos catalíticos toman lugar en la superficie del catalizador y así el área afecta fuertemente la actividad catalítica. También el fenómeno de desactivación es fuertemente afectado por el tamaño de poro. Las características morfológicas de interés son el área superficial, volumen de poro y la distribución del área y tamaño de poro.

La adsorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición (77 K) representa la técnica más ampliamente usada para determinar el área superficial del catalizador así

como caracterizar su textura porosa. El punto de partida es la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de nitrógeno adsorbido a cierta presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura porosa del sólido, acorde a la clasificación de la IUPAC, existen 6 tipos de isotermas, pero sólo 4 son usualmente reportadas en la caracterización de catalizadores (figura 7).

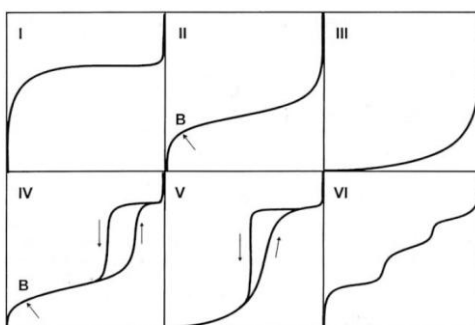


Figura 7. Isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

1. Sólidos macroporosos (tipo II). A una presión relativa baja se forma una monocapa de moléculas adsorbidas, este es el proceso prevaeciente, mientras que a una presión relativa alta toma lugar la adsorción en multicapas.
2. Sólidos mesoporosos (tipoIV). A presiones relativas bajas el proceso no difiere del que pasa en los sólidos macroporosos. A presiones relativas altas la adsorción en los mesoporos conduce a la formación de multicapas hasta que la condensación capilar toma lugar incrementando el volumen de adsorción. Este tipo de materiales tienen isotermas de adsorción continua y muchos óxidos utilizados como soportes se encuentran dentro de esta clasificación.
3. Sólidos microporosos (tipo I). La adsorción toma lugar también a presiones relativas bajas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato.
4. Sólidos ultramicroporosos uniformes (tipo VI). La presión a la cual se da la adsorción depende de la interacción superficie-adsorbato, además, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso completo ocurre a una presión relativa bien definida.

5. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

La desorción del adsorbato forma ciclos de histéresis, esto debido a la forma del poro, y de acuerdo con la IUPAC existen cuatro tipos de ciclos de histéresis:

1.-Histéresis tipo H1 y H2. Estos tipos son característicos de sólidos consistentes de partículas entrecruzadas por canales cilíndricos hechos por aglomerados (consolidados) ó aglomerados (no consolidados) de partículas esferoidales. En ambos casos los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (tipo H1) ó no uniforme (tipo H2). El ciclo de histéresis es usualmente atribuido al diferente tamaño de la boca y cuerpo del poro, o a comportamientos diferentes en la adsorción y desorción en la cercanía de los poros con forma cilíndrica.

2.-Histéresis tipo H3 y H4. Estos ciclos de histéresis son usualmente encontrados en sólidos consistentes de agregados o aglomerados de partículas formando poros en forma de láminas con tamaño y forma de poro uniforme (tipo H4) ó no uniforme (tipo H3).

3.-No histéresis. Este es el caso de poros con forma de cilindros, conos y cuñas cerrados, los poros del catalizador son irregulares.

El modelo desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) [7], determina el volumen de la monocapa (V_m) del adsorbato, así como el área superficial del sólido (A_s) a través de la ecuación:

$$A_s = \frac{V_m}{22414} N_a \sigma$$

Donde N_a es el número de Avogadro y σ el área cubierta por una molécula de nitrógeno, valor generalmente aceptado como 0.162 nm^2 .

El valor V_m puede ser estimado por medio del cálculo de los parámetros de la ecuación de BET asumiendo que:

1. el calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme),
2. la interacción lateral de moléculas adsorbidas es despreciable,

3. las moléculas adsorbidas pueden actuar como una superficie de adsorción nueva y el proceso puede repetirse por sí solo y,

4. el calor de adsorción de todas las monocapas, menos la primera, es igual al calor de condensación.

Acorde al modelo, el volumen adsorbido (V_{ads}) depende de la presión relativa ($P/P_0 \cdot V_m$) tiene un parámetro C relacionado al calor de adsorción y licuefacción (si el valor de C es alto, la interacción adsorbato-adsorbente es fuerte), el parámetro n formalmente relacionado al promedio de número de capas que pueden ser formadas en el sólido. Si n tiende a infinito, la ecuación toma la forma conocida como ecuación de BET de dos parámetros:

$$V_{ads} = V_m \frac{CP/P_s}{(1 - P/P_s)(1 + (C-1)P/P_s)}$$

Las isotermas de adsorción de nitrógeno se han realizado en un equipo automático Micromeritics ASAP-2000. Antes de los experimentos de adsorción, las muestras fueras degasificadas a 140°C por 2h. Los valores de área superficial fueron calculados de las isotermas de adsorción tomando un valor de 0.164 nm² para la molécula de N₂ a -196°C.

2.1.4 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)

La espectroscopia por reflectancia difusa UV-visible es una técnica espectroscópica usada para determinar la estructura electrónica y tamaño de óxidos metálicos de transición [8]. La posición de los bordes de absorción es sensible al enlace entre poliedros de óxidos metálicos, y ha sido usado para caracterizar el incremento en el tamaño de la partícula de aislantes nanocristalinos y materiales semiconductores. La función de Kubelka-Munk $F(R)$ para muestras de espesor infinito fue usada para convertir las medidas de reflectancia ($R_{muestra}$) en su espectro equivalente de absorción usando como material de referencia la reflectancia de politetrafluoretileno (R_{PTFE}).

$$R = \frac{R_{muestra}}{R_{PTFE}}$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S}$$

El borde de absorción óptica de energía es definida como la mínima energía requerida por un fotón para excitar un electrón de un orbital molecular de más alta ocupación de la banda de valencia, a un orbital molecular desocupado en la banda de conducción, y existen dos tipos básicos de transiciones electrónicas, directa e indirecta. Las transiciones directas requieren solo que los fotones exciten electrones mientras que las transiciones indirectas también requieren vibraciones y energías acopladas de la estructura del cristal (fonones). La energía depende del coeficiente de absorción α para semiconductores en la región cercana al corte de absorción y esta dado por:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_0)^\eta}{h\nu}$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente y E_0 es el borde de absorción óptica de energía; el exponente η depende del tipo de transición óptica causada por la absorción del fotón. Con una elección apropiada de η , una gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/\eta}$ vs. $h\nu$ nos proporciona una relación lineal entre el borde y la línea de intercepción sobre la abscisa (a $(\alpha h\nu)^{1/\eta} = 0$) dando la información de el borde de absorción óptica de energía E_0 . En la caracterización por reflectancia difusa UV-vis los datos no pueden ser utilizados directamente de la medición de los coeficientes de absorción (α) debido a las contribuciones de la dispersión en los espectros de reflectancia, sin embargo, los coeficientes de dispersión dependen débilmente de la energía y $F(R)$ es proporcional al coeficiente de absorción. Una gráfica de $[F(R) \cdot h\nu]^{1/\eta}$ vs. $h\nu$ puede ser usada para determinar el borde de absorción de energía [9,10].

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis se realizaron en un espectrómetro Ava Light DHS equipado con una lámpara de deuterio-halógeno que cubre el rango de 215 -2500 nm, obturador TTL y fibra óptica SR. Se utilizo como referencia un estándar de politetrafluoretileno (PTFE) y los datos de reflectancia fueron convertidos a espectros de absorción usando la función de Kubelka-Munk $F(R)$. El espesor de la pastilla utilizada fue de 2 mm y 20 mg de peso.

2.1.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una de las técnicas más poderosas para caracterización de sólidos y superficies de importancia tecnológica. La alta resolución ($\sim 1\text{cm}^{-1}$) y su amplio rango espectral ($50\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$) permite la determinación de la naturaleza de las especies moleculares, la identificación de las fases sólidas cristalinas y la determinación de la estructura de fases no cristalinas superficiales.

La radiación dispersada por un sólido sobre el que se hace incidir una radiación monocromática, y se representa la intensidad frente a la diferencia de frecuencias entre la radiación incidente y la dispersada se obtiene el espectro Raman que es independiente de la frecuencia incidente. El efecto Raman como un proceso concertado de dispersión inelástica de la radiación es un proceso muy poco intenso, por lo que para poder observarlo es necesaria una fuente muy intensa. De aquí que el láser juega un papel decisivo en el desarrollo de la espectroscopia Raman y que es aplicable a cualquier estado de agregación. La dificultad más destacable de la espectroscopia Raman es la interferencia entre la radiación dispersada por una muestra y la proveniente de la fluorescencia. La espectroscopia Raman es complementaria a la espectroscopia infrarroja en donde los modos de vibración molecular tienen un cambio en la polarizabilidad en lugar de un cambio en el momento bipolar.

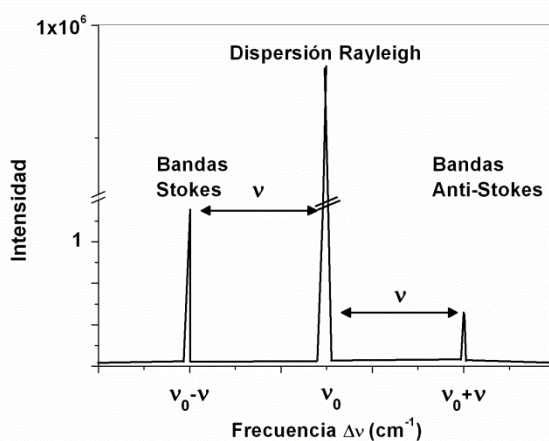


Figura 8. Dispersión de la radiación durante la adquisición de un espectro Raman.

Los modos vibracionales internos de óxidos metálicos soportados en óxidos pueden ser monitoreados, asignando las configuraciones y la simetría molecular específica, así como detectar la presencia de especies monoméricas o poliméricas dispersas, o de agregados cristalinos. Además, la mayoría de los soportes catalíticos,

como la Al_2O_3 no presentas bandas de vibración Raman o presentan muy pocos y bien conocidas, y eso permite caracterizar una pequeña cantidad de fase activa [11,12]. Además, esta técnica se puede utilizar en condiciones controladas de presión y temperatura (*in situ*), así como en condiciones de reacción, como se explica en el siguiente apartado.

Los espectros Raman se han obtenido en un sistema Renishaw 1000 equipado con un solo monocromador, un detector tipo CCD (Charge Coupled Device) a -73°C y un microscopio Olympus. Las muestras se excitaron con un láser de Argón ionizado Spectra Physics, emitiendo radiación discreta a 514.5 nm, correspondiente a la luz verde visible en el espectro electromagnético con una potencia de 1.9 mW, una resolución espectral de 3 cm^{-1} y una adquisición de 10 acumulaciones por 30 s cada espectro.

2.1.6 Reacciones *In situ* y Raman *operando*

La espectroscopia Raman *in situ* consiste en registrar los espectros en una celda que permite controlar tanto la temperatura como la atmósfera, por tanto las aplicaciones son numerosas, pues permite, por ejemplo, obtener los espectros durante un proceso programado de reducción (TPR-Raman) u oxidación (TPO-Raman), o para investigar reacciones superficiales de adsorbatos con moléculas químicas utilizadas como “moléculas sonda” (TPSR-Raman) [13]. Por otro lado, la espectroscopia Raman *operando* consiste en registrar los espectros del catalizador en condiciones verdaderas de reacción [14,15,16,17], según se verifica por análisis en línea, simultáneo, de la actividad del catalizador. Por tanto, *operando* supone un grado más avanzado que *in situ*. Por tanto, la espectroscopia Raman en la caracterización del catalizador, tanto en la preparación [18,19] como durante la reacción química en condiciones de operación es una poderosa herramienta útil para establecer las relaciones entre las condiciones de síntesis y la actividad catalítica con la estructura del catalizador [20,21]. Ello se debe fundamentalmente a la posibilidad de poder caracterizar las fases activas, así como los cambios que sufren durante el transcurso de la reacción [22,23].

Por tanto, el conocimiento que se tenga de la estructura en la superficie del catalizador es clave para el desarrollo y optimización de catalizadores más eficaces. También se puede obtener información sobre la desactivación, por ejemplo, con esta

técnica también es posible ver las deposiciones carbonosas como el coque que se forma durante reacciones con hidrocarburos en reacciones heterogéneas en las que se pueden identificar aquellas que son de carácter alifático de las que son de carácter grafitico [24, 25].

Es muy importante que en el diseño del reactor-celda operando se considere que no afecten las contribuciones de reacciones homogéneas y que esté libre de limitaciones difusionales o cualquier perfil [26]. En el presente trabajo se ha utilizado una celda fabricada en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (Figura 9) con un reactor de cuarzo de lecho fijo acoplado a un termopar. En la figura 9 se puede observar el esquema de la celda de reacción *operando*, el reactor de lecho fijo es de cuarzo con paredes de calidad óptica, el catalizador se encuentra en medio del reactor y confinado con carburo de silicio (SiC) y sellado con un poco de lana de cuarzo tanto a la entrada como a la salida. La temperatura del reactor se controla mediante un termopar tipo K.

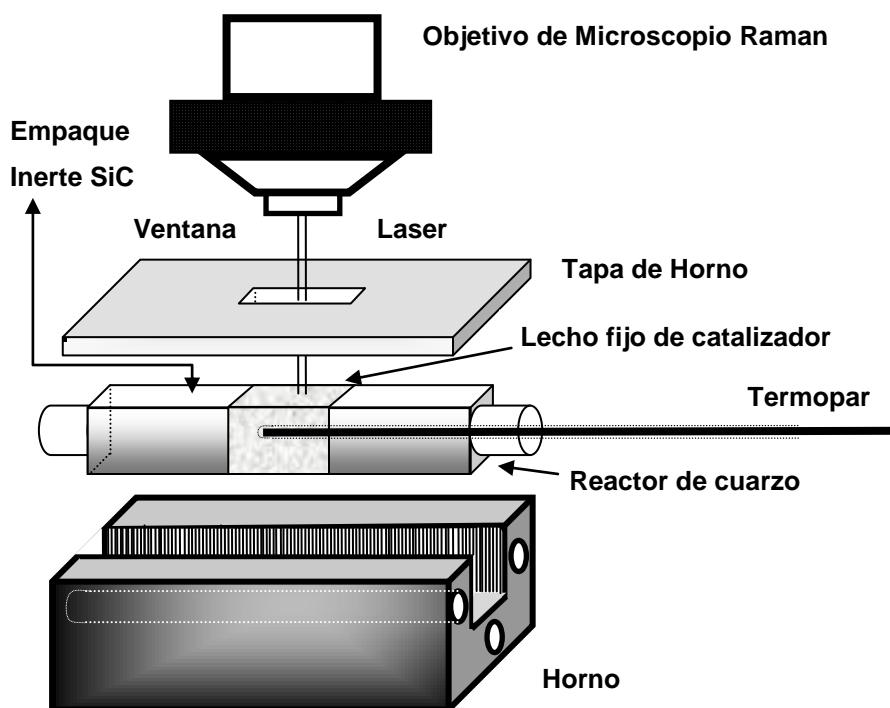


Figura 9. Celda de reacción *operando* acoplado al sistema micro Raman [27].

Para los análisis *In Situ* se utilizó una celda LINKAM TS-1500 en la cual las muestras fueron tratadas en aire sintético (50 ml/min) para la adquisición de los [38]

espectros Raman en condiciones de deshidratación. Los espectros en condiciones de hidratación se obtuvieron a temperatura ambiente borboteando la corriente de aire a través de agua destilada. En la figura 10 se muestra la celda usada para obtener los espectros Raman *In Situ*.



Figura 10. Celda LINKAM TS1500 usada para obtener los espectros Raman *In Situ*.

2.1.7 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

El conocimiento de la *microestructura* de los sólidos es fundamental para optimizar tanto los métodos de preparación como las propiedades de los materiales. La Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy- HRTEM) es la técnica más poderosa para estudiar y caracterizar la estructura de los catalizadores, al permitir obtener información a diferentes niveles y de forma complementaria. En este caso la imagen se genera mediante la interferencia de más de un haz difractado, de manera que aparece un contraste de fase con el que poder analizar la muestra con una resolución estructural por debajo de 0.2 nm.

A través el estudio e interpretación de las imágenes estructurales con resolución a nivel de las distancias interatómicas es posible entender mejor la relación entre la estructura atómica de los materiales (sobre todo en el caso de los sólidos no moleculares) y las propiedades fisicoquímicas que presentan. Más recientemente se ha

logrado llegar al límite de información de los microscopios electrónicos de emisión de campo (hasta < 0.1 nm) obteniendo imágenes interpretables, lo cual permite incluso resolver elementos ligeros como el oxígeno en presencia de otros más pesados.

Por otro lado, con un microscopio electrónico pueden obtenerse diagramas de difracción del área iluminada por el haz de electrones, es decir, se puede obtener información de un cristal a nivel muy local. El método convencional para la adquisición de estos diagramas consiste en el empleo de un haz electrones prácticamente paralelo iluminando la muestra, seleccionando el área deseada del cristal mediante una apertura: difracción de electrones de área seleccionada (selected area electron diffraction – SAED).

La longitud de onda de los electrones en el haz incidente viene dada por una forma modificada de la ecuación:

—

donde la energía adquirida por los electrones es $E = eV$ y V es el voltaje de aceleración, expresado en kilovoltios. Las imágenes se forman porque los diferentes átomos interactúan y absorben electrones en diferente extensión. La situación en la que átomos individuales de los elementos pesados se separan más que varios parámetros de red se puede resolver mediante la técnica TEM [28].

Los electrones interactúan con más fuerza con la materia que los rayos X o los neutrones que posean energías o longitudes de onda comparables. Para una dispersión normal de electrones de unos 100 keV, la distancia promedio atravesada por los electrones se llama *paso libre promedio*, que varía desde varias docenas de nanómetros para elementos ligeros hasta decenas, o quizás centenas, de nanómetros para elementos pesados. La parte principal del haz electrónico transmitido por la muestra consiste en electrones que no han sufrido dispersión alguna. El haz también contiene electrones que han perdido energía mediante dispersión inelástica, sin desviación de su paso, así como electrones que han sido reflejados por varios planos cristalográficos hkl . Para poder producir lo que se llama una imagen de campo brillante, la abertura se inserta de tal forma que sólo permita que pase el haz de electrones transmitidos sin desviación.

El análisis de los rayos X característicos de las muestras, es una de las diversas técnicas con las que analizar su composición.

La técnica EDX (*Energy Dispersive X Ray Microanalysis*) permite detectar la presencia de un elemento cuya concentración sea de algunos cientos de partes por millón (ppm). Esta técnica analiza los fotones de rayos X generados por la muestra, al incidir sobre ella el haz electrónico del SEM. Para ello se emplea un analizador multicanal que discrimina los fotones de rayos X en función de su energía. En el análisis de los resultados deben tenerse en cuenta el número atómico Z de los elementos estudiados, así como la absorción de rayos-X y los fenómenos de fluorescencia. Dichas correcciones, conocidas como ZAF, se realizan de modo automático en el sistema comercial empleado.

Para obtener las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución se utilizó un equipo JEOL-JEM-2100F de emisión de campo equipado con un sistema de microanálisis Oxford INCA Energy TEM 200 EDS (Espectrómetro de Dispersión de Energía) de Rayos-X operando a 200 kV con una resolución entre puntos de 0.19 nm. Los catalizadores fueron dispersados en etanol por medio de un equipo de ultrasonido por 20 minutos y se depositó una pequeña parte (2 gotas) en una malla de Cu de 300 rejillas recubierta por una capa de carbono; que una vez evaporado el disolvente se mete a la cámara de vacío del equipo y se mantiene por 1 h para la adquisición de las imágenes.

2.1.8 Espectroscopia de absorción infrarroja (IR) con transformada de Fourier (FTIR)

El potencial de la espectroscopia IR en el campo de la química fue reconocido ya en los años 30 del siglo XX cuando se construyeron los primeros equipos IR. Las necesidades analíticas asociadas con la producción comercial de goma sintética estimularon el desarrollo comercial de la espectrometría IR y estudios básicos en este campo. Hasta los años 60 se utilizaron equipos dispersivos que utilizaban monocromadores de prisma o red. Un avance considerable se alcanzó con la introducción de la técnica de transformada de Fourier (FTIR). Este procedimiento está basado en el interferómetro de Michelson, desarrollado inicialmente para determinar con exactitud la velocidad de la luz, y en el método del matemático francés Fourier que permite convertir la información obtenida (interferograma) en un espectro.

El rápido desarrollo de las tecnologías de los láseres y la computación son responsables del predominio actual de los equipos FT-IR, rápidos y sensibles, especialmente exitosos en su combinación con las técnicas cromatográficas. Los primeros micro-espectrómetros IR, para el análisis de áreas muy pequeñas mediante el acoplamiento de un microscopio al espectrómetro, fueron producidos también en la década del 50 pero la sensibilidad alcanzada entonces era muy baja, obteniéndose espectros de pobre calidad. La micro-espectroscopia IR resurge con fuerza mediante la tecnología FTIR a partir de 1983, convirtiéndose en un procedimiento eficaz en varios campos de la química incluyendo el análisis químico y catalítico.

La sección de mayor utilidad práctica de la extensa región IR es la que se extiende entre 4000 y 650 cm^{-1} denominada región infrarroja media. Aún una molécula relativamente sencilla puede dar lugar a un espectro de absorción IR muy complejo. Puede decirse que el espectro IR caracteriza a una estructura molecular: dos moléculas diferentes deben mostrar espectros IR diferentes (a excepción de los isómeros ópticos).

Esta propiedad ha sido utilizada ampliamente en la caracterización de compuestos orgánicos. La existencia de extensas bases de datos de espectros IR permite el uso de esta técnica acoplada a sistemas cromatográficos en la identificación y determinación rápida de componentes de mezclas orgánicas y en la detección de intermedios químicos formados en la adsorción de moléculas sonda (piridina, propileno, oxígeno) en materiales sólidos [29]. Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopia IR en la determinación estructural.

Existen dos modos principales de vibración, alargamiento y flexión. La absorción de luz infrarroja de energía o frecuencia apropiada excita a la molécula desde su estado fundamental hasta un estado excitado produciéndose la vibración de un modo determinado. Una molécula absorberá energía cuando ésta sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula vibrará de un modo determinado gracias a la energía que se le ha suministrado. La frecuencia o longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa relativa de los átomos, la constante de fuerza de los enlaces y la geometría de la vibración.

Esto hace posible asignar frecuencias características de alargamiento y flexión a grupos funcionales específicos, ya que, aunque las frecuencias vibracionales para un enlace dado en una molécula compleja no son totalmente independientes de los demás enlaces situados cerca, el rango de variación es pequeño.

Dicho esto conviene destacar que sólo se observará un pico en el espectro de infrarrojo en el caso de que el movimiento de vibración, alargamiento o flexión, vaya acompañado de un cambio en el momento dipolar. Así mismo, cuanto más polar sea un enlace más intenso será el pico correspondiente a su frecuencia de vibración. Los espectros FTIR se realizaron en un espectrómetro Bruker Vector 22 FTIR y Vertex 70 Bruker ambos con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.2 Caracterización mediante el uso de moléculas sonda

2.2.1 Adsorción de moléculas sonda

La adsorción de moléculas sonda básicas, como la piridina, amoníaco ó monóxido de carbono sobre sitios ácidos nos proporciona vibraciones características de estas moléculas, lo cual permite obtener información sobre el número y naturaleza (Brönsted y/o Lewis) de tales sitios [30,31].

La molécula de piridina coordinada a sitios ácidos tipo Lewis da señales IR a ~ 1450 y 1620 cm^{-1} , y con la medida de la intensidad de las bandas y de los valores de los coeficientes de extinción, es posible calcular el número total de sitios a diferentes temperaturas y tiempos de desorción.



Figura 11. Adsorción de piridina sobre sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis.

La adsorción de piridina se realizó en una celda con ventanas de CaF₂ a temperatura ambiente después de un tratamiento de la muestra a 30°C por 3h en un vacío a 10⁻⁴-10⁻⁵ Torr; los espectros FTIR fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Vectra 22 IR en un rango de 4000-400 cm⁻¹ con una acumulación de 60 espectros.

El conocimiento del tipo de interacción entre las moléculas de reactivos e intermedios con la superficie de los catalizadores es un paso importante en el estudio del mecanismo de reacción en las transformaciones catalíticas, puesto que se obtiene una información muy valiosa sobre la naturaleza de los centros activos así como de los mecanismos de la reacción. Las técnicas de adsorción y desorción térmica dan información a nivel molecular de las interacciones existentes entre adsorbente y adsorbato, el seguimiento de estos complejos y compuestos adsorbidos superficiales revela el tipo de cambios que se dan en las moléculas utilizadas como sonda así como en las capas más externas del material. En el presente trabajo se estudió mediante FTIR la adsorción de oxígeno y propileno (principal intermedio en la reacción de oxidación parcial de propano).

2.2.2 Oxidación Parcial de Metanol

La distribución de productos que se obtiene en la reacción de oxidación parcial de metanol a conversiones bajas refleja la naturaleza de los sitios activos en la superficie de los óxidos metálicos utilizados como catalizadores ya que los sitios redox originan formaldehído, dimetoximetano y metil formato, sitios ácidos originan dimetileter y sitios básicos dan como resultado CO_2 [32,33,34,35,36,37,38]. El dimetileter es también formado como resultado de la deshidratación intermolecular de metanol [39], pero también puede ser formado en sitios ácidos de alúmina expuestos en catalizadores soportados. Esta reacción puede usarse para estimar no solo el tipo, sino también el número de centros activos ácidos, básicos o redox.

En la oxidación parcial de metanol se ha usado un reactor de lecho fijo en el cual se ha acoplado un termopar a presión atmosférica, el cual fue colocado dentro de un horno eléctrico. Las muestras fueron tratadas a 400 °C por 2 horas en un flujo de 40 ml/min de He (100 mg), después, se hizo pasar una mezcla de alimentación He/O₂/metanol = 88/8/4 %mol en un rango de temperaturas entre 250-300 °C, los productos de la reacción se analizaron en línea en un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar DB-1 que esta acoplada al FID, una columna Porapak Q y un tamiz molecular 5A acoplado al TCD.

2.3 Síntesis de Catalizadores

La síntesis de catalizadores fue llevada a cabo por impregnación del soporte mediante la evaporación de la disolución de los precursores metálicos en un rotavapor. Para ello, se prepararon disoluciones de las sales de los metales a soportar con la cantidad necesaria para cumplir la relación atómica establecida. Las disoluciones se prepararon en ácido tartárico en una relación molar V/ácido = 2 para favorecer la disolución de los precursores. Una vez que estas sales fueron disueltas completamente se incorporó el soporte y esta mezcla fue llevada a sequedad en un rotavapor. Una vez impregnado el soporte se secó durante 12 horas a 120 °C y se calcinó una serie en presencia de aire estático y otra serie en flujo de N₂ 99.9 % a 600 °C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Se utilizaron los siguientes reactivos químicos: metavanadato de amonio 99+% SIGMA-ALDRICH (NH₄VO₃); heptamolibdato de

amonio tetrahidratado 99.98% SIGMA-ALDRICH $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; complejo de amonio de Nb_2O_5 AD/1425, ácido tartárico 99% SIGMA $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, ácido telúrico $\text{Te}(\text{OH})_6$ SIGMA-ALDRICH y alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ SASOL Puralox SCCa-5/200.

Los materiales se prepararon con un recubrimiento total de átomos metálicos en su superficie de 4, 8 y 12 átomos/ nm^2 de $\text{Mo}+\text{V}+\text{Nb}+\text{Te}$ y con relaciones atómicas y composiciones de acuerdo a la relación presentada. La nomenclatura significa lo siguiente; $w\text{Mo}_x\text{V}_y\text{Nb}_z\text{Te}_q$ donde w es el número total de átomos en la superficie del catalizador ($\text{Mo}+\text{V}+\text{Nb}+\text{Te}$), de los cuales x es la composición de Mo, y la composición de V, z la composición de Nb y q la composición de Te las relaciones son atómicas. La composición se expresa como la relación atómica existente entre los metales soportados.

2.4 Evaluación de la actividad catalítica en reacciones de oxidación parcial de propano y amonoxidación de propano

El equipo experimental para las medidas de actividad está constituido por un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, un horno de calentamiento, medidores de flujo másico, un inyector de agua y un cromatógrafo de gases, además de los dispositivos necesarios para el control de temperatura de reacción, de alimentación de gases y vapor de agua (Esquema 1). La red de alimentación de gases está constituida por tres líneas: oxígeno, propano, helio y amoníaco en el caso de reacciones de amonoxidación, que están conectadas a controladores de flujo másico BRONKHORST Hi-TEC. A la salida de los controladores los gases se mezclan y pasan a través de un precalentador de gases; mientras que por otra línea, en el caso de las medidas de oxidación, se hace pasar un flujo de agua hacia un precalentador y se une esta corriente a la de los gases de reacción. Los flujos que salen son introducidos a un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo.

El reactor es de cuarzo y consta de dos secciones de diferente tamaño, una de 10 mm de diámetro externo y 8 mm de diámetro interno, y otra de 6 mm de diámetro externo y 4 mm de diámetro interno (lecho catalítico), con una longitud total de 300 mm (esquema 1), de manera que se minimiza el volumen muerto antes y después del lecho catalítico. A él se acoplan mediante uniones las entradas laterales de alimentación de gases, la vaina del termopar de medida situada en la parte superior y la conducción de salida de los productos en la parte inferior, que va unida al sistema de recogida de los mismos. El lecho catalítico se soporta con una pequeña cantidad de lana de cuarzo,

distinguiéndose dos zonas en el interior del reactor: la superior de calentamiento del alimento, y la de reacción propiamente dicha, ocupada por el catalizador. El reactor se encuentra en el interior del horno cuya temperatura es medida con un termopar tipo K y controlada mediante un controlador FC11 ICP con el que se mide la temperatura del lecho catalítico. Para el análisis de los gases de reacción se utiliza un cromatógrafo de gases VARIAN modelo CP-3800 equipado con un tamiz molecular para el análisis de O₂, CO, CO₂ y una columna PORAPACK Q para el análisis de metano, etano, etileno, propano, propileno, y productos oxigenados (acroleína, acetona, ácido acrílico) conectadas en serie con aislamiento temporal del tamiz molecular durante el análisis y equipado con un detector TCD (Detector de Conductividad Térmica) y un detector FID (Detector de Ionización de Flama) conectados en serie.

La temperatura de la zona de inyección del CG mediante una válvula de 6 vías fue de 250°C y la de los detectores de 300 °C para el FID y 150 °C para el TCD, la temperatura en el horno varía desde 50°C hasta 220°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Para poder identificar los productos de reacción de la oxidación parcial de propano se emplean muestras patrones. En la figura 12 se muestra un cromatograma representativo obtenido durante un análisis en la reacción de oxidación parcial de propano. Con la utilización de patrones se compara los tiempos de retención en columna con los tiempos de retención de los productos de reacción, y además se adicionan pequeñas dosis de cada una de estas sustancias en las muestras de los productos de reacción, observando la variación de la señal de algunos de los picos de la muestra inicial. La utilización de curvas de calibración permite cuantificar las concentraciones de cada una de las sustancias obtenidas como productos de reacción.

La configuración del CG permite que las dos columnas están dispuestas en serie en el interior del cromatógrafo, de modo que la muestra de gases a analizar, después de ser inyectada a través de una válvula de 6 vías, entra primero en la columna Porapack Q. Dependiendo de la posición programada de una segunda válvula la mezcla en separación se dirige directamente a los detectores o bien a través de la segunda columna (tamiz molecular). Para una separación más rápida y eficaz con mayor resolución de los compuestos, se optimizó en cada tipo de reacción el programa de la rampa de temperaturas del horno del cromatógrafo en línea y la secuencia de posiciones de las dos válvulas del cromatógrafo.

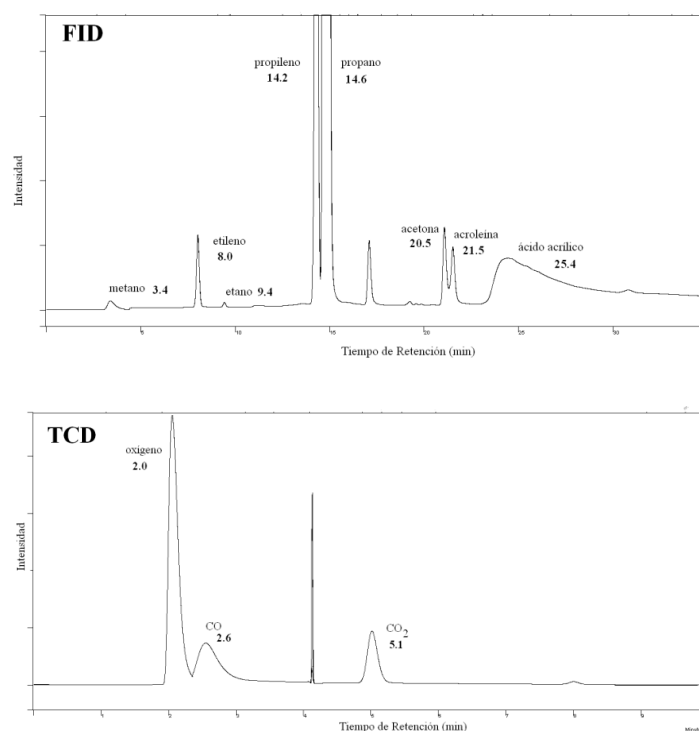
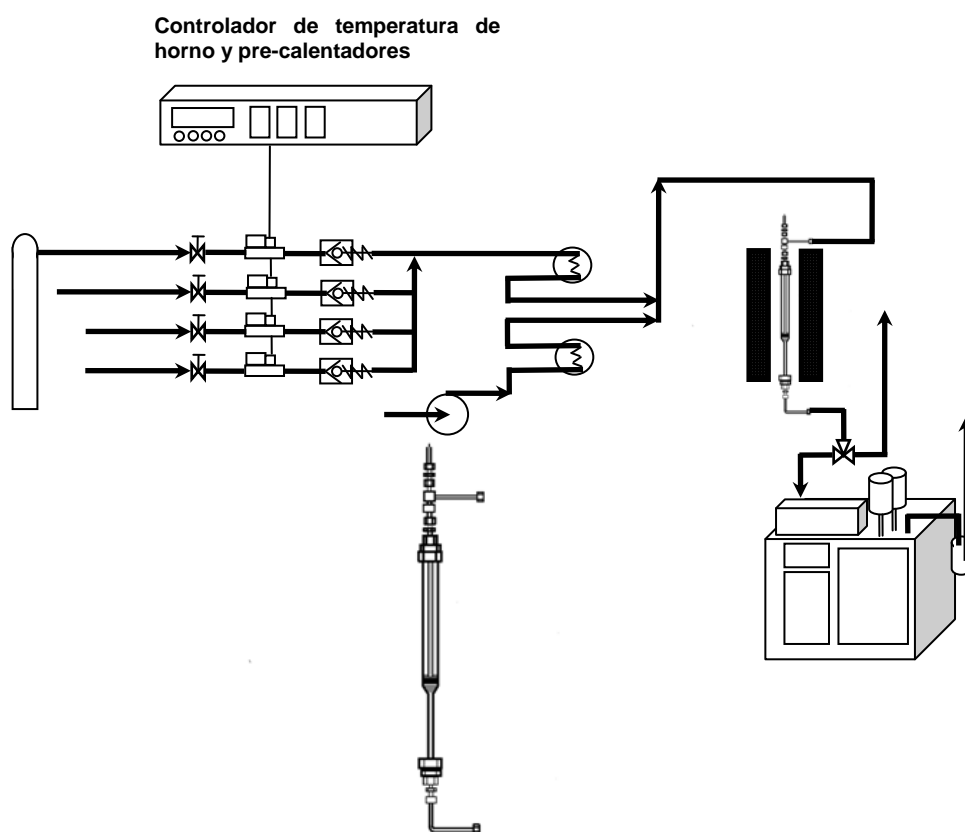


Figura 12. Cromatograma obtenido en el FID y TCD de un análisis a 400°C en la oxidación parcial de propano.

Para llevar a cabo un experimento catalítico se pesa la cantidad deseada de catalizador libre de humedad y se carga el reactor. Se introduce el reactor en el horno y se comienza la calefacción hasta alcanzar la temperatura de trabajo, pasando simultáneamente una corriente de He/O₂ con el fin de arrastrar la posible agua adsorbida y dejar el catalizador en condiciones de trabajo. A continuación se comienza a introducir al reactor la corriente de alimentación con el caudal deseado. Si se alimenta agua, se conecta el sistema de inyección de agua, en este punto tenemos que asegurarnos que los precalentadores de gases y evaporadores de líquidos están a la temperatura adecuada para evitar condensaciones en la línea, así como el sistema de calentamiento de líneas este a la temperatura óptima (150 °C).

Durante el periodo de estabilización se mide el caudal de los gases producidos y se analiza su composición. Cuando se alcanza la constancia de ambos, lo que habitualmente se consigue en unos 60 minutos, se inicia el estudio catalítico. A lo largo del experimento, el gas producido se analiza y mide de modo continuo. El experimento se prolonga durante dos periodos de una hora cada uno, al final de los cuales se procede a su análisis.

Este análisis se repite por lo menos dos veces para cada una de las condiciones, para obtener resultados a mayores temperaturas, ésta se aumenta manteniendo la alimentación, una vez estabilizado el sistema se procede a su análisis. Si se requieren obtener distintos tiempos de contacto se cambia la carga del catalizador y/o se aumenta el flujo de gases total. El balance de carbono fue calculado en cada experimento para asegurar que todos los productos y reactivos estuvieran bien cuantificados. Se han utilizado botellas de gases suministrados por la empresa AIR LIQUIDE: Propano N35 tamaño B10, ALPHAGAZ y Amoniaco N36 tamaño B10, ALPHAGAZ. Además gases centralizados del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica: oxígeno (99.9 %) y helio (99.99 %), suministrados por AIR LIQUIDE.



Esquema 1. Sistema de reacción en la (amon)oxidación de propano.

Se define la conversión del compuesto j , como el número de moles del compuesto j reaccionados por cada mol de dicho componente presente inicialmente; selectividad a un producto i respecto del reactivo j , como la proporción del reactivo j reaccionado, que se ha convertido en el producto i ; y rendimiento a un producto i respecto del reactivo j , como la proporción del reactivo j inicial, que se ha convertido en

el producto i . Para calcular estos términos a partir de un cromatograma, se utilizaron las siguientes expresiones:

CONVERSIÓN

$$X_j = \frac{(\sum_i y_i n_i)}{(y_j n_j + \sum_i y_i n_i)} \dots\dots\dots \text{ec. 1}$$

SELECTIVIDAD

$$S_i = \frac{y_i n_i}{\sum_i y_i n_i} \dots\dots\dots \text{ec. 2}$$

RENDIMIENTO

$$Y_i = X_j S_i / 100 \dots\dots\dots \text{ec. 3}$$

Donde y_i , y_j son las fracciones molares de los productos y del reactivo con átomos de carbono, n_i , n_j son el número de átomos de carbono en cada molécula de productos y reactivo respectivamente.

Tanto el flujo total de reactivos utilizado (40 ml/min) como el tamaño de partícula del catalizador (125 y 200 μm) fueron determinados de tal manera que la contribución de procesos difusionales, tanto externos como internos, a la velocidad de la reacción, sea nula [40,41].

La figura 13 muestra la dependencia del rendimiento hacia ácido acrílico con el contenido en volumen de vapor de agua suministrado al flujo de gases total de la reacción para un catalizador representativo. El rendimiento hacia el producto principal alcanza su máximo cuando con un 15.9 % en volumen de vapor de agua.

Esta gráfica demuestra que la presencia de vapor de agua es crítica para la formación de ácido acrílico, que no se obtiene en su ausencia. Por lo tanto para las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo, y para la evaluación de todos los catalizadores se suministro el mismo porcentaje en volumen de vapor de agua.

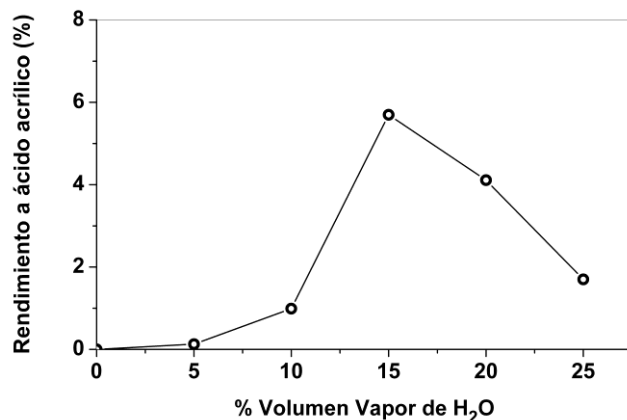


Figura 13. Gráfica rendimiento hacia ácido acrílico vs. % volumen de vapor de agua en la corriente de alimentación de gases en la reacción de oxidación parcial de propano; catalizador $8\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$, 200 mg, GHSV=4800 h⁻¹, flujo total de gases = 40 ml/min.

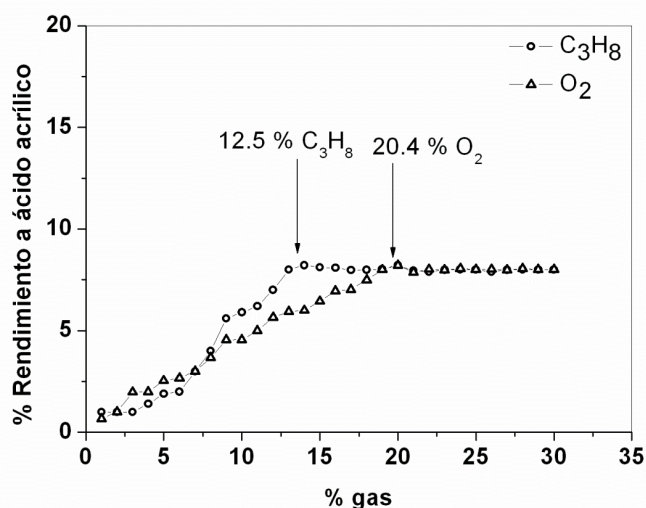


Figura 14. Efecto de la presión parcial de propano (C₃H₈) y oxígeno (O₂) en los rendimientos a ácido acrílico.

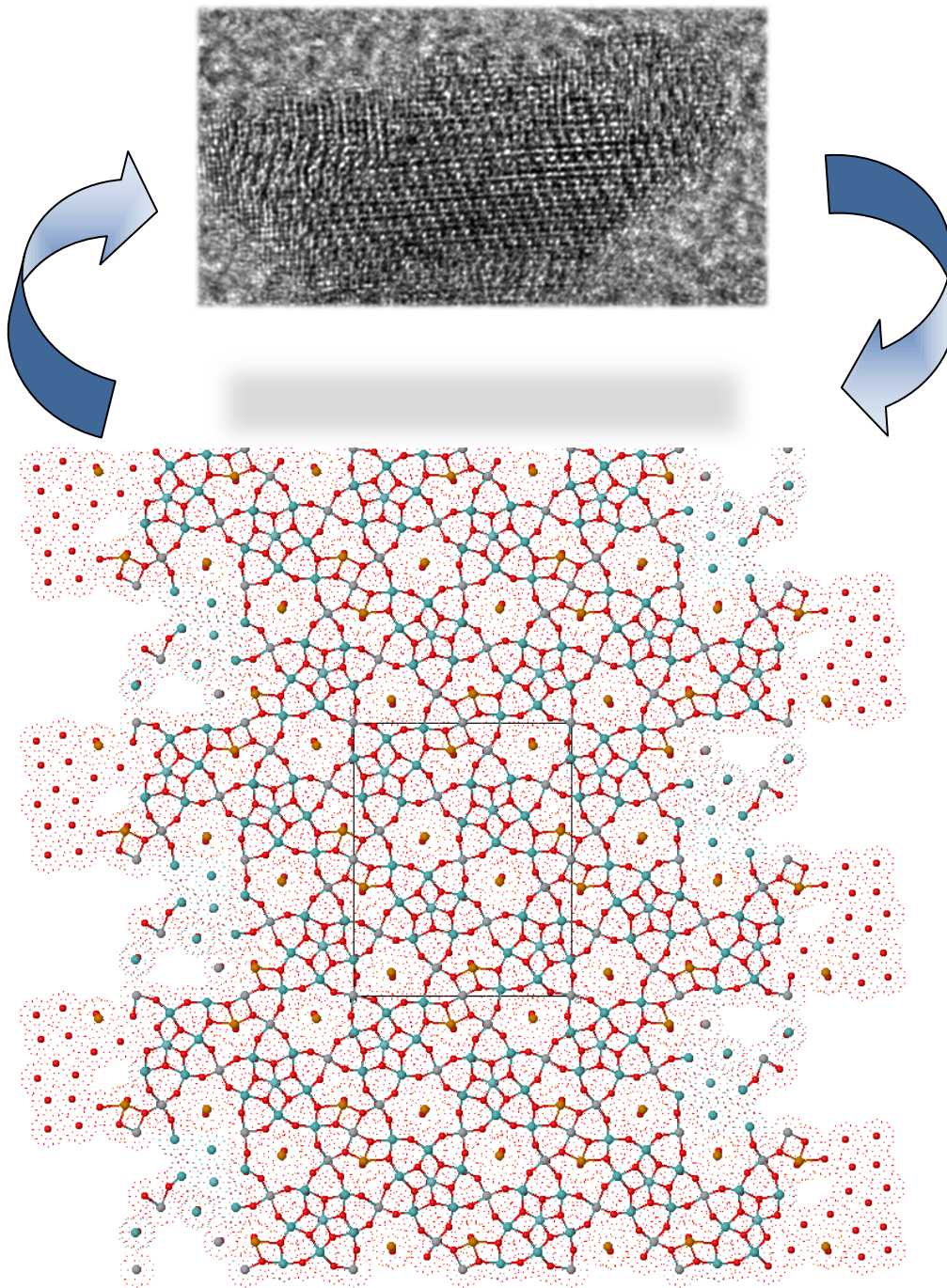
La figura 14 ilustra el efecto de la presión parcial de propano y oxígeno con un flujo total de 40 ml/min y una GHSV= 4800 hr⁻¹. Se puede observar que el rendimiento hacia ácido acrílico alcanza un máximo cuando en la mezcla de reacción se alcanza contiene al menos un 12.5% de C₃H₈ y un 20.4% de O₂. Por lo tanto, se decidió usar una mezcla con composición de 12.5% de propano, 20.4% de oxígeno, 15.9% de vapor de agua y el resto helio. Con esta composición se evaluaron los catalizadores comparando así su actividad en la reacción de oxidación parcial de propano.

En las reacciones de amonoxidación de propano se usó la composición: 25% de oxígeno, 9.8% de propano, 8,6% de amoniaco y 56.8% de helio, las cuales se determinaron como óptimas previamente en nuestro grupo de investigación [41].

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Schlögl, R., *Adv. Catal.* **52**, 273-338, (2009)
- ² Gericke, A.K., Kleimenov, E., Hävecker, M., Blume, R., Teschner, D., Zafeiratos, S., Schlögl, R., Bukhtiyarov, V.I., Kaichev, V.V., Prosvirin, I.P., Nizovskii, A.I., Bluhm, H., Barinov, A., Dudin, P., Kiskinova, M., *Adv. Catal.* **52**, 213-272, (2009)
- ³ Venezia, A.M., *Catal. Today* **77**, 359-370, (2003)
- ⁴ Bastl, Z., *Vacuum* **36**, 447-448, (1986)
- ⁵ Wagner, C.D., Davis, L.E., Zeller, M.V., Taylos, J.A., Raymond, R.H., Gale, L.H., *Surf. Interface Anal.* **3**, 211-225, (1981)
- ⁶ Čejka, J., Mintova, S., *Catal. Rev.* **49**, 457-509, (2007)
- ⁷ Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S. Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723-1732, (1940)
- ⁸ Wachs, I.E., *Raman Spectroscopy of Catalysts, Handbook of Raman Spectroscopy*
- ⁹ Chen, K., Bell, A.T., Iglesia, E., *J. Catal.* **209**, 35-42, (2002)
- ¹⁰ Jentoft, F.C., *Adv. Catal.* **52**, 129-211, (2009)
- ¹¹ Hu, H., Wachs, I.E., Bare, S.R., *J. Phys. Chem.* **99**, 10897-10910, (1995)
- ¹² Bañares, M.A., *In-situ Spectroscopy of Catalysts, Chapter 4, Raman Spectroscopy*, 47-92, (2004)
- ¹³ Lewandowska, A.E., Bañares, M.A., *Catal. Today* **118**, 323-331, (2006)
- ¹⁴ Martínez-Huerta, M.V., Deo, G., Fierro, J.L.G., Bañares, M.A., *J. Phys. Chem. C* **112**, 11441-11447, (2008)
- ¹⁵ Guerrero-Pérez, M.O., Bañares, M.A., *Chem. Commun.* 1292-1293, (2002)
- ¹⁶ Guerrero-Pérez, M.O., Bañares, M.A., *Catal. Today* **113**, 48-57, (2006)
- ¹⁷ Weckhuysen, B.M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4351-4360, (2003)
- ¹⁸ Bentrup, U., Radnik, J., Armbruster, U., Martin, A., Leiterer, J., Emmerling, F., Brückner, A., *Top. Catal.* **52**, 1350-1359, (2009)
- ¹⁹ Mestl, G., *J. Mol. Catal. A* **158**, 45-65, (2000)
- ²⁰ Guerrero-Pérez, M.O., Bañares, M.A., *Catal. Today* **113**, 48-57, (2006)
- ²¹ Bañares, M.A., Guerrero-Pérez, M.O., Fierro, J.L.G., García Cortez, G., *J. Mater. Chem.* **12**, 3337-3342, (2002)
- ²² Bañares, M.A., *Catal. Today* **100**, 71-77, (2005)
- ²³ Guerrero-Pérez, M.O., Bañares, M.A., *J. Phys. Chem. C* **111**, 1315-1322, (2007)
- ²⁴ Tinnemans, S.J., Mesu, J.G., Kervinen, K., Visser, T., Nijhuis, T.A., Beale, A.M., Keller, D.E., van der Eerden, A.M.J., Weckhuysen, B.M., *Catal. Today* **113**, 3-15, (2006)
- ²⁵ Mul, G., Bañares, M.A., García Cortez, G., van der Linden, B., Khatib, S.J., Moulijn, J.A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4378-4383, (2003)
- ²⁶ Guerrero Pérez, M.O., Bañares, M.A., *Catal. Today* **96**, 265-272, (2004)
- ²⁷ Bañares, M.A., Mestl, G., *Adv. Catal.* **52**, 43-128, (2009)
- ²⁸ Pyrz, W.D., Buttrey, D.J., *Langmuir* **24**, 11350-11360, (2008)
- ²⁹ Lamberti, C., Groppo, E., Spoto, G., Bordiga, S., Zechinna A., *Adv. Catal.* **51**, 1-74, (2007)

- ³⁰ Concepción, P., Botella, P., López Nieto J.M., Appl. Catal. A **278**, 45-56, (2004)
- ³¹ Brunner, E., **38**, 361-376, (1997)
- ³² Badlani, M., Wachs, I.E., Catal. Letters **75**, 137-149, (2001)
- ³³ Korhonen, S.T., Bañares, M.A., Fierro, J.L.G., Krause, A.O.I., Catal. Today **126**, 235-247, (2007)
- ³⁴ Tatibouët, J.M., Lauron-Pernot, H., J. Mol. Catal. A **171**, 205-216, (2001)
- ³⁵ Wachs, I.E., Chena, Y., Jehng, J.M., Briand, L.E., Tanaka, T., Catal. Today **78**, 13-24, (2003)
- ³⁶ Liu, J., Sun, Q., Fu, Y., Shen, J., J. Colloid Interf. Sci. **335**, 216-221, (2009)
- ³⁷ Guerrero-Pérez, M.O., Kim, T., Bañares, M.A., Wachs, I.E., J. Phys. Chem. C **112**, 16858-16863, (2008)
- ³⁸ Golinska, H., Decyk, P., Ziolk, M., Catal. Today **169**, 242-248, (2011)
- ³⁹ Nowak, I., Ziolk, M., Chem. Rev. **99**, 3603-3624, (1999)
- ⁴⁰ Guerrero-Pérez, M.O., Peña, M.A., Fierro, J.L.G., Bañares, M.A., Ind. Eng. Chem. Res. **45**, 4537-4543, (2006)
- ⁴¹ Guerrero-Pérez, M.O., Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, (2006)



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Estudios de actividad durante las reacciones de (amon)oxidación parcial de propano.

3.1.1.- Sistema Catalítico Mo-V-Nb-O: síntesis, caracterización y comportamiento catalítico durante la reacción de oxidación de propano a ácido acrílico. *Applied Catalysis A: General*, **375**, 55-62, (2010)

3.1.2.- Sistema Catalítico Mo-V-Nb-Te-O; síntesis, caracterización y comportamiento catalítico durante la reacción de oxidación de propano a ácido acrílico. *ACS Catalysis*, Enviado, (2011)

3.1.3.- Estudio catalítico durante la reacción de amonoxidación de propano de los sistemas catalíticos Mo-V-Nb-(Te)-O. *Catalysis Today*, Special Issue VII International Symposium on Group Five Elements, Con major revisions, (2011)

3.2.- Estudios de caracterización superficial adicionales.

3.2.1- Caracterización en condiciones verdaderas de reacción mediante espectroscopia Raman *Operando*, *Applied Catalysis A*, **406**, 34-42, (2011)

3.2.2.- Caracterización superficial mediante el uso de una reacción test (oxidación de metanol), *Catalysis Today*, **158**, 139-145, (2011)

3.2.3.- Caracterización superficial mediante el uso de espectroscopia FTIR con moléculas sonda. *Catalysis Today*, Enviado (2011)

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Estudios de Actividad durante reacciones de oxidación parcial de propano.

3.1.1.- Sistema Catalítico Mo-V-Nb-O; síntesis, caracterización y comportamiento catalítico durante la oxidación de propano a ácido acrílico.

Nanoscaled rutile active phase in Mo–V–Nb–O supported catalysts for the oxidation of propane to acrylic acid. [Applied Catalysis A: General, **375**, 55-62, (2010)]

Resumen

En esta contribución se evaluaron los catalizadores sin Te, Mo-V-Nb-O. Se presenta la caracterización morfológica (isotermas de N₂) y estructural (XPS, DRX y Raman *In Situ*), así como el estudio de actividad en la reacción de oxidación de propano. Se discute el efecto de la composición, del recubrimiento y de la atmósfera de calcinación. Para bajos recubrimientos se detecta la presencia de fases dispersas, tipo VO_x y MoO_x, que no son selectivas en la reacción de oxidación parcial de propano. Para altos y medios recubrimientos se detecta la presencia de fases mixtas, encontrándose que los mejores resultados en la reacción de oxidación parcial de propano se obtienen con recubrimientos intermedios y composiciones Mo/V = 5/4 y Mo/V= 6/3. Por tanto es necesaria la presencia de agregados cristalinos tridimensionales, y queda claro que las fases VO_x y MoO_x altamente dispersas (catalizadores soportados tradicionales) no son eficientes siendo necesaria la preparación de catalizadores másicos soportados (bulk-supported).



Nanoscaled rutile active phase in Mo–V–Nb–O supported catalysts for the oxidation of propane to acrylic acid

Ricardo López-Medina^a, J.L.G. Fierro^a, M. Olga Guerrero-Pérez^{b,*}, Miguel A. Bañares^a

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Marie Curie 2, E-28049 Madrid, Spain

^b Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingenierías, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2009

Received in revised form 11 December 2009

Accepted 11 December 2009

Available online 21 December 2009

Keywords:

Propane

Acrylic acid

V–Mo–O

V–Mo–Al–O

Rutile

Oxidation

Structure–activity relationship

In situ Raman

XRD

XPS

ABSTRACT

Alumina-stabilized nanosized rutile Mo–V–Nb–O oxide phases are prepared, characterized and used for the selective oxidation of propane to acrylic acid. Coverage on alumina support, atomic Mo/V molar ratio and calcination conditions (inert vs. oxidizing) affect the structure and catalytic performance. The effect of Mo/V ratio is opposite depending on calcination atmosphere. Segregated molybdenum oxides are not efficient while partially reduced rutile-type mixed molybdenum–vanadium oxide phases are efficient for the conversion of propane to acrylic acid. Niobium species would have a structural effect, stabilizing mixed molybdenum–vanadium oxide phases.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Mo–V–O based catalysts attract increasing interest because of their catalytic behavior in many oxidation reactions [1–5] especially for the oxidative dehydrogenation of light saturated hydrocarbons [6–9], ammoxidation to acrylonitrile [10–12] or the selective propane oxidation to acrylic acid [13–16]. These mixed oxides can be used in both ammoxidation and/or oxidation to produce acrylonitrile as well as acrylic acid when modified with Te or Nb [17–19]. Niobium doping to Mo–V–O based catalysts improves the selectivity to ethylene and acetic acid during ethane oxidative dehydrogenation [20] and oxidation [21], respectively. Promotion by niobium appears related to structural and to acidic effects. The structural effect of niobium relies on preventing the formation of crystalline phases V₂O₅, MoO₃ and/or MoO₂, unselective for the formation of partial oxidation products [21]. In addition, niobium favors the formation of mixed phases like Mo₆V₉O₄₀ or Mo₄V₆O₂₅, which improve the catalytic properties of these materials. Niobium acid properties also contribute to its

promoting features, mainly for partial oxidation reactions, since it promotes desorption of partial oxidation products, inhibiting the total oxidation to carbon oxides [22].

This paper investigates alumina-stabilized nanoscaled Mo–V–Nb–O catalysts for propane oxidation to acrylic acid. Nanoscaled oxide active phases are stabilized on an alumina support, maximizing the surface-to-volume ratio in order to allow a better insight on the nature of the active sites. In addition, the use of nanostructured active phases on alumina support provides significantly less expensive catalysts since alumina cost is significantly lower than that of the active components.

2. Experimental and methods

2.1. Preparation of samples

The ternary Mo–V–Nb-oxide catalysts were prepared using the slurry method. An aqueous solution of ammonium heptamolybdate tetrahydrate (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Sigma–Aldrich) was added to an aqueous solution of NH₄VO₃ (Sigma–Aldrich), heating and stirring at 80 °C for 50 min, then, an aqueous solution of ammonium niobium soluble complex (Niobium Products) was added using tartaric acid as complexing agent. This solution was kept under continuous stirring at 80 °C for 60 min until a wet gel

* Corresponding author at: Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingenierías, Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, Spain. Tel.: +34 951952384.

E-mail address: oguerrero@uma.es (M.O. Guerrero-Pérez).

was obtained and then γ -Al₂O₃ support (Sasol Puralox SCCa-5/200) was added. The γ -Al₂O₃ support presented a BET surface area of 193 m²/g. The water excess was removed in a rotatory evaporator at 80 °C and in a reduced pressure of 10–40 mmHg. The resulting solid was dried at 120 °C for 24 h and then calcined at 600 °C for 2 h at a rate of 5 °C/min either in air (“air” series) or in N₂ (“inert” series) atmosphere.

The catalysts were prepared so that total coverage of Mo + V + Nb would correspond to 4, 8 and 12 atoms/nm² of alumina support. At each coverage, four different composition ratios were prepared changing Mo/V/Nb atomic ratios. The catalysts are identified as *a*Mo_{*x*}V_{*y*}Nb_{*z*}-*b*, where “*a*” indicates the total number of Mo + V + Nb atoms/nm² of alumina support and “*x*”, “*y*” and “*z*” the atomic composition of Mo, V and Nb in the catalysts formulation; “*b*” means the atmosphere of thermal treatment, “air” of “inert”. As a reference, the dispersion limit (“monolayer” coverage) of molybdenum, vanadium and niobium oxide species on alumina is reached at ca. 6, 8 and 8 atoms/nm², respectively [23,24].

2.2. Characterization

Nitrogen adsorption isotherms were recorded with an automatic Micromeritics ASAP-2000 apparatus. Prior to the adsorption experiments, samples were outgassed at 140 °C for 2 h. BET area values were calculated from the adsorption isotherms ($0.05 < P/P_0 < 0.27$), taking a value of 0.164 nm² for the cross-section of the adsorbed N₂ molecule at –196 °C. ICP analyses were made on a Perkin-Elmer – 3300 DV-Disreggregation. The samples were disaggregated on a microwave oven Milestone MLS 1200 MEGA with HNO₃, HF and HCl.

X-ray diffraction patterns were recorded on a Seifert 3000P XRD diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm) and a graphite monochromator. Working conditions were 40 kV, 30 mA, and scanning rate of 2°/min for Bragg's angles 2θ from 5 to 70°.

The X-ray photoelectron spectra (XPS) were obtained with a VG Escalab 200R spectrometer equipped with a hemispherical electron analyzer and a Mg K α ($h\nu = 1254.6$ eV, 1 eV = 1.6302×10^{-19} J) X-ray source, powered at 120 W. Powder samples were pressed into small copper supports and then mounted on a support rod placed in the pre-treatment chamber. Prior to being introduced into the analysis chamber the samples were evacuated at 25 °C for 2 h. The base pressure in the ion-pumped analysis chamber was maintained 6×10^{-9} Torr (1 Torr = 133.33 Pa) during data acquisition. Peak intensities were estimated by calculating the integral of each peak after smoothing and subtraction of the S-shaped background, then fitting the experimental curve by a least-squares routine supplied by the instrument manufacturer using Gaussian and Lorentzian lines. Atomic ratios were computed from the intensity ratios normalized by atomic sensitivity factors. The binding energy (BE) reference was taken at the C 1s peak from carbon contamination of the samples at 284.6 eV. An estimated error of ± 0.1 eV can be assumed for all measurements.

Raman spectra were run with a single monochromator Renishaw System 1000 equipped with a cooled CCD detector (–73 °C) and an Edge filter. The Edge filter removes the elastic scattering, while maintaining the Raman signal higher than the triple monochromator spectrometers. The samples were excited with the 514 nm Ar line; spectral resolution was ca. 3 cm^{–1} and spectrum acquisition consisted of 10 accumulations of 30 s. The spectra were obtained under dehydrated conditions (ca. 200 °C) in a hot stage (Linkam TS-1500). Hydrated samples were obtained at room temperature during exposure to a stream of humid synthetic air.

Table 1
BET surface area and compositions determined by ICP^a and XPS^b of catalysts.

| Catalyst | Loading Mo + V + Nb (atoms/nm ²) | Atomic ratio ^a | Atomic ratio ^b | BET area (m ² /g) | Catalyst | Loading Mo + V + Nb (atoms/nm ²) | Atomic ratio ^a | Atomic ratio ^b | BET area (m ² /g) |
|---|--|--|--|------------------------------|---|--|--|--|------------------------------|
| Al ₂ O ₃ | – | – | – | 193 | | | | | |
| 4Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -air | 4 | Mo _{8,7} V _{0,9} Nb _{0,4} | Mo _{6,7} V _{0,8} Nb _{0,5} | 165 | 4Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -inert | 4 | Mo _{8,5} V _{1,1} Nb _{0,4} | Mo _{8,3} V _{1,3} Nb _{0,4} | 173 |
| 8Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -air | 8 | Mo _{7,7} V _{1,9} Nb _{0,8} | Mo _{7,3} V _{1,9} Nb _{0,8} | 130 | 8Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -inert | 8 | Mo _{7,5} V _{2,1} Nb _{0,5} | Mo _{7,4} V _{2,1} Nb _{0,5} | 152 |
| 12Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -air | 12 | Mo _{8,5} V _{1,0} Nb _{0,4} | Mo _{8,2} V _{1,2} Nb _{0,6} | 63 | 12Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -inert | 12 | Mo _{8,4} V _{1,1} Nb _{0,5} | Mo _{8,2} V _{1,2} Nb _{0,6} | 140 |
| 4Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -air | 4 | Mo _{7,6} V _{1,8} Nb _{0,6} | Mo _{7,5} V _{1,9} Nb _{0,6} | 165 | 4Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -inert | 4 | Mo _{7,3} V _{2,2} Nb _{0,5} | Mo _{7,4} V _{2,0} Nb _{0,6} | 170 |
| 8Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -air | 8 | Mo _{7,1} V _{2,4} Nb _{0,5} | Mo _{7,0} V _{2,6} Nb _{0,4} | 110 | 8Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -inert | 8 | Mo _{7,0} V _{2,6} Nb _{0,4} | Mo _{7,1} V _{2,4} Nb _{0,5} | 153 |
| 12Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -air | 12 | Mo _{7,3} V _{2,2} Nb _{0,5} | Mo _{7,2} V _{2,2} Nb _{0,6} | 64 | 12Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -inert | 12 | Mo _{7,0} V _{2,6} Nb _{0,4} | Mo _{7,1} V _{2,4} Nb _{0,5} | 148 |
| 4Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -air | 4 | Mo _{6,8} V _{2,7} Nb _{0,5} | Mo _{6,4} V _{3,0} Nb _{0,6} | 174 | 4Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -inert | 4 | Mo _{6,5} V _{3,1} Nb _{0,4} | Mo _{6,2} V _{3,4} Nb _{0,4} | 170 |
| 8Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -air | 8 | Mo _{6,9} V _{2,7} Nb _{0,4} | Mo _{6,6} V _{3,0} Nb _{0,4} | 154 | 8Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -inert | 8 | Mo _{6,7} V _{2,8} Nb _{0,4} | Mo _{6,8} V _{2,8} Nb _{0,4} | 153 |
| 12Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -air | 12 | Mo _{6,8} V _{2,8} Nb _{0,4} | Mo _{6,5} V _{2,9} Nb _{0,6} | 46 | 12Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -inert | 12 | Mo _{6,4} V _{3,2} Nb _{0,4} | Mo _{6,7} V _{2,9} Nb _{0,4} | 132 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 4 | Mo _{5,7} V _{3,8} Nb _{0,5} | Mo _{5,6} V _{3,8} Nb _{0,5} | 165 | 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 4 | Mo _{5,5} V _{4,0} Nb _{0,4} | Mo _{6,0} V _{3,5} Nb _{0,5} | 172 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 8 | Mo _{5,2} V _{4,2} Nb _{0,6} | Mo _{5,2} V _{4,2} Nb _{0,6} | 110 | 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 8 | Mo _{5,0} V _{4,5} Nb _{0,5} | Mo _{5,6} V _{4,0} Nb _{0,4} | 157 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 12 | Mo _{5,8} V _{3,7} Nb _{0,5} | Mo _{5,8} V _{3,7} Nb _{0,5} | 54 | 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 12 | Mo _{5,4} V _{4,2} Nb _{0,4} | Mo _{6,0} V _{3,6} Nb _{0,4} | 128 |

2.3. Activity measurements

Activity measurements were performed using a conventional micro-reactor with no void volume. The feed stream and effluents of the reactor were analyzed by an on-line gas-chromatograph equipped with flame ionization and thermal-conductivity detectors. The accuracy of the analytical determinations was checked for each test by verification that the carbon balance (based on the propane converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). The catalytic tests were made using 0.2 g of powder sample with particle dimensions in the 0.25–0.125 mm range. The axial temperature profile was monitored by a thermocouple sliding inside a quartz tube inserted into the catalytic bed. Tests were made using the following reaction feed composition (% volume): 20.4% O₂, 12.5% propane and 15.9% steam in helium. The total flow rate was 40 ml/min, corresponding to 4800 h⁻¹ gas hourly space velocity (GHSV). The quantity of catalyst and total flow were determined in order to avoid internal and external diffusion limitations. Yields and selectivities in products were determined on the basis of the moles of propane feed and products, considering the number of carbon atoms in each molecule. Traces of acetic acid were detected in some cases; this product has not been included in the selectivity calculations.

3. Results

3.1. Characterization results

Table 1 shows the BET areas obtained for the alumina-supported catalysts, the compositions and coverages along with the ICP atomic ratios. The atomic ratio determined by ICP and XPS agree for most of the samples. In all cases, the amount of niobium detected by ICP and XPS is lower than the theoretical value. The BET area values decrease with loading. The BET area values of the inert-calcined series are higher than those obtained for the air-calcined series, particularly above monolayer coverage.

Fig. 1 shows representative XPS spectra of Mo 3d, V 2p and Nb 3d regions of an alumina-supported Mo–V–Nb catalyst. Binding energies obtained for all samples are listed in Table 2. V 2p BE region typically exhibits its maximum near 517 eV. At higher relative vanadium concentrations, the V 2p signal exhibits two components, which are more evident in the air-calcined samples. The one at higher binding energies (516.9–517.0 eV) is assigned to V⁵⁺ sites such as those in bulk Mo–V–O catalysts prepared by hydrothermal methods [25]. The second component, at lower binding energy (516.1–516.3) is associated with V⁴⁺ species [25]; and a third component at lower BE values (515.4 eV) appears only in 8Mo₅V₄Nb₁-inert, such BE values typically correspond to reduced V³⁺ species [26,27].

For the molybdenum X-ray photoelectron spectra deconvolution, the spin-orbit splitting between the Mo_{3d5/2} and Mo_{3d3/2} signals was fixed to 3.1 eV and the intensity ratio was set to 0.67. Despite its complex pattern, three different molybdenum species can be identified in the inert-calcined series, while only the two species with higher binding energy values are detected in the air-calcined series. The binding energies obtained for molybdenum species are consistent with those reported for Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ and Mo⁴⁺ species [28–30]. The binding energies for molybdenum levels are characteristic of Nb⁵⁺ species [31,32]. Air-calcined catalysts exhibit some formation of V⁴⁺ species; which does not occur in inert-calcined catalysts, where Mo reduction to Mo⁵⁺ and Mo⁴⁺ is intense. The extent of Mo reduction in inert-calcined catalysts increases as the vanadium fraction in the system increases, which suggests an increasing interaction between vanadium and molybdenum that would lead to a stabilization of partially reduced molybdenum sites in the presence of V⁵⁺ ions, in line with the Mo–V–O phases [16,33–35].

Fig. 2 illustrates representative diffraction patterns. The air-calcined exhibit only the diffraction peaks of γ -Al₂O₃ at low coverage (4 atoms/nm² of support samples (Fig. 2A)). The diffraction patterns of Al₂(MoO₄)₃, Mo₆V₉O₄₀ and Mo₃Nb₂O₁₁ become apparent as coverage on alumina increases (Fig. 2A). The diffraction pattern of α -MoO₃ is only detected in 12Mo₈V₁Nb₁-air (electronic supplementary data), which possesses the highest molybdenum content. Fig. 2B shows representative patterns of the inert-calcined series; these are significantly different to those recorded for air-calcined series. The main diffraction peaks of MoO₂ and a rutile Mo–V–O diffraction patterns [19] overlap at 25.0°, 37.1° and 54.0°; and the peak at 68°, assigned to a rutile Mo–V–O structure overlaps with the diffraction peaks corresponding to the γ -Al₂O₃ support. Finally, rutile Mo–V oxide phase can be identified by the diffraction peak near 26.4°, which is visible in 12Mo₆V₃Nb₁-inert but hardly visible at lower coverages (Fig. 2B). The rutile phase of Mo–V–O is detected in inert-calcined samples with higher vanadium fraction. Therefore, the formation of phases involving partially reduced vanadium or molybdenum ions is consistent with XPS analyses. Such phases form essentially at total coverage of 8 and 12 atoms/nm², which would correspond to coverage at monolayer and above. This is consistent with previous observation on supported mixed oxides which do not develop significant interaction forming mixed bulk phases while their coverage is below monolayer [36,37].

Fig. 3 shows representative *in situ* Raman spectra of fresh catalysts whereas some spectra of the used samples are shown in Fig. 4. Fig. 3A and B shows the Raman spectra for the air-calcined series. All samples exhibit a strong signal near 990–1030 cm⁻¹, characteristic of the stretching modes of Mo=O and/or V=O bonds, respectively. This suggests the presence of surface molybdenum

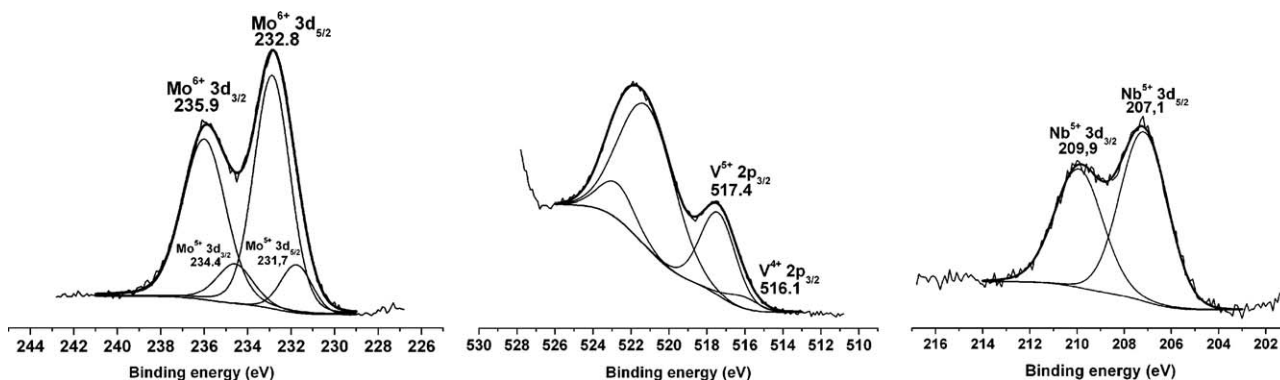


Fig. 1. Representative XPS spectrum obtained for 4Mo5V4Nb1-air catalyst.

Table 2
Binding energy (eV) and intensity (%) of peaks, obtained by XPS of catalysts.

| Catalyst | V(2p _{3/2}) | O.S. ^a | Mo(3d _{5/2}) | Nb ⁵⁺ (3d _{5/2}) | Catalyst | V(2p _{3/2}) | O.S. ^a | Mo(3d _{5/2}) | Nb ⁵⁺ (3d _{5/2}) | |
|---|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|--|----------|---|--------------------------------|------------------------|---|----------------------|
| 4Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -air | 517.5 (100%) | 5+ | 233.0 (100%) | 6+ | 207.1 | 4Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -inert | 517.3 (100%) | 5+ | 233.3 (52.6%) 231.5 (23.2%) 229.3 (24.0%) | 6+ 206.8 5+ 4+ |
| 8Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -air | 517.5 (100%) | 5+ | 233.0 (92.2%) 231.7 (7.8%) | 6+ 5+ | 207.1 | 8Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -inert | 516.7 (100%) | 5+ | 233.4 (52.4%) 231.4 (32.0%) 229.5 (15.6%) | 6+ 206.9 5+ 4+ |
| 12Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -air | 517.0 (100%) | 5+ | 232.8 (100%) | 6+ | 206.9 | 12Mo ₈ V ₁ Nb ₁ -inert | 516.9 (100%) | 5+ | 233.2 (51.9%) 231.4 (28.9%) 229.7 (19.2%) | 6+ 207.1 5+ 4+ |
| 4Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -air | 517.3 (86.4%) 516.1 (15.6%) | 5+ 4+ | 232.7 (100%) | 6+ | 206.9 | 4Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -inert | 516.4 (100%) | 5+ | 232.6 (72.9%) 231.3 (27.1%) | 6+ 206.6 5+ |
| 8Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -air | 517.5 (58%) 516.5 (42.0%) | 5+ 4+ | 233.0 (90.3%) 231.8 (9.7%) | 6+ 5+ | 207.1 | 8Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -inert | 516.9 (100%) | 5+ | 233.3 (58.0%) 231.5 (24.8%) 229.5 (17.2%) | 6+ 206.9 5+ 4+ |
| 12Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -air | 517.5 (88%) 516.3 (12.0%) | 5+ 4+ | 233.1 (100%) | 6+ | 207.1 | 12Mo ₇ V ₂ Nb ₁ -inert | 517.5 (100%) | 5+ | 233.3 (56.0%) 231.3 (25.9%) 229.5 (18.1%) | 6+ 207.4 5+ 4+ |
| 4Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -air | 517.5 (100%) | 5+ | 232.9 (90%) 231.8 (10%) | 6+ 5+ | 207.1 | 4Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -inert | 516.9 (100%) | 5+ | 232.8 (100%) | 6+ 207.0 |
| 8Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -air | 517.2 (100%) | 4+ | 232.7 (79.9%) 231.6 (20.1%) | 6+ 5+ | 206.9 | 8Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -inert | 516.8 (100%) | 5+ | 233.3 (63.1%) 231.2 (27.6%) 229.6 (9.3%) | 6+ 206.8 5+ 4+ |
| 12Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -air | 517.3 (62%) 516.2 (38%) | 5+ 4+ | 232.9 (92.3%) 231.5 (7.7%) | 6+ 5+ | 207.0 | 12Mo ₆ V ₃ Nb ₁ -inert | 516.1 (100%) | 5+ | 233.3 (43.2%) 231.1 (30.8%) 229.2 (26.0%) | 6+ 206.7 5+ 4+ |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 517.4 (89.2%) 516.1 (10.8%) | 5+ 4+ | 232.8 (85.1%) 231.7 (14.9%) | 6+ 5+ | 207.1 | 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 517.1 (100%) | 5+ | 233.1 (66.2%) 232.0 (33.8%) | 6+ 207.3 5+ |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 517.6 (94.1%) 516.3 (5.9%) | 5+ 4+ | 232.9 (89.7%) 231.7 (10.3%) | 6+ 5+ | 207.1 | 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 516.8 (59.8%) 515.4 (40.2%) | 5+ 4+ | 233.2 (40.3%) 231.3 (34.5%) 229.3 (25.2%) | 6+ 206.8 5+ 4+ |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 517.5 (100%) | 5+ | 232.9 (90%) 231.8 (10%) | 6+ 5+ | 207.3 | 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 516.1 (100%) | 4+ | 233.2 (40.8%) 231.0 (20.2%) 229.1 (39.0%) | 6+ 207.3 5+ 4+ |

^a Oxidation state.

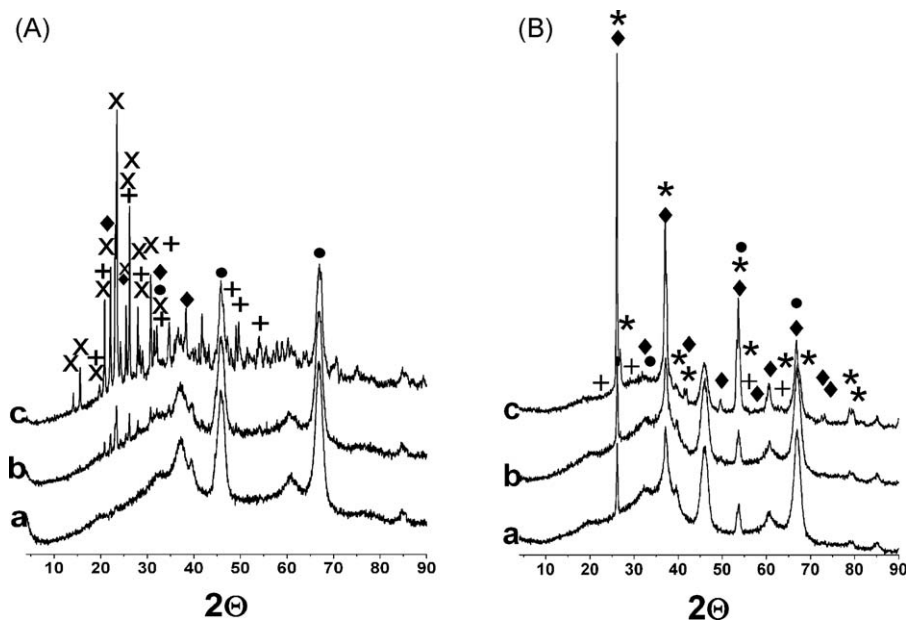


Fig. 2. XRD patterns for catalysts with Mo/V = 6/3 calcined in (A) air and (B) inert; (A) a: 4Mo₆V₃Nb₁-air, b: 8Mo₆V₃Nb₁-air, c: 12Mo₆V₃Nb₁-air; (B) a: 4Mo₆V₃Nb₁-inert, b: 8Mo₆V₃Nb₁-inert, c: 12Mo₆V₃Nb₁-inert (x) Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS 23-764); (o) γ -Al₂O₃ (JCPDS 37-1462); (+) Mo₆V₉O₄₀ (JCPDS 34-527); (d) Mo₃Nb₂O₁₁ (JCPDS 18-840); (B) (*) MoVNb-rutile; (+) Nb_{16.8}O₄₂ (JCPDS 71-336); (e) MoO₂ (JCPDS 32-671); (o) γ -Al₂O₃ (JCPDS 37-1462).

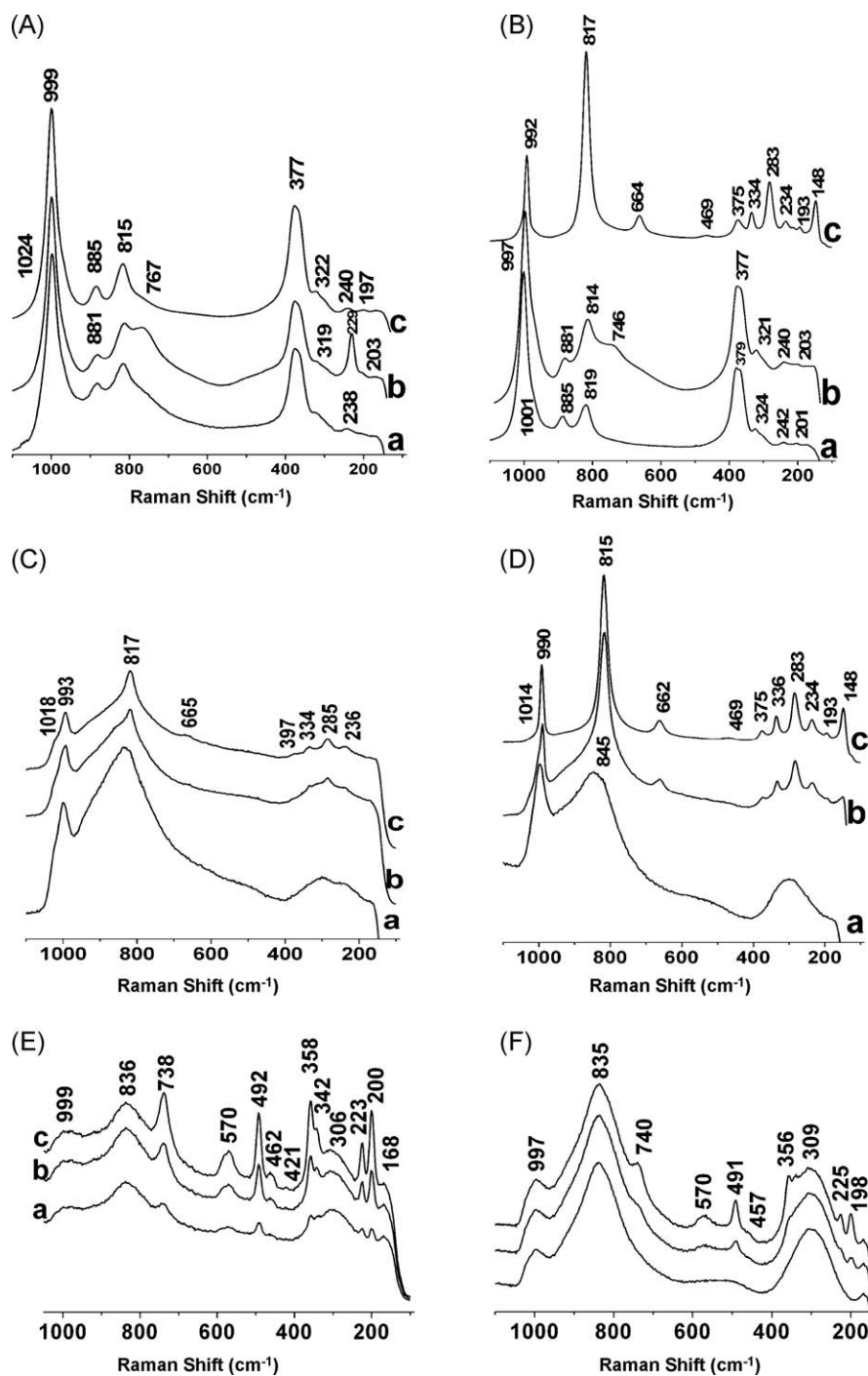


Fig. 3. *In situ* Raman spectra obtained under dehydrating conditions (air, 200 °C) for fresh samples: (A) – (a) 4Mo₆V₃Nb₁-air, (b) 8Mo₆V₃Nb₁-air, and (c) 12Mo₆V₃Nb₁-air; (B) – (a) 4Mo₈V₁Nb₁-air, (b) 8Mo₈V₁Nb₁-air, and (c) 12Mo₈V₁Nb₁-air; (C) – (a) 4Mo₆V₃Nb₁-inert, (b) 8Mo₆V₃Nb₁-inert, and (c) 12Mo₆V₃Nb₁-inert; (D) – (a) 4Mo₈V₁Nb₁-inert, (b) 8Mo₈V₁Nb₁-inert, and (c) 12Mo₈V₁Nb₁-inert; (E) *in situ* Raman spectra under ambient conditions (air, 25 °C) for fresh (a) 4Mo₈V₁Nb₁-inert, (b) 8Mo₈V₁Nb₁-inert, and (c) 12Mo₈V₁Nb₁-inert; (F) *in situ* Raman spectra obtained under air flow at 200 °C for (a) 4Mo₅V₄Nb₁-inert, (b) 8Mo₅V₄Nb₁-inert and (c) 12Mo₅V₄Nb₁-inert.

and vanadium species [23,26]. The Mo–V–Al–O mixed oxide phase also exhibit a Raman band near 1020 cm⁻¹. They exhibit Raman bands corresponding to Mo–O, Mo–V–O and Mo–V–Al–O phases. These air-calcined samples possess Raman bands near 380 and 815 cm⁻¹, which have been reported for Mo–V oxide based catalysts [38,39] and belong to a Mo–V–O phase, in line with XRD results. The Raman bands near 770 and 230 cm⁻¹ in 8Mo₆V₃Nb₁-air have been found in aged alumina-supported Mo–V–O catalysts [40], and have been assigned to AlVMoO₇ [41]. The Raman band near 885 cm⁻¹ is characteristic of Mo₅O₁₄-type structure, accord-

ing to Mestl et al. [16,33]; this would be consistent with the promotion of such structure upon niobium doping [22]. The Raman bands corresponding to α-MoO₃ crystalline phase (992, 817, 375, 334, 283, 234, 193 and 148 cm⁻¹) dominate for 12Mo₈V₁Nb₁-air catalyst (Fig. 3B), which possesses the largest fraction of molybdenum and the highest coverage in the series; this is confirmed by XRD (electronic supplementary data).

Fig. 3C, D and F shows the Raman spectra for the inert-calcined series. A broad Raman band near 820–840 cm⁻¹ dominates the spectra of inert-calcined xMo₆V₃Nb₁ samples (Fig. 3C) and for

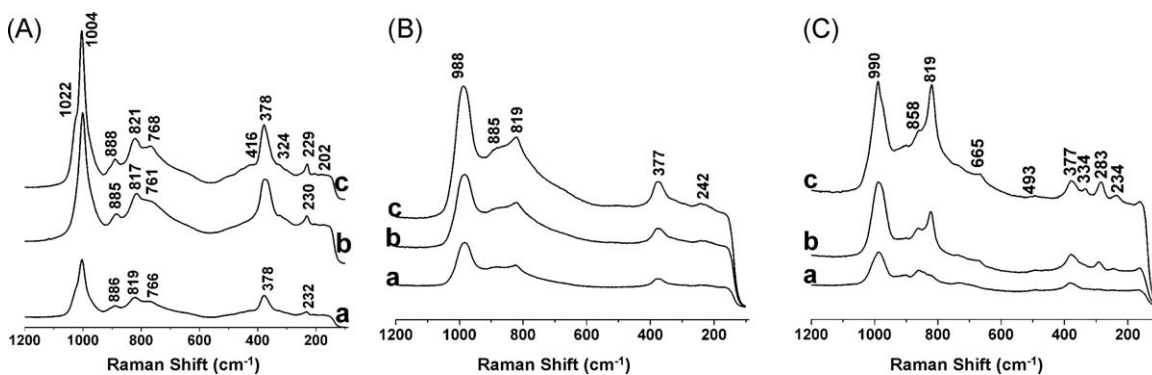


Fig. 4. In situ Raman spectra obtained under air flow at 200 °C (dehydrated) for (A) – (a) 4Mo₆V₃Nb₁-air, (b) 8Mo₆V₃Nb₁-air, and (c) 12Mo₆V₃Nb₁-air catalysts after reaction; (B) – (a) 4Mo₆V₃Nb₁-inert, (b) 8Mo₆V₃Nb₁-inert, and (c) 12Mo₆V₃Nb₁-inert after reaction; (C) – (a) 4Mo₈V₁Nb₁-inert, (b) 8Mo₈V₁Nb₁-inert, and (c) 12Mo₈V₁Nb₁-inert after reaction. Reaction conditions: $T = 400$ °C, total flow 40 ml/min; feed composition (% volume), C₃H₈/O₂/H₂O/He (12.5/20.4/15.9/49.1), 200 mg of catalyst, GHSV of about 4800 h⁻¹.

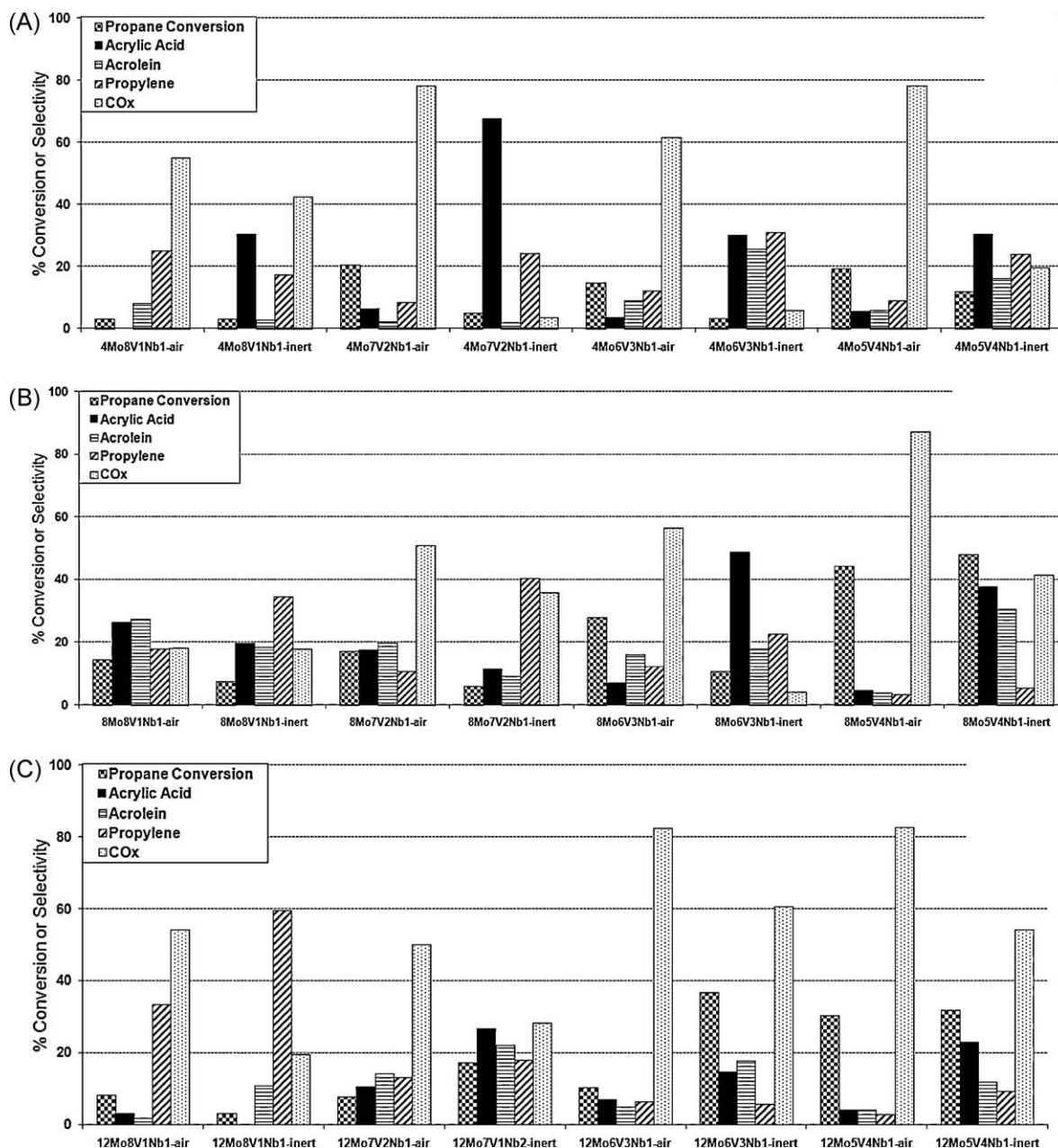


Fig. 5. Activity results obtained for catalysts with coverages of 4 atoms/nm² Al₂O₃ support (A), 8 atoms/nm² Al₂O₃ support (B) and 12 atoms/nm² (C), reaction conditions: $T = 400$ °C, total flow 40 ml/min; feed composition (% volume), C₃H₈/O₂/H₂O/He (12.5/20.4/15.9/49.1), 200 mg of catalyst, GHSV of about 4800 h⁻¹.

$x\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -inert (Fig. 3D). The Raman band near 840 cm^{-1} has been assigned to a reduced Mo sites in bulk phases [37,40,41]. A similar band was detected for Mo–V based catalysts after use during the propane ammoxidation into acrylonitrile [38], such a band resembles those obtained for rutile structures, like VSbO_4 [42–44] and VNbO_4 [45], in which reduced sites can be stabilized. The presence of a rutile Mo–V–O phase in these inert-calcined samples is in agreement with XRD results (Fig. 2B). $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -inert and $12\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -inert samples under ambient conditions exhibit Raman bands near 738, 570, 492, 358, 223 and 200 cm^{-1} (Fig. 3E), assigned to MoO_2 and also the broad band near 830 cm^{-1} assigned to the rutile structure, in line with the XRD results (electronic supplementary data). The MoO_2 phase $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -inert and $12\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -inert samples readily oxidizes to of α - MoO_3 (990, 815, 662, 375, 336, 283 and 234 cm^{-1}) upon heating in air at $200\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3D). The total amount of α - MoO_3 may be low since this phase possesses a strong Raman section.

3.2. Activity results

Fig. 5 shows the activity results; for all catalysts, the relative concentration of niobium is the same (10% of supported atoms), so only total (Mo + V + Nb) loading and Mo/V atomic ratios will be discussed to address compositional effects. At low coverage (4 atoms/ nm^2), air-calcined catalysts produce essentially CO_x and are thus not selective. Inert-calcined catalysts exhibit remarkable better selectivity, being acrylic acid a major reaction product; but total conversion is very low (Fig. 5A). This effect of calcination atmosphere on selectivity is also observed at higher coverages, where inert-calcined samples are more selective than their air-calcined counterparts, particularly at lower Mo/V ratios (Mo:V:Nb = 5:4:1 and 6:3:1) (Fig. 5B and C). At high coverage (12 atoms/ nm^2), air- and inert-calcined samples exhibit rather poor selectivity too (Fig. 4C). Interestingly, the effect of Mo/V atomic ratio in 12 atoms/ nm^2 air-calcined samples is opposite to that of inert-calcined, but in any case, inert-calcined are more efficient to acrylic acid. In general, high coverage values (12 atoms/ nm^2) are detrimental for acrylic acid production on both air- and inert-calcined series; which is indicative that well-defined crystalline $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ and/or $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ structures (visible by XRD, Fig. 2) are not selective for acrylic acid formation.

Better performances are observed at intermediate loading (8 atoms/ nm^2), where inert-calcined samples outperform the air-calcined ones. Air-calcined samples become increasingly active as Mo/V ratio decreases, but CO_x is the dominant product. Inert-calcined samples reach maximum conversion and the lowest Mo/V ratio (Mo:V:Nb = 5:4:1) and maximum selectivity to acrylic acid for the samples with lower Mo/V ratios (Mo:V:Nb = 6:3:1 and 5:4:1). The highest yield to acrylic acid (17.9%) is obtained on $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -inert, with propane conversion of 47.8% and selectivity to acrylic acid of 37.6%.

4. Discussion

4.1. Role of Mo/V molar ratio

The effect of Mo/V ratio is strongly dependent on calcination conditions, in general, air-calcination promotes mixed Mo–V oxides at high molybdenum fractions while inert-calcination promotes partially reduced mixed Mo–V oxides at low molybdenum contents, where V–Mo interaction stabilizes Mo^{5+} sites [46–51]. Inert-calcined molybdenum-rich samples are not selective since segregated MoO_2 is present in the fresh synthesized catalyst. The MoO_2 phase rapidly oxidizes to MoO_3 under reaction conditions (Fig. 4D); such an oxidation is evident simply heating in air at $200\text{ }^\circ\text{C}$, e.g., $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -inert (Fig. 3D). This trend is not

observed in air-calcined samples, where mixed oxide phases prevent molybdenum segregation.

Better acrylic acid on either inert- or air-calcined samples occur when mixed oxide phases form (i.e., high molybdenum fraction for air-calcined and low molybdenum fraction for inert-calcined), segregated molybdenum oxide phases do not perform well for propane to acrylic acid reaction. Thus, calcination condition that promotes entanglement of molybdenum with other phase depends on the stoichiometry. The opposite behavior of segregated molybdenum oxide and mixed molybdenum oxide phases for acrylic acid formation is consistent with industrial models on oxidation catalysts for acrylic acid formation reactions, which supposes two catalytically active phases [52]: a selective phase catalyzes the partial oxidation of acrolein to acrylic acid, whereas a non-selective phase catalyzes total oxidation. Mestl and co-workers have shown that MoO_3 -type and Mo_5O_{14} -type oxides exists in these catalysts [34,53], and it was suggested that one phase was responsible for total oxidation, the other for partial oxidation. This is consistent with our observations.

Bordes-Richard and co-workers [26] reported that air-calcination in the presence of niobium prevents the formation of molybdenum oxides due to the incorporation of niobium to the Mo–V–O structure. Niobium would also stabilize nanosized rutile-like Mo–V–O phase, which is not detected in the absence of niobium [19,17,54,55]. Thus, niobium plays an important stabilizing role for Mo–V–O phases in both inert- and air-calcined samples [22,51]; small amounts of niobium would modulate redox properties and increase acidity, rendering systems more efficient for selective oxidation and/or ammoxidation reactions.

4.2. Role of coverage

Total coverage of molybdenum, vanadium and niobium affects structure and performance under both calcination conditions. At low coverages, the extent of the active rutile phase formation is low as well as the amount of active vanadium sites able to activate the propane molecule, rendering in catalysts with both low activity and selectivity to acrylic acid. Bulk structures tend to form at higher coverages, where both segregated molybdenum oxide or mixed molybdenum oxide phases may form, as commented above. Segregated molybdenum phases are not efficient for propane conversion to acrylic acid. Aggregates at this coverage are large enough to generate diffraction pattern, which is not the case at 8 atoms/ nm^2 . At this coverage, crystalline phase are observed by Raman spectroscopy, are not large enough to generate X-ray diffraction, thus they will typically be not larger than 5 nm.

Mixed molybdenum phases formed upon inert-calcination are more selective to acrylic acid than those formed under air-calcination. $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -inert and $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -inert deliver the better performances, with nearly 40% selectivity and moderate propane conversions. XPS data indicated the presence of Mo reduced species, in line with Raman spectroscopy, since the broad band detected near 820 cm^{-1} can be assigned to reduced Mo sites. Molybdenum–vanadium based rutile systems are efficient catalysts for partial alkane oxidation reactions, such as the formation of acrylic acid, the ammoxidation of propane to acrylonitrile [41,52,53] or the partial oxidation of ethane [19], a key aspect would be the stabilization of reduced molybdenum sites. The performance of these molybdenum–vanadium oxides is typically enhanced by the presence of a promoter, like tellurium [38], or, in general, a dopant. In this work, we stabilize nanoscaled rutile Mo–V–O phases on alumina support and use niobium as a dopant. Rutile Mo–V–O phases stabilize reduced molybdenum and/or vanadium sites, as evidenced by XPS analyses (Table 2), which possess a higher amount of reduced species for the rutile containing samples. These partially reduced sites would be

involved in the O-insertion to form acrylic acid. The presence of redox V^{5+} sites would be necessary for the initial activation of propane molecule; then, the rutile structure in the presence of water would be responsible for the O-insertion for the subsequent acrylic acid formation. This is consistent with studies on more demanding reactions that show that oxygen defects are necessary for catalytic activity [51].

5. Conclusions

Alumina-stabilized nanoscaled mixed Mo–V–Nb-oxide catalysts present different phases depending on total coverage on alumina, stoichiometry and calcination atmosphere. At low coverage, below dispersion limit loading (at 4 atoms/nm²), there is little interaction among the surface supported oxide and the catalytic performance is poor. Mixed oxide phases form at higher coverages (8 and 12 atoms/nm²), but the best activity/selectivity for propane oxidation to acrylic acid is reached at 8 atoms/nm², which is essentially at dispersion limit loading on alumina.

The structure of the nanoscaled mixed Mo–V–Nb-oxide phases on alumina depends on calcination conditions. Segregated molybdenum oxide phases are not efficient for propane oxidation to acrylic acid. Better performance is obtained with mixed oxide phases; inert-calcination conditions promote the entanglement of molybdenum and vanadium oxide species at low molybdenum fractions while air-calcination promotes it at high molybdenum fractions. Best performance is obtained with rutile-type mixed oxide phases that form upon inert-calcination at low molybdenum fractions, where reduced molybdenum sites would be stabilized during oxidation reactions.

Acknowledgements

The Ministry of Science and Innovation (Spain) funded this study under project CTQ2008-04261/PPQ. R.L.M. thanks MAEC-AECID (Spain) for his pre-doctoral fellowship and Elizabeth Rojas García for her help with catalytic tests. The authors express their thanks to Olaf Torno (SASOL Germany GmbH) for providing alumina support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.apcata.2009.12.017](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.017).

References

- [1] A. Bielański, M. Najbar, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 223–261.
- [2] M. Sadakane, K. Kodato, T. Kuranishi, Y. Nodasaka, K. Sugawara, N. Sakaguchi, T. Nagai, Y. Matsui, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2493–2496.
- [3] B. Solsona, F. Ivars, P. Concepción, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 250 (2007) 128–138.
- [4] F. Wang, W. Ueda, *Top. Catal.* 50 (2008) 90–97.
- [5] B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 252 (2007) 271–280.
- [6] P. Botella, A. Dejoz, M.C. Abello, M.I. Vázquez, L. Arrúa, J.M. López Nieto, *Catal. Today* 142 (2009) 272–277.
- [7] J.D. Pless, B.B. Bardin, H.S. Kim, D. Ko, M.T. Smith, R.R. Hammond, P.C. Stair, K.R. Poeppelmeier, *J. Catal.* 223 (2004) 419–431.
- [8] Z. Zhao, X. Gao, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6333–6342.
- [9] F. Ivars, B. Solsona, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 262 (2009) 35–43.
- [10] J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, *Appl. Catal. A* 232 (2002) 77–92.
- [11] M.O. Guerrero-Pérez, J.N. Al-Saeedi, V.V. Gulians, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 93–99.
- [12] M.A. Carreon, V.V. Gulians, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Commun.* 10 (2009) 416–420.
- [13] V.V. Gulians, R. Bhandari, J.N. Al-Saeedi, V.K. Vasudevan, R.S. Soman, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A* 274 (2004) 123–132.
- [14] J.N. Al-Saeedi, V.V. Gulians, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *J. Catal.* 215 (2003) 108–115.
- [15] W. Ueda, D. Vitry, T. Katou, *Catal. Today* 96 (2004) 235–240.
- [16] G. Mestl, *Top. Catal.* 38 (2006) 69–82.
- [17] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, *Catal. Today* 96 (2004) 241–249.
- [18] T. Katou, D. Vitry, W. Ueda, *Catal. Today* 91–92 (2004) 237–240.
- [19] J. Holmberg, R.K. Grasselli, A. Andersson, *Top. Catal.* 23 (2003) 55–63.
- [20] K. Tanabe, *Catal. Today* 78 (2003) 65–77.
- [21] M. Ziolk, *Catal. Today* 78 (2003) 47–64.
- [22] M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today* 142 (2009) 152–157.
- [23] M.A. Bañares, G. Mestl, *Adv. Catal.* 52 (2009) 43–128.
- [24] M.A. Bañares, I.E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 359–380.
- [25] M.O. Guerrero-Pérez, M.C. Herrera, I. Malpartida, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *Catal. Today* 118 (2006) 360–365.
- [26] M. Roussel, S. Barama, A. Löfberg, S. Al-Sayari, K. Karim, E. Bordes-Richard, *Catal. Today* 141 (2009) 288–293.
- [27] S.P. Chenakin, R. Prada Silvy, N. Kruse, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14611–14618.
- [28] W. Grünert, A.Y. Stakheev, R. Feldhaus, K. Anders, E.S. Shpiro, K.M. Minachev, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 1323–1328.
- [29] S. Andonova, Ch. Vladov, B. Pawelec, I. Shtereva, G. Tyuliev, S. Damyanova, L. Petrov, *Appl. Catal. A* 328 (2007) 201–209.
- [30] D. Gazzoli, F. Prinetto, M.C. Campa, A. Cimino, G. Ghiotti, V. Indovina, M. Valigi, *Surf. Int. Anal.* 22 (1994) 398–402.
- [31] M. Roussel, M. Bouchard, E. Bordes-Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, *Catal. Today* 99 (2005) 77–87.
- [32] V.V. Atuchin, I.E. Kalabin, V.G. Kesler, N.V. Pervukhina, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom.* 142 (2005) 129–134.
- [33] G. Mestl, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 333–347.
- [34] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 174 (2001) 169–185.
- [35] O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 185 (2002) 291–303.
- [36] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Vicente, M.A. Bañares, *J. Catal.* 206 (2002) 339–348.
- [37] M.A. Bañares, S.J. Khatib, *Catal. Today* 96 (2004) 251–257.
- [38] M.O. Guerrero-Pérez, L.J. Alemany, *Appl. Catal. A* 341 (2008) 119–126.
- [39] M. Brandhorst, S. Cristol, M. Capron, C. Dujardin, H. Vezin, G. Le bourdon, E. Payen, *Catal. Today* 113 (2006) 34–39.
- [40] S. Yang, E. Iglesia, A.T. Bell, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8987–9000.
- [41] S.J. Khatib, R. Guil-López, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Catal. Today* 118 (2006) 353–359.
- [42] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Vicente, M.A. Bañares, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6621–6628.
- [43] R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, *J. Catal.* 148 (1994) 501.
- [44] G. Xiong, V.S. Sullivan, P.C. Stair, G.W. Zajac, S.S. Trail, J.A. Kaduk, J.T. Golab, J.F. Brazdil, *J. Catal.* 230 (2005) 317.
- [45] F. Cavani, N. Ballarini, M. Cimino, F. Trifirò, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Catal. Today* 112 (2006) 12–16.
- [46] M.O. Guerrero-Pérez, T. Kim, M.A. Bañares, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16858–16863.
- [47] M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *Top. Catal.* 23 (2003) 39–46.
- [48] R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R.E. Jentoft, J. Wienold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe, Y. Uchida, *Top. Catal.* 15 (2001) 219–228.
- [49] M. Cimino, J.M.M. Millet, N. Ballarini, F. Cavani, C. Ciardelli, C. Ferari, *Catal. Today* 91–92 (2004) 259–264.
- [50] E. Arcozzi, N. Ballarini, F. Cavani, M. Cimino, C. Lucarelli, F. Trifirò, P. Delichere, J.M.M. Millet, P. Marion, *Catal. Today* 138 (2008) 97–103.
- [51] M. Dieterle, Ph.D. Thesis, Technical University, Berlin, 2001.
- [52] J.C. Petzold, H. Böhnke, J.W. Gaube, H. Hibst, in: *Proceedings of the 4th World Congress on Oxidation Catalysis*, Suppl. 16, Potsdam, Germany, (2001).
- [53] G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A* 162 (2000) 463–492.
- [54] L. Yuan, V.V. Gulians, *J. Porous Mater.* 16 (2009) 613–622.
- [55] N. Ballarini, F. Cavani, S.D. Memmo, F. Zappoli, P. Marion, *Catal. Today* 141 (2009) 264–270.

3.1.2 Sistema Catalítico Mo-V-Nb-Te-O; síntesis, caracterización y comportamiento catalítico durante la reacción de oxidación de propano a ácido acrílico.

Bulk-supported Nanosized M1 Catalytic materials for the direct transformation of Propane into Acrylic Acid. [ACS, Catalysis, enviado, (2011)]

Resumen

En esta contribución se presenta la caracterización morfológica (isotermas de adsorción-desorción de N₂ y HRTEM) y estructural (XPS, XRD, Raman *In Situ* y SAED) de los catalizadores dopados con Te, junto con su evaluación catalítica en la reacción de oxidación parcial de propano hacia ácido acrílico. Las imágenes de microscopia junto con los patrones de difracción SAED, ha permitido identificar la presencia de agregados cristalinos de M1 inferiores a 10 nm. Estas nanopartículas se han identificado en los catalizadores con mayores recubrimientos (12 átomos/nm²). Los resultados de actividad muestran que estos materiales son eficaces en la reacción de oxidación parcial de propano hacia ácido acrílico, con rendimientos del 26%, superiores a los obtenidos con catalizadores máxicos y en el mismo orden que los descritos en la bibliografía con catalizadores máxicos, los cuales son más caros puesto que requieren una cantidad de fase activa mayor y además presentan una menos resistencia mecánica. También se muestra que las fases mixtas tienen un carácter dinámico, puesto que se observa la evolución de las mismas con el tiempo de reacción. Los datos de caracterización también indican que en presencia de telurio se estabilizan especies reducidas de molibdeno y de vanadio, las cuales están implicadas en el mecanismo de reacción.

Bulk-supported Nanosized M1 Catalytic Materials for the direct transformation of Propane into Acrylic Acid

Ricardo López-Medina,[†] M. Olga Guerrero-Pérez,[‡] Miguel A. Bañares^{*†}

[†]Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica; CSIC; Marie Curie 2; E-29049-Madrid (Spain); [‡]Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Málaga; E-29071-Málaga (Spain)

KEYWORDS: propane, acrylic acid, V-Mo-O, V-Mo-Nb-Te-O, M1, nanoscaled active phase, alumina supported, bulk supported

ABSTRACT: Different nanoscaled Mo-V-Nb-Te oxide catalysts have been deposited on alumina support by impregnation of the corresponding precursors. The presence of nanocrystals of the active M1 phase on the surface of alumina has been confirmed by HRTEM, XRD and Raman spectroscopy. The nanoscaled materials present better activity performances during the oxidation of propane into acrylic acid than the conventional bulk materials, both in absolute values and per gram of MoVNbTe oxide phase, even when M1 active phase is present in both. Thus it is possible to improve the economic and mechanical properties of M1 catalyst by depositing its nanoparticles on a support.

1. INTRODUCTION

Alkane feedstocks are currently produced by steam cracking of various petroleum fractions, being propane an easily available starting material. Thus, the reactions in which an alkane is oxidized to obtain valuable products are attracting much interest in order to obtain valuable intermediates. One of such processes is the oxidation of propane to acrylic acid. Acrylic acid is a very useful intermediate that is actually obtained through a two-steps process from propylene. Propane partial oxidation would replace the alkene as starting material, delivering acrylic acid in a single step. Mo-V-O based catalysts have been described as active and selective for this transformation^{1,2,3}. These MoV oxide based catalytic materials presents several active phases, described as M1, M2 and rutile⁴. The M1 phase ($\text{TeM}_{20}\text{O}_{31}$ orthorhombic) crystallizes in the orthorhombic system and is able to undergo oxidation and reduction to a certain degree without significant structural changes^{5,6,7,8,9}. The M2 phase ($\text{Te}_{0,33}\text{MO}_{3,33}$ pseudo-hexagonal) crystallizes in the hexagonal system¹⁰. It seems that there is a synergistic effect between these two phases; M1 is described as a phase able to activate the propane molecule, whereas M2 is able to improve the selectivity of the catalysts towards acrylic acid formation^{10,11,12}.

The use of nano-scaled oxide phases maximizes the surface-to-volume ratio allowing a better insight on the nature of the active phase, since catalysis occurs at the surface. However, nanoscaled oxide catalyst, such as Mo-V-O system, may sinter during reaction into larger particles. Supports improve the mechanical strength, poisoning-resistance, and heat transfer properties. Supports have an additional value as stabilizers of nanoparticles, preventing sinterization¹³. While there is significant literature about the Mo-V-O catalytic system for propane partial oxidation, there is less research about these catalytic systems in the presence of a support, even when the use of a support has several advantages. Support stabilized nanoparticles increase the exposed fraction *vs.* the bulk frac-

tion. Thus, the amount of active phase required for a satisfactory catalytic performance, can be minimized and it is possible to assess the role of surface layers.

Previous work show how supported Sb-V-O catalysts perform better than the corresponding bulk counterpart^{14,15,16} and also how the nature of the active phase during propane ammoxidation reactions could be uncovered by the use of such support-stabilized nanoscaled catalysts^{17,18}; a similar outcome is reported for support-stabilized nanoscaled VPO phases¹⁹. Regarding, Mo-V-O based system, we studied nanoscaled Mo-V-Nb-O oxides, which rutile phase was identified on the surface on an alumina support²⁰, but the presence of M1 active phase is not detected in the absence of tellurium promoter. This work focuses on nanoscaled alumina-supported Mo-V-Nb-Te-O catalysts and characterizes them for selective propane oxidation.

2. EXPERIMENTAL SECTION

Preparation of samples

The Mo-V-Nb-Te-oxide catalysts were prepared using the slurry method. An aqueous solution of ammonium heptamolybdate tetrahydrate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) was added to an aqueous solution of NH_4VO_3 (Sigma-Aldrich), heating and stirring at 80°C for fifty minutes, then, an aqueous solution of ammonium niobium soluble complex (Niobium Products) and tellurium acid $\text{Te}(\text{OH})_6$ (Sigma-Aldrich) was added using tartaric acid as complexing agent. This solution was kept under continuous stirring at 80°C for 60 min until a wet gel was obtained and then $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support (Sasol Puralox SCCa-5/200) was added. The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support presented a BET surface area of 193 m^2/g . The water excess was removed in a rotatory evaporator at 80°C and in a reduced pressure of 10-40 mmHg. The resulting solid was dried at 120°C for 24 h and then calcined at 600°C for 2 h at a rate of 5 °C/min either in N_2 atmosphere. As comparative purposes, bulk MoVNbTeO mixed metal oxide catalysts has been synthesized using the slurry method previously described above.

In order to study the effect of coverage, two different total coverages of Mo+V+Nb+Te were investigated, that would correspond to 4 and 12 atoms per nm² of alumina support. At each coverage, two different composition ratios were prepared changing Mo/V atomic ratios. The catalyst are identified as *aMohViNbjTek*, where “a” indicates the total number of Mo+V+Nb+Te atoms per nm² of alumina support and “h”, “i”, “j” and “k” the atomic composition of Mo, V, Nb and Te in the catalysts formulation. As a reference, the dispersion limit (“monolayer” coverage) of molybdenum, vanadium and niobium oxide species on alumina is reached at ca. 6 and 8 atoms/nm², respectively^{21,22}.

2.1 CHARACTERIZATION

Nitrogen adsorption isotherms were recorded with an automatic Micromeritics ASAP-2000 apparatus. Prior to the adsorption experiments, samples were outgassed at 140 °C for 2 h. BET area values were calculated from the adsorption isotherms ($0.05 < P/P_0 < 0.27$), taking a value of 0.164 nm² for the cross-section of the adsorbed N₂ molecule at -196 °C. ICP analyses were made on a Perkin-Elmer - 3300 DV-Disreggation. The samples were disaggregated on a MLS 1200 MEGA microwave oven Milestone with HNO₃, HF and HCl. X-ray diffraction patterns were recorded on a Seifert 3000P XRD diffractometer using CuK α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm) and a graphite monochromator. Working conditions were 40 kV, 30 mA, and scanning rate of 2°/min for Bragg's angles 2 θ from 5 to 70°.

The X-ray photoelectron spectra (XPS) were obtained with a VG Escalab 200R spectrometer equipped with a hemispherical electron analyzer and a MgK α ($h\nu = 1254.6$ eV, $1 \text{ eV} = 1.6302 \times 10^{-19}$ J) X-ray source, powered at 120 W. Powder samples were pressed into small copper supports and then mounted on a support rod placed in the pre-treatment chamber. Prior to being introduced into the analysis chamber the samples were evacuated at 25°C for 2 h. The

base pressure in the ion-pumped analysis chamber was maintained 6×10^{-9} Torr (1 Torr = 133.33 Pa) during data acquisition. Peak intensities were estimated by calculating the integral of each peak after smoothing and subtraction of the S-shaped background, then fitting the experimental curve by a least-squares routine supplied by the instrument manufacturer using Gaussian and Lorentzian lines. Atomic ratios were computed from the intensity ratios normalized by atomic sensitivity factors. The binding energy (BE) reference was taken at the C 1s peak from carbon contamination of the samples at 284.6 eV. An estimated error of ± 0.1 eV can be assumed for all measurements.

Raman spectra were run with a single monochromator Renishaw System 1000 equipped with a cooled CCD detector (-73 °C) and an Edge filter. The Edge filter removes the elastic scattering, while maintaining the Raman signal higher than triple monochromator spectrometers. The samples were excited with the 514 nm Ar line. The nominal spatial resolution is given by the beam diameter at the focal plane with a 20 \times objective was normally used, with a spatial resolution of about 3 μm in the range between 100 and 1200 cm⁻¹. Repeated acquisition was accumulated to improve the signal-to-noise ratio. The spectra were obtained under dehydrated conditions (ca. 400°C) in a hot stage (Linkam TS-1500). Hydrated samples were obtained at room temperature during exposure to a stream of humid synthetic air.

A JEOL JEM-2100F field emission transmission electron microscope equipped with an Oxford INCA Energy TEM 200 EDS (energy dispersive X-ray spectrometer) analyzer system, a Gatan GIF Tridiem EELS (Electron Energy Loss Spectrometer) system and a Fischione high-angle annular dark field detector was employed to record HRTEM images and EDX patterns of the materials operating at 200 kV with a point resolution of 0.19 nm. The catalysts were ultrasonically dispersed in ethanol at room temperature, sonicated for 20 min and then spread on a holey carbon-copper

microgrid. A drop of the suspension was placed onto this carbon-copper microgrid and then loaded into the microscope. Gatan Digital Micrograph® software was used for image processing. For data treatment Fourier-transformed images were obtained by using local software on digitized parts of the negatives.

2.2 ACTIVITY MEASUREMENTS

Activity measurements were performed using a conventional micro-reactor with no void volume. The feed stream and effluents of the reactor were analyzed by an on-line gas chromatograph equipped with flame ionization and thermal-conductivity detectors. The accuracy of the analytical determinations was checked for each test by verification that the carbon balance (based on the propane converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). The catalytic tests were made using 0.2 g of powder sample with particle dimensions in the 0.25-0.125 mm range. The axial temperature profile was monitored by a thermocouple sliding inside a quartz tube inserted into the catalytic bed. Tests were made using the following reaction feed composition (% volume): 20.4 % O₂, 12.5% propane and 15.9% steam in helium. The total flow rate was 40 ml/min, corresponding to 4800 h⁻¹ gas-hourly-space velocity (GHSV). The quantity of catalyst and total flow were determined in order to avoid internal and external diffusion limitations. Yields and selectivities in products were determined on the basis of the moles of propane feed and products, considering the number of carbon atoms in each molecule.

3. RESULTS

Table 1 shows the BET surface areas obtained for the catalysts along with the XPS results. The procedure for the peak fitting and assignation of the Binding Energy values to the different oxidation states have been described previously¹⁸. The Mo 3d_{5/2} binding energy (BE) values suggest that Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ and Mo⁴⁺ are

present in the catalysts; being the amount of reduced species, as Mo⁵⁺ and Mo⁴⁺, higher in the case of the supported samples with respect the bulk ones. The BE values for V 2p_{3/2} peak are around 517.5-516.6 eV, that can be fitted into two components at 517.1-517.5 eV and ~ 517.6 eV, respectively; which can be related to V⁴⁺ and V⁵⁺ species. The data indicate that most of vanadium species are in their highest oxidation state as V⁵⁺, while some species remain reduced as V⁴⁺. The Te 3d_{5/2} peak at 576.6-577.0 eV corresponds to Te⁶⁺ in all the cases. The Nb 3d_{5/2} peak corresponds to Nb⁵⁺ for all the samples.

[Table 1 here](#)

Figure 1 shows the XRD patterns obtained for fresh and used catalysts. The main diffraction peaks of MoO₂ and rutile Mo-V-O overlap at 25.0°, 37.1° and 54.0°; the peak at 68.0°, assigned to a rutile Mo-V-O structure, overlaps with the diffraction peaks corresponding to the alumina support. Thus, the diffraction peak near 26.4° identifies the presence of rutile phase, since it does not overlap with the peaks of the support. The patterns of fresh samples for both formulations (Figure 1A and 1B) are quite similar, and it should be noted that the shape of the diffractograms of fresh bulk samples is quite similar to that obtained for the supported-bulk fresh samples. The diffractograms of fresh catalysts are dominated by the MoO₂ oxide pattern. Al₂O₃ pattern is also important for the supported series. The peak near 26.4° of the rutile phase increases its intensity with increasing coverage/loading of molybdenum. Some additional diffraction peaks are also visible at higher coverage; these correspond to tellurium-containing phases, such as M1 and M2²³. After the use of the catalysts during propane selective oxidation, the pattern of MoO₂ become less intense (Figure 1C and Figure 1D); the diffractograms become dominated by the patterns corresponding to rutile and M1 phases in bulk Mo₆V₃Nb_{0.5}Te_{0.5}, 12Mo₆V₃Nb_{0.5}Te_{0.5} and 12Mo₃V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}. Al₂O₃ pattern dominates the

Table 1. BET surface area values and Binding energies at the peak maximum of Mo⁶⁺ 3d_{5/2}, Mo⁵⁺ 3d_{5/2}, Mo⁴⁺ 3d_{5/2}, V⁵⁺ 2p_{3/2}, V⁴⁺ 2p_{3/2}, Te⁶⁺ 3d_{5/2}, Te⁴⁺ 3d_{5/2} and Nb⁵⁺ 3d_{5/2} core level lines in the XPS spectra of the catalysts. In parenthesis the percentage of peaks obtained from peaks deconvolution.

| Catalyst | S _{BET} (m ² /g) | Mo ⁶⁺ 3d _{5/2} | Mo ⁵⁺ 3d _{5/2} | Mo ⁴⁺ 3d _{5/2} | V ⁵⁺ 2p _{3/2} | V ⁴⁺ 2p _{3/2} | Te ⁶⁺ 3d _{5/2} | Te ⁴⁺ 3d _{5/2} | Nb ⁵⁺ 3d _{5/2} |
|--|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} bulk | 26 | 232.8 (82.9) | 231.6 (16.1) | 229.5 (1.0) | 517.1 (90.0) | 516.3 (10.0) | 576.8 (93.4) | 574.3 (6.6) | 206.8 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} /Al | 169 | 233.0 (60.2) | 231.7 (30.2) | 229.5 (9.6) | 517.0 (88.3) | 516.3 (11.7) | 576.8 (87.7) | 574.2 (12.3) | 206.9 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} /Al | 123 | 233.0 (50.9) | 231.6 (39.1) | 229.5 (10.0) | 517.1 (70.4) | 516.7(29.6) | 576.9 (86.4) | 574.3 (13.6) | 207.0 |
| Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} bulk | 14 | 232.8 (84.9) | 231.7 (13.3) | 229.5 (1.8) | 517.2 (93.4) | 516.3 (6.6) | 576.7 (92.9) | 574.2 (7.1) | 206.8 |
| 4Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} /Al | 169 | 232.9 (69.0) | 231.7 (24.2) | 229.5 (16.8) | 517.3 (81.9) | 516.2 (18.1) | 576.6 (90.0) | 574.2 (10.0) | 206.8 |
| 12Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} /Al | 125 | 232.9 (52.0) | 231.6 (42.0) | 229.6 (6.0) | 517.3 (91.5) | 516.5 (8.5) | 576.6 (87.3) | 574.2 (12.7) | 206.8 |

diffraction patterns of used samples with lower coverage. In the case of used Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}bulk, there are two intense peaks near 22 and 25° that have been assigned to a Mo₅O₁₄ structure²⁴.

Figure 1 here

Figure 2 shows the Raman spectra of fresh and used samples. The supported samples present a signal near 990-1030 cm⁻¹, quite high for the samples with higher coverage, that is characteristic of the stretching modes of Mo=O and/or V=O bonds, respectively²⁰. The sample with higher vanadium content (Figure 2B) exhibits an intense peak near 851 cm⁻¹, assigned to partially reduced molybdenum oxide species^{25,26, 27,28}. The peaks near 200-220 cm⁻¹, visible in fresh catalysts (Figure 2A and 2B), are assigned to MoO₂ oxide^{27,28}, this phase is also visible by XRD. The Raman bands near 470-490 cm⁻¹ uncover the presence of M1 phase^{29,30}, which exhibits bands at 468, 816, 883 and 973 cm⁻¹ together with a shoulder at 792 cm⁻¹³¹, being the most intense the one at 468 cm⁻¹. The small peak near 145 cm⁻¹ visible in fresh 4Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5} (Figure 2A), corresponds to the strongest vibration of crystalline V₂O₅¹³. The weak bands near 380 and 815 cm⁻¹ have

been reported for Mo-V oxide based catalysts and belong to a Mo-V-O phase¹⁸. The definitive assignment of the broad signal between 600 and 900 cm⁻¹ in fresh bulk samples (Figure 2A and 2B) is complicated due to the overlap with broad Raman bands of different mixed Mo-V-O phases, including rutile-type structures. Some changes are apparent in the used samples; in the case of high-coverage supported samples, the two bands corresponding to Mo-V-O mixed phase (380 and 815 cm⁻¹) grow stronger. The broad signal of the rutile phase is no longer visible in the used low-coverage supported samples. These exhibit a band near 960 cm⁻¹, which corresponds to dispersed metal oxide species. In the case of used Mo₆V₃Nb_{0.5}Te_{0.5}-bulk, some changes are also evident in the spectra after reaction since a band near 874 cm⁻¹ (M1 phase) is visible in both cases. This indicates that such phase forms during reaction. In the case of Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5} bulk, the mixed oxide partially disaggregates into single oxides, as evidenced by the strongest Raman bands of MoO₃ and V₂O₅ phases (825 and 994 cm⁻¹, respectively) (Figure 2C). Some presence of M1 and M2 phases is also apparent (Raman band near 874 cm⁻¹).

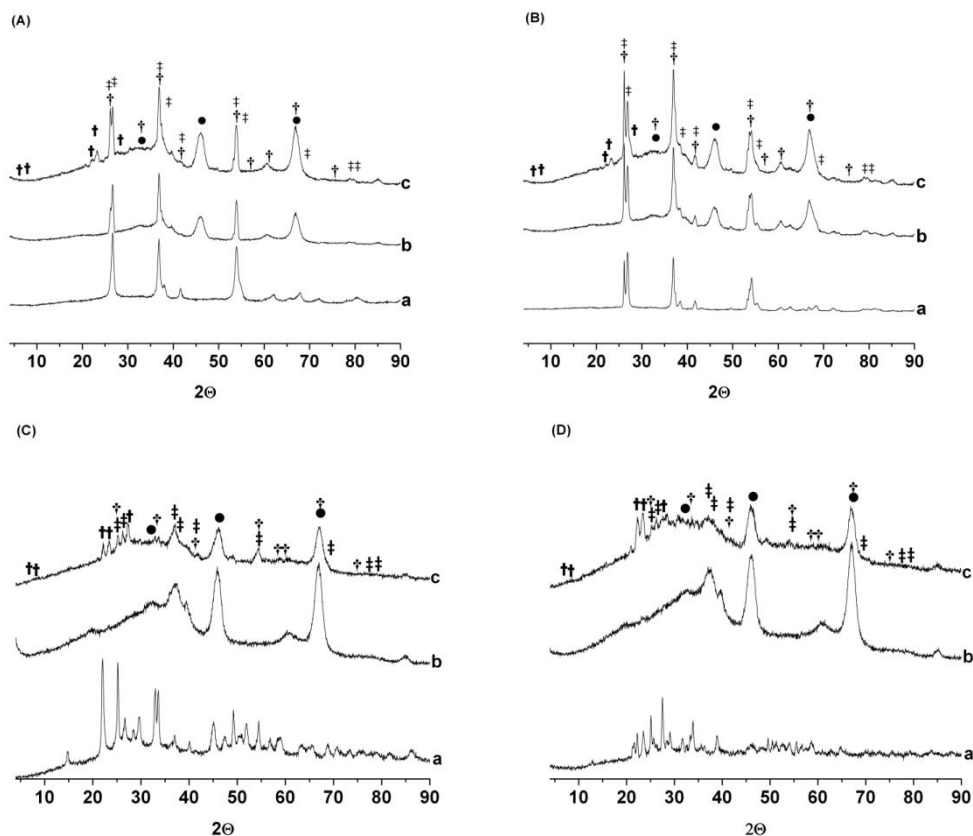


Figure 1. XRD of (A) fresh and (C) used (during 5h) a) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{bulk}$, b) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ and $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ and (B) fresh and (D) used a) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{bulk}$ b) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ and $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$; C) and D) catalysts used; (†) M1 phase $\text{TeM}_{20}\text{O}_{57}$, (‡) MoVNbTeO rutile phase, (†) MoO_2 , (●) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

[Figure 2 here](#)

In order to have a deeper understanding about the changes those are taking place at the surface of catalysts under reaction conditions, the used $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ catalysts was characterized by XRD and Raman spectroscopy after different reaction times. The XRD patterns of the used samples ([Figure 3](#)) show that the rutile pattern becomes less intense and some additional peaks appear near $2\Theta = 22.2^\circ$ and 23.3° , which corresponds to both, the M1 phase and the TTB-type bronze structure described by López-Nieto et al.^{32,33}. In line with these results, Raman spectra show additional changes taking place during time on stream.

New Raman bands develop near 850 and 908 cm^{-1} in the 12 to 24 hours reaction times range; these bands are associated with M1 phase, reduced molybdenum oxide species and mixed Mo-V-O structures¹⁸. As run time approaches 24 hours, these bands become sharper and the broad signals between 700 and 900 cm^{-1} indicate that a mixture of mixed phases forms on the surface of catalysts. This is in line with XRD patterns, which show that a mixture of M1, bronze and rutile phase are present in the catalysts used for 48 hours. The activity results obtained during time on stream ([Figure 4](#)) indicate that these structural changes do not affect the catalytic behavior since the activity is essentially constant for at least 48 hours ([Figure 4](#)).

[Figure 3 and 4 here](#)

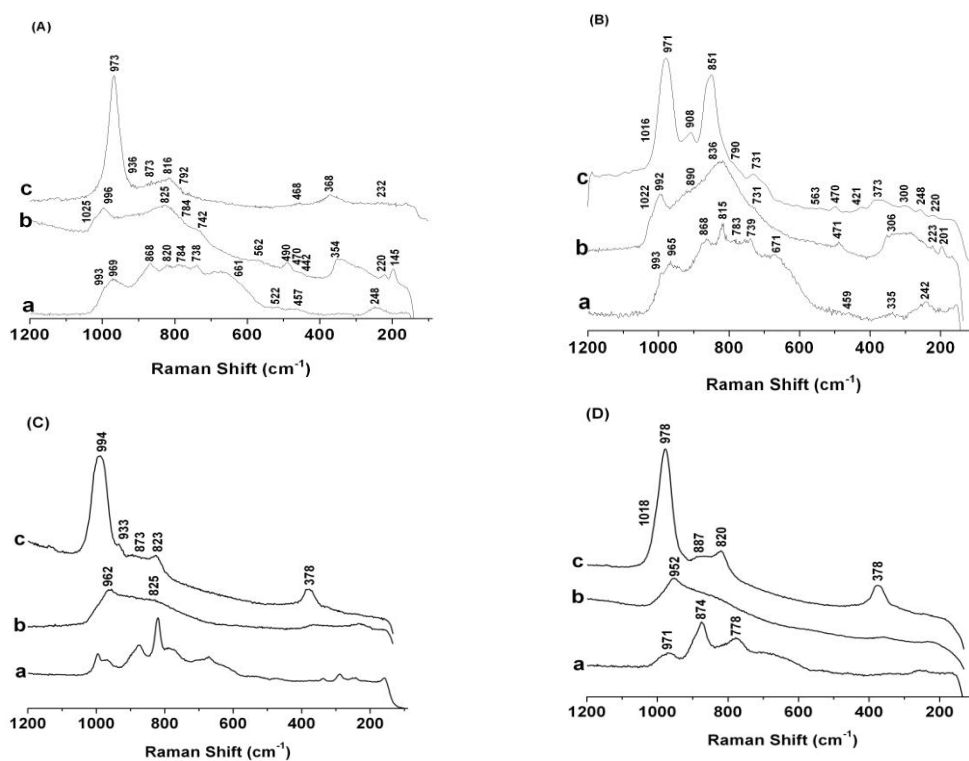


Figure 2. (A) *In situ* Raman spectra of dehydrated conditions (200°C, air), (A) fresh and (C) used (during 5h) a) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ /bulk, b) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ and $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$; and (B) fresh and (D) used $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ /bulk, b) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ and $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

The atomic arrangement for the MoVNbTeO materials was studied by the fast Fourier transform (FFT) and Fourier filtered images as well as the experimental high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images^{34,35,36}. Previous HRTEM studies with bulk oxide materials allowed the identification of M1 and M2 structures^{37,38,39}, and gave evidence for the (001) plane of M1 phase as the most developed face of the crystals of this phase^{40,41}. It was also described that a structure closely related to that of M1 phase already appears at nanoscaled level, with a needle-like morphology^{42,43,44,45}. Similar structures have been detected in $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ sample; the selected area electron diffraction pattern (SAED) of these aggregates is shown in Figure 5. In line with XRD and Raman results, the FFT patterns of this sample (Figure 6) confirm the presence of nanoscaled M1 structures.

[Figures 5 and 6 here](#)

The activity results during the propane oxidation reaction are shown in Table 2 for both supported and bulk samples. The differences in activity due to the catalysts formulation are minimum; just it can be observed that the selectivity to COx is higher for $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$. The low-coverage catalysts ($4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ and $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$) present lower acrylonitrile selectivity, due to the low amount of active phase. The supported-bulk nanoscaled catalysts with high coverage ($12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ and $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$), deliver more than 25% acrylic acid yield with propane conversions of ca. 50%. These acrylic acid yields are higher those that delivered by their pure-bulk counterparts (Table 2). Figure 7 represents the yield to acrylic acid as a function of active phase loading (considering the % weight of metals Mo, V, Nb and Te); the performance of $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ supported-bulk nanoscaled catalyst is better than that of its bulk counterpart, despite possessing a significantly lower amount of active phase.

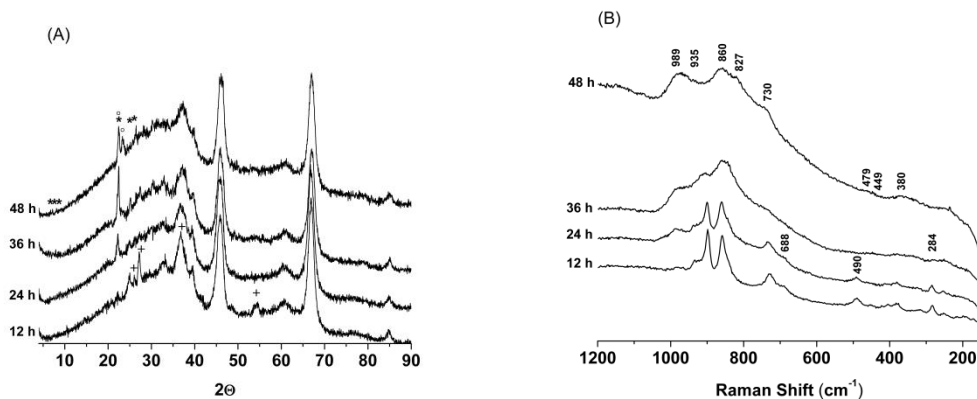


Figure 3. XRD patterns (A) and *in situ* dehydrated Raman spectra (air, 200°C) (B) of $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Te}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}/\text{Al}$ supported catalyst used in the partial oxidation of propane after a) 12, b) 24, c) 36 and d) 48 hours time-on-stream. Reaction conditions: total flow 40 ml/min feed gas (vol.%) $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$, 200 mg, GHSV= 4800 h^{-1} , $T = 400^\circ\text{C}$. (*) M1-phase $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$, (°) Mo-based TTB structure, (+) MoVNbTeO rutile phase.

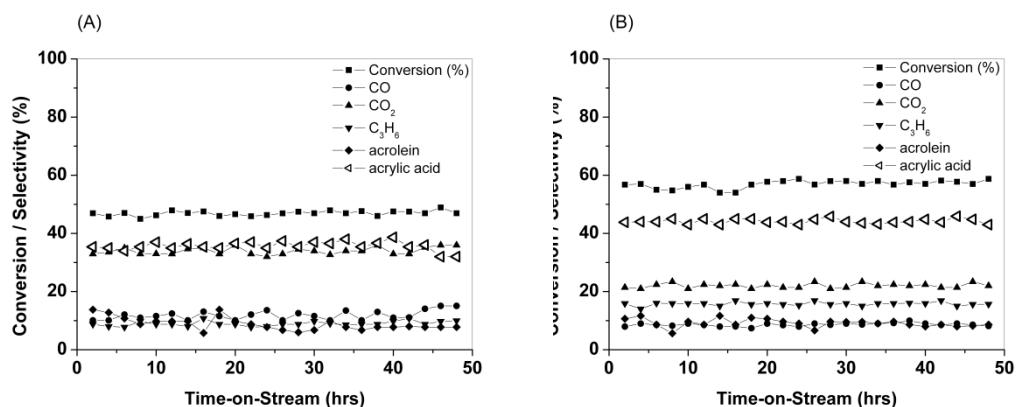


Figure 4. Propane conversion and selectivity as a function of time-on-stream with $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$. Reaction conditions: total flow 40 ml/min feed gas (vol.%) $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$, 200 mg, GHSV= 4800 h^{-1} , $T = 400^\circ\text{C}$ (A) and 450°C (B).

[Table 2 and Figure 7 here](#)

4. DISCUSSION

The alumina-supported catalysts with low coverage ($4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ and $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$) present dispersed oxide structures such as VO_x , MoO_x , V_2O_5 and/or bulk MoO_2 , in line with XRD patterns (Figure 1) and Raman spectroscopy (Figure 2). Alumina-supported catalysts with low coverage do not exhibit mixed oxide phases, which are related to the active phases. This is consistent with the fact that these

samples present the lowest propane conversions and yields to acrylic acid in the series. On the contrary, high-coverage supported-bulk $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ and $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ catalysts exhibit promising results, affording propane conversions values above 50%, and acrylic acid selectivity near 50%. M1 and M2 phases are detected in these systems by XRD patterns and Raman spectroscopy (Figures 1 and 2); the nanoscaled nature of crystalline M1 domains is confirmed by HRTEM (Figures 5 and 6). The M1 phase is also present in used bulk samples by Raman spectroscopy (Figure 2).

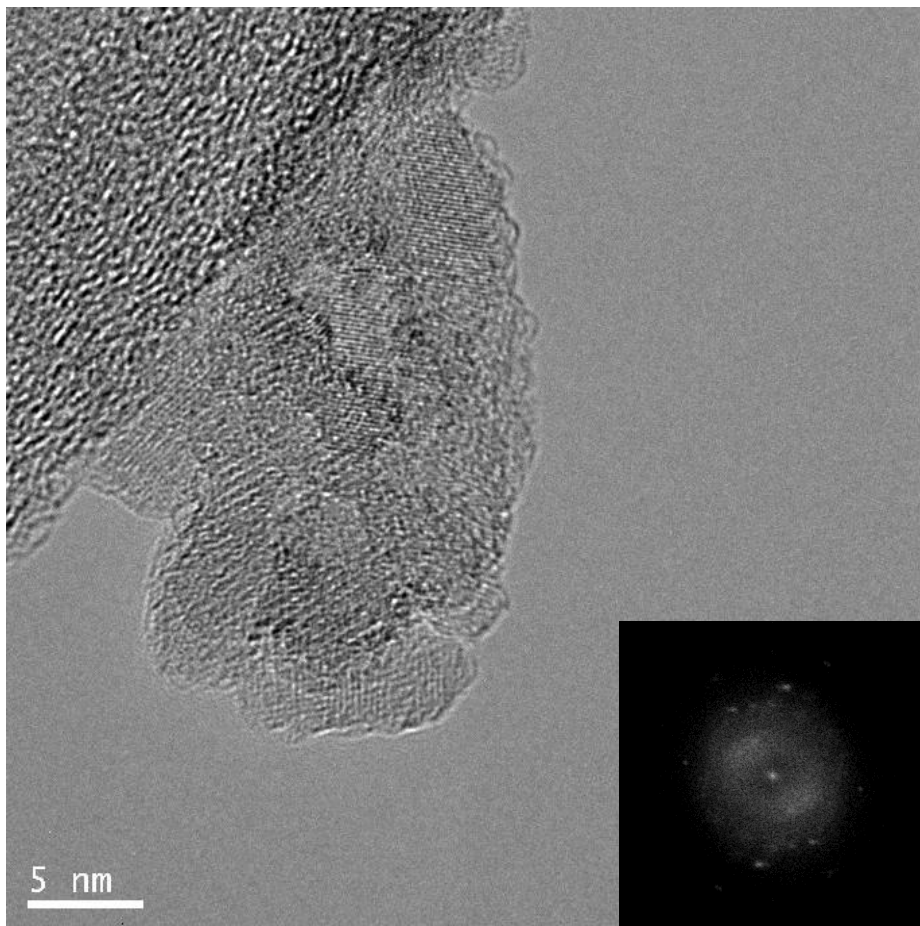
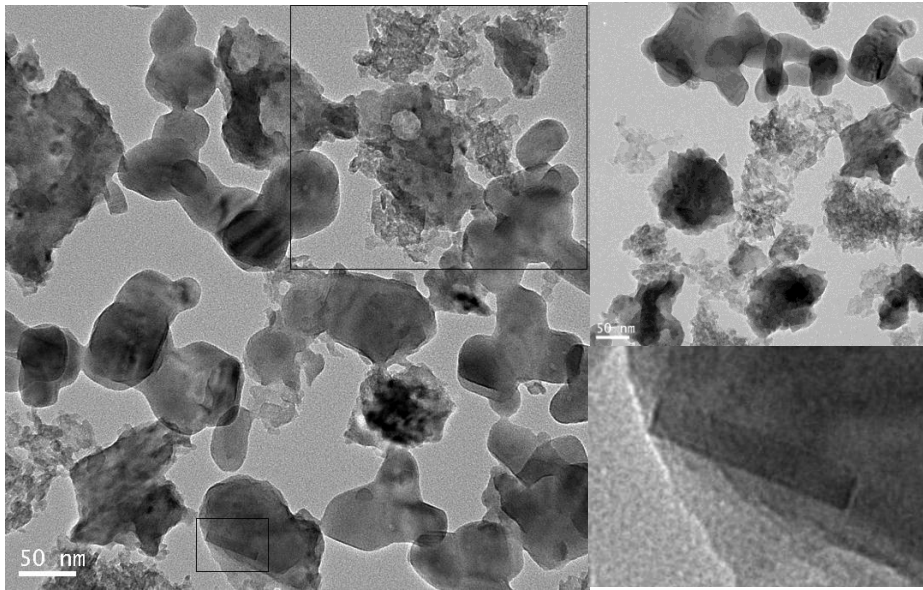


Figure 5. HRTEM images and SAED patterns of alumina-supported $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ sample. Structure viewed along the [001] and [010] directions.

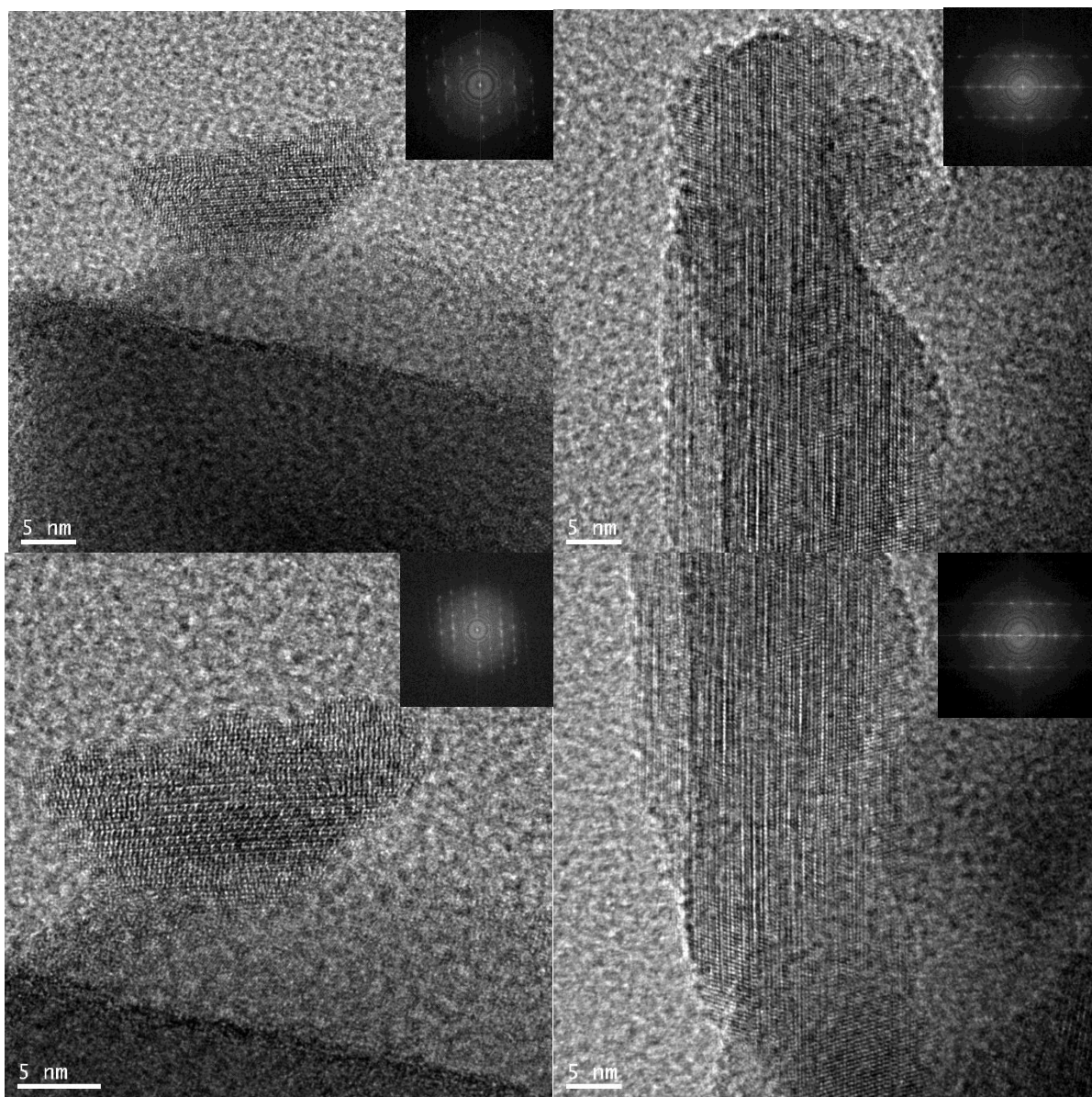


Figure 6. HRTEM images and their corresponding Fast Fourier transform (FFT) of alumina-supported $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ sample.

M1 phase present in bulk and supported series produce acrylic acid as the main reaction product, but the catalytic performance of the alumina-supported nanoscaled M1 phase catalysts is better, delivering ca. 50% propane conversion (supported-nanoscaled bulk series) vs. ca. 30% (bulk series) (Table 1). This must be related to the higher exposure of sites in the alumina-supported nanoscaled catalysts, which possess significantly lower loading of expensive Mo-V-Nb-Te component (Figure 7). The performance of alumina-supported bulk $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ and

$12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ catalysts for oxidation and ammoxidation process⁴⁶ is quite promising; delivering performance values similar to those described for the corresponding bulk materials, which possess a significantly higher loading of Mo-V-Nb-Te phase. The relevance for activity of exposed sites is consistent with the fact that bulk samples prepared so that they form a porous oxide material exhibit better activity⁴⁷. This fact could be related to the higher exposure that the M1 planes exhibit when the phase is nanoscaled, and further stabilized on a support.

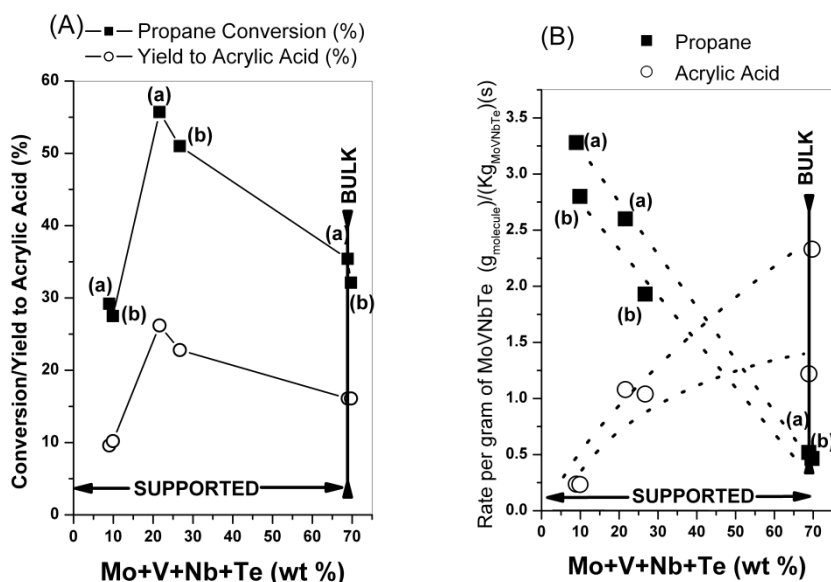


Figure 7. (A) Propane conversion and yield to Acrylic Acid vs. Mo+V+Nb+Te content and (B) rate per gram of MoVNbTe [$\text{g}_{\text{molecule}}/\text{Kg}_{\text{MoVNbTe}}\cdot\text{s}^{-1}$] for (a) catalysts with composition $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ and (b) with $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

Table 2. Propane conversion, selectivity to main products and yield to acrylic acid obtained during the propane oxidation reaction. Total flow 40 ml/min feed gas (% vol) $\text{C}_3/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$, 200 mg, GHSV = 4800 h^{-1} , $T = 400^\circ\text{C}$.

| Catalyst | % propane conversion | % acrylic acid | % acrolein | % propylene | % CO_x | % Y_{AA} |
|---|----------------------|----------------|------------|-------------|-----------------|-------------------|
| $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ bulk | 32.1 | 50.2 | 6.3 | 20.2 | 23.3 | 16.1 |
| $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ | 27.5 | 37 | 20.5 | 30.7 | 11.3 | 10.2 |
| $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ | 51 | 44.7 | 9.5 | 12.4 | 31.5 | 22.8 |
| $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ bulk | 35.4 | 45.6 | 5.9 | 22.4 | 26.1 | 16.1 |
| $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ | 29.2 | 33 | 16.8 | 37.2 | 13 | 9.6 |
| $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}/\text{Al}$ | 55.7 | 47 | 21.6 | 17 | 13 | 26.2 |

Grasselli and coworkers propose the ab plane of the M1 crystals as the active phase⁴⁸. The results obtained during time on stream show the dynamic character of the nanoscaled supported catalysts since structural changes occurring do not exhibit any apparently effect on catalytic performance (Figure 4) since the formation of mixed phases such as a TTB-type bronze and rutile are detected during prolonged runs (Figure 3). The dynamic transformations of supported bulk phas-

es would facilitate the redox cycles occurring during reaction. Only a few attempts of preparing supported multioxide MoVNbTe catalysts can be found in literature. Wan et al. prepared MoVTe catalysts by the impregnation of SBA and SiO_2 supports and they obtained better catalytic performances during the selective oxidation of isobutene to methacrolein that with the corresponding bulk materials, they related this to the formation of well-dispersed active phases on the supports⁴⁹. López-Nieto et al.³¹ prepared similar

catalysts using a different method. The active multioxide phase was prepared first by a slurry method and then diluted with the corresponding support. In this case the performance of the bulk catalysts was better, which may indicate that this method does not deliver a good dispersion of the nanoscaled active phase on the surface of the support. A similar trend is exhibited by the Sb-V-O catalytic system used for the propane ammoxidation (16); in that case, the SbVO₄ rutile phase is directly related to the active site. When the nanoscaled catalyst is prepared by two steps, including first the preparation of the rutile SbVO₄ phase by the slurry method and then diluted with the alumina support, the performance observed is worse than that observed for the bulk catalysts⁵⁰; conversely, when the supported catalysts prepared by impregnation outperforms the bulk phase^{14,15}.

5. CONCLUSIONS

The proposed synthesis methodology provides a facile bottom-up synthesis of supported nanoscaled MoVNbTeO catalysts with nanoscaled M1 crystals.

The presence of M1 phase is confirmed by both XRD patterns and by Raman spectroscopy; the presence of nanoscaled M1 domains is confirmed by HRTEM and SAED patterns. This preparation method delivers supported-nanoscaled mixed oxide catalysts that outperform their bulk counterparts with a significant lower loading of active phase and with better mechanical properties due to alumina support.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: banares@icp.csic.es

ACKNOWLEDGEMENTS

The Ministry of Science and Innovation (Spain) funded this study under project CTQ2008-04261/PPQ. R.L.M. thanks MAEC-AECID (Spain) for his pre-doctoral fellowship and Elizabeth Rojas García for her help with catalytic tests. The authors express their thanks to Olaf Torno (Sasol Germany GmbH) for providing alumina support.

5. REFERENCES

- (1) Botella, P.; Solsona, B.; López Nieto, J.M.; Concepción, P.; Jordá, J.L.; Doménech-Carbó, M.T. *Catal. Today* **2010**, *158*, 162-169.
- (2) Guliants, V.V.; Bhandari, R.; Al-Saedi, J.N.; Vasudevan, V.K.; Soman, R.S.; Guerrero-Pérez, M.O.; Bañares, M.A. *Appl. Catal. A General* **2004**, *274*, 123-132.
- (3) Ueda, W.; Vitry, D.; Katou, T. *Catal. Today* **2005**, *99*, 43-49.
- (4) Yuan, L.; Guliants, V.V. *J. Porous Mater.* **2009**, *16*, 613-622.
- (5) Korovchenko, P.; Shiju, N.R.; Dozier, A.K.; Graham, U.M.; Guerrero-Pérez, M.O.; Guliants, V.V. *Top. Catal.* **2008**, *50*, 43-51.
- (6) Grasselli, R.K. *Catal. Today* **2005**, *99*, 23-31.
- (7) Celaya Sanfíz, A.; Hansen, T.W.; Teschner, D.; Schnörch, P.; Girgsdies, F.; Trunschke, A.; Schlögl, R.; Hong Looi, M.; Abd Hamid, S.B. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1912-1921.
- (8) Pyrz, W.D.; Blom, D.A.; Sadakane, M.; Kodato, K.; Ueda, W.; Vogt, T.; Buttrey, D.J.; *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 6152-6157.
- (9) Pyrz, W.D.; Blom, D.A.; Sadakane, M.; Kodato, K.; Ueda, W.; Vogt, T.; Buttrey, D.J.; *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2033-2040.
- (10) Botella, P.; García-González, E.; López-Nieto, J.M.; González-Calbet, J.M. *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 507-519.
- (11) Holmberg, J.; Grasselli, R.K.; Andersson, A. *Appl. Catal. A General* **2004**, *270*, 121-134.
- (12) Baca, M.; Aouine, M.; Dubois, J.L.; Millet, J.M.M.; *J. Catal.* **2005**, *233*, 234-241.
- (13) Bañares, M.A. *Adv. Mater.* **2011**, in press, doi: 10.1002/adma.201101803
- (14) Guerrero-Pérez, M.O.; Fierro, J.L.G.; Vicente, M.A.; Bañares, M.A. *J. Catal.* **2002**, *206*, 339-348.
- (15) Guerrero-Pérez, M.O.; Fierro, J.L.G.; Bañares, M.A. *Catal. Today* **2003**, *78*, 387-396.
- (16) Guerrero-Pérez, M.O.; Fierro, J.L.G.; Vicente, M.A.; Bañares, M.A. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6621-6628.
- (17) Guerrero-Pérez, M.O.; Bañares, M.A. *Chem. Commun.* **2002**, 1292-1293.
- (18) Guerrero-Pérez, M.O.; Bañares, M.A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1315-1322.
- (19) Mikolajska, E.; Rojas-García, E.; López-Medina, R.; Lewandowska, A.E.; Fierro, J.L.G.; Bañares, M.A. *Appl. Catal. A: General* **2011**, *404*, 93-102.
- (20) López-Medina, R.; Fierro, J.L.G.; Guerrero-Pérez, M.O.; Bañares, M.A. *Appl. Catal. A: General* **2010**, *375*, 55-62.
- (21) Bañares, M.A.; Mestl, G. *Adv. Catal.* **2009**, *52*, 43-128.
- (22) Bañares, M.A.; Wachs, I.E. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 359-380.
- (23) DeSanto Jr., P.; Buttrey, D.J.; Grasselli, R.K.; Lugmair, C.G.; Volpe, A.F.; Toby, B.H.; Vogt, T.; *Top. Catal.* **2003**, *23*, 23-38.
- (24) Mestl, G.; Linsmeier, Ch.; Gottschall, R.; Dieterle, M.; Find, J.; Herein, D.; Jäger, J.; Uchida, Y.; Schlögl, R. *J. Mol. Catal. A Chemical* **2000**, *162*, 463-492.
- (25) Guerrero-Pérez, M.O.; Alemany, L.J. *Appl. Catal. A General* **2008**, *341*, 119-126.
- (26) Guerrero-Pérez, M.O.; Herrera, M.C.; Malpartida, I.; Larrubia, M.A.; Alemany, L.J. *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 919-924.
- (27) G. Mestl, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 333-347.
- (28) Dieterle, M.; Mestl, G.; Jäger, J.; Uchida, Y.; Hibst, H.; Schlögl, R. *J. Mol. Catal. A Chemical* **2001**, *174*, 169-185.
- (29) Solsona, B.; Vázquez, M.I.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepción, P.; López Nieto, J.M. *J. Catal.* **2007**, *252*, 271-280.
- (30) Concepción, P.; Hernandez, S.; López Nieto, J.M. *Appl. Catal. A General* **2011**, *391*, 92-101.
- (31) Solsona, B.; Vázquez, M.I.; Ivars, F.; Dejoz, A.; Concepción, P.; López Nieto, J.M. *J. Catal.* **2007**, *252*, 271-280.
- (32) Botella, P.; García-González, E.; Solsona, B.; Rodríguez-Castellón, E.; González-Calbet, J.M.; López Nieto, J.M. *J. Catal.* **2009**, *265*, 43-53.
- (33) Botella, P.; Solsona, B.; López Nieto, J.M. *Catal. Today* **2009**, *141*, 311-316.
- (34) Pyrz, W.D.; Blom, D.A.; Vogt, T.; Buttrey, D.J. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2830-2833.
- (35) Thomas, J.M. *ChemPhysChem.* **2008**, *9*, 1363-1365.
- (36) Pyrz, W.D.; Blom, D.A.; Shiju, N.R.; Guliants, V.V.; Vogt, T.; Buttrey, D.J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10043-10049.
- (37) Celaya Sanfíz, A.; Hansen, T.W.; Sakthivel, A.; Trunschke, A.; Schlogl, R.; Knoester, A.; Brongersma, H.H.; Looi, M.H.; Hamid, S.B.A. *J. Catal.* **2008**, *258*, 35-43.
- (38) Sadakane, M.; Yamagata, K.; Kodato, K.; Endo, K.; Toriumi, K.; Ozawa, Y.; Ozeki, T.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Sakaguchi, N.; Pyrz, W.D.; Buttrey, D.J.; Blom, D.A.; Vogt, T.; Ueda, W. *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 3782-3786.
- (39) Pyrz, W.D.; Blom, D.A.; Guliants, V.V.; Vogt, T.; Buttrey, D.J.; *Microsc. Microanal.* **2008**, *14*, 2-3.
- (40) Zhang, W.; Trunschke, A.; Schlögl, R.; Su, D. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6220-6225.
- (41) Wagner, J.B.; Timpe, O.; Hamid, F.A.; Trunschke, A.; Wild, U.; Su, D. S.; Widi, R.K.; Hamid, S.B.A.; Schlögl, R. *Top. Catal.* **2006**, *38*, 51-58.
- (42) Celaya Sanfíz, A.; Hansen, T.W.; Girgsdies, F.; Timpe, O.; Rödel, E.; Ressler, T.; Trunschke, A.; Schlögl, R. *Top. Catal.* **2008**, *50*, 19-32.
- (43) Grasselli, R.K.; Buttrey, D.J.; DeSanto Jr., P.; Burrington, J.D.; Lugmair, C.G.; Volpe Jr., A.F.; Weingand, T. *Catal. Today* **2004**, *91-92*, 251-258.
- (44) Grasselli, R.K.; Burrington, J.D.; Buttrey, D.J.; DeSanto Jr., P.; Lugmair, C.G.; Volpe Jr., A.F.; Weingand, T. *Top. Catal.* **2003**, *23*, 5-22.
- (45) Yang, X.J.; Feng, R.M.; Ji, W.J.; Au, C.T. *J. Catal.* **2008**, *253*, 57-65.
- (46) López-Medina, R.; Rojas García, E.; Bañares, M.A.; Guerrero-Pérez, M.O.; *Catal. Today* **2011**, submitted.
- (47) Carreon, M.A.; Guliants, V.V. *Catal. Today* **2005**, *99(1-2)*, 137-142.
- (48) Grasselli, R.K.; Lugmair, C.G.; Volpe, A.F. *Top. Catal.* **2011**, *54*, 595-604.
- (49) Sun, X.; Yi, X.; Hua, W.; Jin, H.; Weng, W.; Wan, H. *Fuel Proc. Tech.* **2011**, *92*, 1662-1669.
- (50) Guerrero-Pérez, M.O.; Martínez-Huerta, M.V.; Fierro, J.L.G.; Bañares, M.A. *Appl. Catal. A: General* **2006**, *298*, 1-7.

3.1.3 Estudio catalítico durante la reacción de amonoxidación de propano de los sistemas catalíticos Mo-V-Nb-(Te)-O.

Highly active and selective nanostructured MoVNbTeO catalysts for the propane ammoxidation process. [Catalysis Today, Special Issue VII International Symposium on Group Five Elements, con major revisions, (2011)]

Resumen

En la presente contribución se presenta la evaluación catalítica durante la reacción de amonoxidación de propano de los catalizadores MoVNbTeO. Los resultados obtenidos, al igual que en el caso de la reacción de oxidación, son muy prometedores, con rendimientos hacia acrilonitrilo cercanos al 50%. En el artículo se muestra como los catalizadores calcinados en atmósfera reductora y altos contenidos en vanadio son más eficaces. La presencia de especies de vanadio es necesaria para activar la molécula de propano mientras que los sitios reducidos de Mo y/o V, los cuales se generan mayoritariamente con la calcinación en nitrógeno, están implicados en la formación de grupos nitrilo.

Manuscript Number: CATTOD-D-11-00262R1

Title: Highly active and selective supported-bulk nanostructured MoVNbTeO catalysts for the propane ammoxidation process

Article Type: SI Article: VII Group Five Symposium

Keywords: propane, acrylonitrile, nanostructured-catalysts, MoVNbTeO, supported bulk oxides, M1

Corresponding Author: Dr. M. Olga Guerrero-Pérez,

Corresponding Author's Institution: Universidad de Malaga

First Author: Ricardo López-Medina

Order of Authors: Ricardo López-Medina; Elizabeth Rojas; Bañares Miguel A.; M. Olga Guerrero-Pérez

Abstract: We report a methodology to prepare nanoscaled supported-bulk MoVNbTeO catalysts in which the phases required to obtain an active and selective catalysts are nanoscaled on the surface of a support. Thus, a more economic catalytic material with improved mechanical properties can be obtained. The effect of vanadium content and atmosphere of calcination on the catalytic performance are discussed, and the results of the supported-catalysts are compared with those of bulk catalytic samples, which have been prepared as reference. The best supported catalyst afford ca. 50% acrylonitrile yield with 80% propane conversion at 450°C. The activity per gram of MoVNbTeO increases fourfold upon stabilization of its nanoparticles.

Suggested Reviewers:



Prof. Fabrizio Cavani
Guest Editor
Catalysis Today

Málaga, October 23rd, 2011

Dear Fabrizio,

Please, find enclosed the revised manuscript "**Highly active and selective supported bulk nanostructured MoVNbTeO catalysts for the propane ammoxidation process**".

We really appreciate the comments and suggestions of the reviewers, and we want to thank them and you for the time and effort in reviewing our manuscript.

We have revised the manuscript implementing the comments and revising the issues pointed out by the referees.

Best regards,

M. Olga Guerrero-Pérez



We really appreciate the comments and suggestions of the reviewers and we want to thank them for the time and effort they spent reviewing our manuscript.

Reviewer #1: The manuscript concerns Mo-V-Nb-Te-O mixed oxides supported on alumina. Characterization has been performed using XRD, XPS, Raman and activity measurements for propane ammoxidation. The paper reports some experimental results, which are followed by a rather skimpy discussion. The main message of the manuscript is that nanometer-sized crystals are more active than larger crystals due to the fact that they have larger surface area per gram sample. Moreover, sintering can be prevented through support interaction. The message given is basic, not new and commonly known. To make the manuscript publishable I recommend the following actions to be taken.

While these ideas are commonly known, there has not been application for these materials until this paper has been made. This is trivial that smaller particles have higher surface to volume ratio, the novelty has been to stabilize these nanoparticles on an oxide support to prevent their sinterization.

1. The English needs some revision.

OK, it has been revised

2. Comparison is made with bulk samples, which phase composition should be described showing XRD patterns instead of a few supplementary Raman spectra of bad quality. The latter spectra cannot be used for phase identification.

We disagree with the referee with respect to the quality of our Raman spectra, and also about the fact that Raman spectroscopy is not a useful technique for phase identification. Raman spectroscopy is regularly used to identify oxide phases, even when these are too small to generate an X-ray diffraction pattern, like in smaller nanoscaled materials.

In addition, XRD diffraction is not sensitive to amorphous phases or to monolayers, which cannot generate a diffraction pattern.

Anyway, following this suggestion, we have also included the XRD patterns of bulk samples in the additional support information, which confirms the presence of rutile structure as determined by the Raman spectroscopy,

3. The catalytic data should be compared with data for a pure M1 sample, and comparisons should be made with relevant works of Millet, Ueda, López-Nieto, Guiliants and Grasselli as well as some patent examples. The present manuscript gives the impression that the authors are unaware of previous and related studies.

We do not understand by the reviewer's comment that we are unaware of previous studies since the major part of the authors suggested by the reviewer have been already cited in the text. It should be also considered that the number of papers dealing with these catalysts is very huge, thus, it is impossible to cite all the authors that have been working with this system. In the revised version of the paper we have incorporated more references, we have also added a comparison with the catalytic data reported for bulk M1 phase.

3. A problem is that the samples prepared consist of several phases and no analysis is presented about the catalytic performances of the different phases. Here the role of alumina has to be discussed in some depth. Also, it is very important to explain why the

Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N is the best performing sample considering the phase, surface and elemental compositions.

Yes, we agree with the reviewer, that is essentially why we would be very limited if we limit our study to XRD. In such sense, XRD along with Raman show that the best performing catalysts is not showing a unique phase. This confirms the relevance of the dispersed oxide phases, which are the ones directly exposed to the reactant. The conclusion, can be made in a different manner, no crystalline phase appears directly related to the active phase, but amorphous phases that do not generate X-ray diffraction patterns. Fortunately, Raman spectra deliver some information about the relevance of non-regularly organized phases for this reaction.

Reviewer #2: The main problem is that there is no trace of M1 phase in the prepared catalysts. The structure of the prepared catalysts is closer to that of AlVSbWO catalysts, which are also highly active catalysts. The discussion and conclusions should be modified consequently.

The Raman bands around 820 and 470 cm⁻¹ are not only specific to M1 phase and cannot be used alone as a proof of the presence of this phase.

Thank you for your comment. Those bands have been found in a M1 pure phase sample by Lopez-Nieto et al (J. Catal. 252 271-280. 2007). In this case is difficult to obtain the confirmation by XRD since the crystal size is too small to give a diffraction pattern, in any case, some peaks assigned to this phase are clearly visible in the used sample with Mo/V=6/3 (Figure 1 d)

We agree with the referee that the structure of different types of oxide catalysts is similar, but it should be considered that in our case we do not have Sb neither W and the Al₂O₃ is present as catalytic support, thus, our catalysts CANNOT have any AlVSbWO phase.

The authors want to highlight the efficiency of their catalysts. They should report on productivity in kg of acrylonitrile formed per kg of catalyst and per hours. It would be more appropriate to compare the productivity of the best catalysts to that of catalysts published or patented in the literature rather than to the bulk phases prepared.

We have added the following paragraph in the discussion included the comparison with literature:

“The catalytic results reported for Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N, delivering nearly 50% of acrylonitrile yield at 80% propane conversions, are very promising, since they are in the same range than those reported with bulk MoVNbTeO mesoporous oxides (xxx). The performance of the M1 pure phase has been also described in literature, for propane conversions of 20% the selectivity to acrylonitrile is close to 35%, although the selectivity is improved when a mixture of M1+M2 phases was used (xxx), underlining the importance of phase cooperation in this catalytic system.”

The reaction temperature at which the best catalytic properties are obtained should be given in the abstract. For information the M1 phase is not stable in redox conditions at temperature higher than 430°C.

Thank you for your suggestion, we have added the temperature in the abstract. This is an important comment, and highlights the relevance of amorphous layers for this reaction.

In the introduction, the authors give references on the discovery of MoVTaNbO catalysts for propane ammoxidation. It would be fair to attribute this discovery to the Japanese team, which has first work on this catalytic system and not to scientists who worked on it ten years later.

Oops!! Yes, you are absolutely right, that would have been an unacceptable error. Thank you for your suggestion, we have added references in the introduction now. Thank you for spotting this.

Similar remark can be done on the first studies stressing the importance of V in the first step of propane ammoxidation reported in the discussion.

Indeed, thank you, we have added such references.

The authors have chosen feed compositions very different from those used in the literature on similar catalysts. This should be indicated and if possible justified. The authors can also specify to the lecturer that the corresponding mixtures are explosive.

This reaction has been widely studied in literature, and GHSV values span in a broad range, typically between 1000 and 3500 h⁻¹, we agree on the high side.

You are right, working in the explosive mixture range it could be a problem in order to scale the process, but at this scale we just wanted to be sure that the nanoscaled catalysts are able to perform in the same way that the bulk ones.

In the discussion when the authors discuss the performance of the supported catalysts they compare then with those of bulk catalysts containing a higher amount of active phase. They should precise which type of active phase is concerned

Since we are working with supported catalysts the active phase is the oxide phase supported on alumina, we have clarify this point in the revised manuscript. And we have also reported values normalized to the loading of active phase.

Dear participant to the Riccione meeting,

You are invited to submit a paper for publication in the special issue VII international symposium on group five elements, of Catalysis Today.

The submission must be done through the Elsevier Editorial System to the issue submitting the present e-mail message as the invitation letter.

Submission is possible from June 30 to September 30, 2011.

The papers will be peer reviewed. Publication is scheduled for 2012.

We have a total limited number of pages. Thus, depending on the number of papers will be submitted and accepted, maybe the authors could be asked to reduce the length of their paper. The number of printed pages per accepted article would likely be in the range 5-10.

See you soon,

Guido

Prof. Guido Busca

Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo

Università di Genova

P.le Kennedy, I-16129 Genova (Italy)

Phone and fax +39-010-353-6024

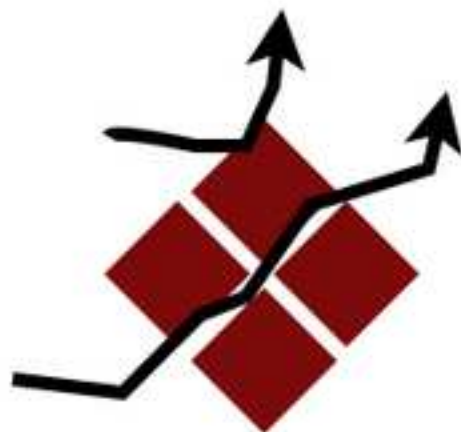
Mobile +39-329-2104505

Research highlights:

- Supported bulk nanoscaled oxides are more active per gram than non-supported bulk ones.
- Alumina support improves the catalysts activity, cost and mechanical properties.



conventional
bulk oxide



nanoscaled
bulk oxide



supported bulk
nanoscaled oxide

Highly active and selective supported bulk nanostructured MoVNbTeO catalysts for the propane ammoxidation process

R. López-Medina ^a, E. Rojas ^a, M.A. Bañares ^{a*}, M.O. Guerrero-Pérez ^{b*}

^a *Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica; CSIC; Marie Curie 2; E-29049-Madrid (Spain);* ^b *Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Málaga; E-29071-Málaga (Spain)*

Keywords: propane, acrylonitrile, nanostructured-catalysts, MoVNbTeO, supported bulk oxides, M1

Submitted to: *Catalysis Today, Group V Conference 2011 Special Issue*

Abstract: We report a methodology to prepare nanoscaled supported-bulk MoVNbTeO catalysts in which the phases required to obtain an active and selective catalysts are nanoscaled on the surface of a support. Thus, a more economic catalytic material with improved mechanical properties can be obtained. The effect of vanadium content and atmosphere of calcination on the catalytic performance are discussed, and the results of the supported-catalysts are compared with those of bulk catalytic samples, which have been prepared as reference. The best supported catalyst afford ca. 50% acrylonitrile yield with 80% propane conversion at 450°C. The activity per gram of MoVNbTeO increases fourfold upon stabilization of its nanoparticles.

Research highlights:

- Supported bulk nanoscaled oxides are more active per gram of MoVNbTe multioxide than non-supported bulk ones
- Alumina support improves the catalysts activity, cost and mechanical properties.

Introduction

Nanostructured catalysts present valuable advantages for both industrial and academic points of view (1), and nanoscaled particles trigger the surface to volume ratio, leading to a higher number of exposed sites for a given amount of catalyst (Scheme 1), however, this would be a short-term benefit since these may sinter into larger particles, and loose nanoparticles present additional problems. Loose nanoparticles impose constraints on security, health and handling. A good option is to immobilize nanoparticles on larger support particles (Scheme 1); thus, the active phases can be stabilized versus sinterization on less-expensive materials that act as support (2). This brings a multiple benefits since it minimizes health risk upon immobilization of nanoparticles, facilitates its handling, improves the catalyst bed mechanical properties and most relevant to catalysis, minimizes the sinterization of nanoparticles into larger ones during reaction conditions (3). The amount of active phase required for a satisfactory catalytic performance, can be significantly decreased, and, in addition, the use of nano-scaled oxide phases maximizes the surface-to-volume ratio allowing a better insight on the nature of the active phase (4,5,6,7,8).

Acrylonitrile is currently the second largest product from propylene, after polypropylene [9,10], with principal applications in the production of acrylic fibers, ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) resins, and SAN (styrene-acrylonitrile) resins, include acrylamide, adiponitrile, and nitrile elastomers. Currently, it is commercially obtained from propylene through the SOHIO process, which involves the conversion of propylene, ammonia and oxygen into acrylonitrile in a fluid bed. Nowadays there is major interest in developing the direct ammoxidation of propane into acrylonitrile, since the paraffin can be easily obtained from natural gas and is much more abundant and less expensive than the olefin. Mo-V-Te-(Nb)-O multioxide mixed metal catalysts have been described as selective for the ammoxidation of propane to acrylonitrile by several authors (^{11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21}). Although there is much work done regarding this catalytic system, the major effort has been done in preparing bulk catalytic materials. Our approach is to develop supported nanoscaled bulk multioxide catalysts, which performs at least like its bulk counterpart. This would also result in a system where it is possible to assess the relevance of non-crystalline surface oxide species.

SCHEME 1 HERE

Experimental

MoVTeNbO_x mixed oxides have been prepared starting from slurries obtained by mixing aqueous solutions of the metal components. The catalysts named as Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N (nitrogen) and Mo₆V₃Nb_{0.5}Te_{0.5}O-A (air) with a final Mo/V/Te/Nb atomic ratio of 0.5-0.6/0.4-0.3/0.05/0.05 were prepared from aqueous slurries of the corresponding salts, as reported elsewhere (22), and calcined at 600°C for 2 h in N₂ and air flow. They were prepared in order to have a total Mo+V+Nb+Te coverage of 12 atoms per nm² on alumina support, which is roughly two monolayers coverage. As references, two bulk samples were prepared following the same procedure but without adding alumina support, named as Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N-bulk and Mo₆V₃Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N-bulk.

Powder X-ray diffraction analyses were carried out using a X'Pert Pro PANalytical Siemens D500 diffractometer employing Cu K α radiation (λ = 0.15418 nm) and a graphite monochromator. BET specific surface areas were measured on a Micromeritics ASAP-2000 apparatus. Prior to the adsorption experiments, samples were outgassed at 140°C for 2 h. X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS) experiments were carried out on a VG Escalab 200R spectrometer using Mg K α radiation (Mg K α = 1254.6 eV) X-ray source, powered at 120W. Raman spectra were collected in a Renishaw System 1000 spectrometer equipped with Ar ion laser (Spectra Physics, λ = 514 nm, power 19 mW, 1 mW on sample) and a cooled CCD detector (-73°C). The spectral resolution was ca. 3 cm⁻¹ and spectrum acquisition consisted of 10 accumulations of 30 s. The spectra were obtained under dehydrated conditions (200°C) in a hot stage (Linkam TS-1500) in synthetic dry air flow.

The catalytic experiments were carried out in a fixed-bed quartz tubular reactor with feed composition (vol%) C₃H₈/O₂/NH₃/He of 9.8/25/8.6/56.6, 0.2g of catalyst with particle dimensions 0.25-0.125 mm, and total flow rate of 20 ml/min; in the 350 to 500 °C temperature range, at atmospheric pressure, with an on-line GC Varian CP-3800. These reaction conditions were selected in order to avoid internal and external diffusion limitations. The axial reaction temperature profile was monitored by a thermocouple inserted into the catalytic bed. The accuracy of the analytical determinations was

checked for each test by verification that the carbon balance was within the accumulative mean error of the determination.

Results

The BET area values (Table 1) are quite low in the catalysts calcined in air compared to the values obtained for the samples treated under inert atmosphere. This fact has been found before with similar catalysts and was observed for different catalysts composition (22-23). Since in this case the coverage is up to twice monolayer coverage (ca. 12 atoms/nm²), this could be indicative that a layer of porous oxide structure develops over the alumina support in the case of the inert atmosphere treatment.

XPS results are presented in Table 1. The procedure for the peak fitting and assignation of the Binding Energy values to the different oxidation states have been described previously [22]. The Mo 3d_{5/2} binding energy (BE) values suggest that Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ and Mo⁴⁺ are present in the catalysts calcined in nitrogen flow, although the percentage of Mo⁴⁺ is quite low. However, only Mo⁶⁺ and Mo⁵⁺ are present in the samples calcined in air flow, and the amount of Mo⁵⁺ species is very low. The BE values for V 2p_{3/2} peak are around 517.5-516.6 eV, that can be fitted into two components at 517.1-517.5 eV and ~516.6 eV, respectively, which can be related to V⁵⁺ and V⁴⁺ species respectively. The data indicate that the major part of vanadium species are in their highest oxidation state, although some species remain reduced as V⁴⁺. The Te 3d_{5/2} peak at 576.6-577.0 eV corresponds to Te⁶⁺ in all the cases.

Table 1

Figures 1 and 2 show the XRD patterns of fresh and used catalysts. In the case of inert-calcined fresh samples (Figure 1) MoO₂ and a rutile Mo-V-Nb-Te-O phase (16,Error! Bookmark not defined.,24) are detected, along with the pattern of mixed phases containing Te, M1, M2 and Te₂M₂₀O₅₇. It should be noted that the pattern of MoO₂ oxide is not visible after use in propane ammoxidation reaction. The presence of this oxide in the inert calcined samples (which possesses Mo⁴⁺) is in agreement with XPS (Table 1). For the air-calcined samples (Figure 2), several peaks in the 22-30° range correspond to mixed Al-Mo-O, Mo-Nb-O and Mo-V-O phases. It should be noted

that mixed phases containing alumina are only detected for air-calcined samples, which also exhibit tellurium-containing phases. No peaks corresponding to V_2O_5 , MoO_3 or Nb_2O_5 are detected in the patterns of fresh samples and only a weak peak that can be assigned to the pattern of MoO_3 oxide is visible in used $Mo_6V_3Nb_{0.5}Te_{0.5}O$ -A catalyst.

Figures 1 and 2

Figures 3 and 4 show the Raman spectra of fresh and used dehydrated samples. All of them present a strong signal near 990 - 1030 cm^{-1} , characteristic of the stretching modes of $Mo=O$ and/or $V=O$ bonds, respectively (25). The $Mo=O$ signal appears near 990 whereas the band corresponding to $V=O$ bonds appears near 1020 cm^{-1} . In any case, it is difficult to assess the relative population of $Mo=O$ and $V=O$ sites since the Raman section of molybdenum oxide species is more intense than that of vanadium oxide (25). For inert treated samples (Figure 3), the signal near 990 cm^{-1} in the fresh sample shifts to higher energies after reaction, which could indicate a higher population of molecularly dispersed Mo or V oxides. This is not observed in the case of air calcined samples (Figure 4). The band near 380 cm^{-1} , visible in all the samples, belongs to a Mo - V - O phase (22-23). Both catalysts calcined in nitrogen exhibits Raman bands near 820 and 470 cm^{-1} , which are characteristic of M1 phase (21). M2 phase exhibits a band near 440 cm^{-1} (26), which is hardly visible in some samples. The broad signal near 820 cm^{-1} , visible in all the samples, corresponds to the rutile-type structure, whereas the signal near 880 - 890 cm^{-1} can be assigned to the stretching mode of bridging $Mo-O-M$ ($M=Mo, V$) bonds of highly distorted $Te_2M_{20}O_{57}$ on alumina [27-29].

Figures 3 and 4 here

Figure 5 shows propane conversion and the yield to acrylonitrile obtained on supported catalysts as a function of the reaction temperature. Acetonitrile, propylene, CO and CO_2 , with traces of acrolein, acetone and acetic acid, were also detected. As a general trend, when the reaction temperature increases, the conversion of propane and selectivity to acrylonitrile increase, reaching a maximum near $450\text{ }^\circ C$. The yields to acrylonitrile obtained are higher in the case of inert calcined samples. In both cases, higher vanadium content ($Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}O$ -A and $Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}O$ -N) results in higher propane conversion and acrylonitrile yield values. Figure 6 illustrates the activity results obtained for propane ammoxidation on the inert calcined supported samples and

for the two bulk samples that have been prepared as reference. The rutile structure was detected in the bulk samples by both Raman spectroscopy and XRD (additional support information). It can be clearly observed how the performance of the supported samples outperforms that of the bulk ones in propane conversion and in selectivity to acrylonitrile.

Figure 5 and 6

Discussion

The atmosphere calcination determines the phases present on the alumina-supported Mo-V-Nb-Te-O catalysts. The inert calcination gives rise to the presence of reduced molybdenum species, as evidenced the XPS results (Table 1), which are present mainly in the form of MoO₂, which can be also into the rutile lattice. This series exhibits higher BET surface area values (Table 1), which could be indicative that a layer of mesoporous oxide is deposited on the surface of the alumina support. Previous characterization results with methanol oxidation showed that these supported catalysts calcined in inert atmosphere present both redox and acid surface sites (23), such combination of sites is related with the good performance that these nanoscaled catalysts have shown (Figure 6). Air-calcined series present lower surface area and tend to incorporate aluminum from the support in their structures.

The catalytic results (Figure 5 and 6) show better performance for the catalysts with higher vanadium content. This is in agreement with previous studies about propane ammoxidation, which identifies molecularly dispersed vanadium oxide as the critical site for hydrocarbon transformation into propylene, which is the first step (30-33). Actually, adsorbed alkoxy species have been identified during propane ammoxidation conditions, suggesting the involvement of these surface vanadium sites in the propane adsorption (4,6). Better performing catalysts exhibit stronger Raman band of vanadium alkoxide species during reaction (4,6). Recent investigations by density functional theory calculations regarding the adsorption of C₃ molecules on the surface planes of M1 phase also may indicate that vanadium sites are responsible for the initial propane activation step (34).

The catalytic results reported for $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$, with almost 50% of acrylonitrile yield at 80% propane conversions, are very promising, since they are in the same range than those reported with bulk MoVNbTeO mesoporous oxides (18). The performance of the M1 pure phase has been also described in literature, for propane conversions of 20% the selectivity to acrylonitrile is close to 35%, although the selectivity is improved when a mixture when a mixture of M1+M2 phases was used (34,35). This underlines that not a single phase but a site associated with the coexistence of two phases is to be invoked as directly related to the active site. Probably, defective phases formed at the boundaries between M1 and M2 domains.

The main by-product is acetonitrile, in a similar fashion to its production during propylene ammoxidation. This fact is quite important since nowadays there has been a world shortage of this product (36), and it may be a recurrent scenario. Acetonitrile, independently from acrylonitrile, is also an important chemical intermediate that finds many applications. The supported bulk nanoscaled catalyst, with a **much lower amount of MoVNbTe multioxide phase**, performs better than the corresponding unsupported bulk (i.e., conventional bulk) catalysts, which have a higher amount of **active oxide phase**, as [Figure 7A](#) and [7B](#) illustrate. These show the formation of acrylonitrile per unit of mass of active phase ($\text{Mo}+\text{V}+\text{Te}+\text{Nb}$) and also per unit of time. In both cases, and for all the catalysts formulations studied, the acrylonitrile produced per gram of active phase is much higher in the case of the supported bulk nanoscaled catalysts. Thus, when the active **oxide** phases are nanoscaled the performance of such phases is enhanced. Supporting nanoscaled bulk catalysts improves their cost and mechanical properties; in addition, they increase the exposure of active site, triggering the activity per gram of active component. **This work confirms the relevance of high exposure of sites in nanoscaled catalysts as well as the relevance of non-crystalline domains. The fact that the performance per gram of active phase is higher for the supported nanoscaled mixed oxide catalysts underlines that optimizing its preparation may result in significantly better activity values.**

Figure 7 here

Conclusions

A high surface area supported bulk nanoscaled multioxide catalyst can be prepared with a simple synthesis method described in this paper. The surface of the supported-catalyst presents reduced Mo sites and also of Te-containing phases that give rise to an adequate balance between acid and redox sites. Such nanoscaled phases stabilized on the surface of the support are active and selective for propane ammoxidation. This material is mechanically resistant and present better catalytic performances than their bulk counterpart, thus, a significantly lower amount of active phase is required for producing the same amount of acrylonitrile. The higher activity is due, at least, to the higher exposure of the catalyst sites to the reactions.

Acknowledgements

The Ministry of Science and Innovation (Spain) funded this study under project CTQ2008-04261/PPQ. E. Rojas and R. López-Medina thank CONACYT (Mexico) and AECID-MAE (Spain), respectively, for their PhD program fellowships. The authors express their thanks to Olaf Torno (Sasol Germany GmbH) for providing alumina support. Thanks are extended to the organizers of the Group Five Symposium and guest editors of this special issue, Profs. Guido Busca and Fabrizio Cavani.

References

- ¹ M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Top. Catal.* 41 (2006) 43
- ² M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Vicente, M.A. Bañares, *J. Catal.* 206 (2002) 339-348.
- ³ M. A. Bañares, *Adv. Mater.* (2011) in press (doi: 10.1002/adma.201101803)
- ⁴ M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1315-1322
- ⁵ R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A* 406 (2011) 34-42
- ⁶ M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Chem. Commun.* 12 (2002) 1292-1293
- ⁷ E. Mikolajska, E. Rojas Garcia, R. López Medina, A. E. Lewandowska, J. L. G. Fierro, M. A. Bañares, *Appl. Catal. A* 404 (2011) 93-102.
- ⁸ M.O. Guerrero-Pérez, J.M. Rosas, R. López-Medina, M.A. Bañares, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Catal. Commun.* 2011, 12, 989-992.
- ⁹ R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr., *Top. Catal.* 50 (2008) 66.
- ¹⁰ R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr., *Top. Catal.* 54 (2011) 595
- ¹¹ Y.C. Kim, W. Ueda, Y. Moro-oka, *Catal. Today* 13 (1992) 673
- ¹² D.D. Sureh, D:A. Ornoff, J.F: Brazdil, L.C. Glaeser, M.S. Friendich, *US Patent* 47060159 (1988)
- ¹³ L.C. Glaeser, J.F. Brzdil, M.A: Toft, *US Patents* 4843655, 4835125, 4837192 (1988)
- ¹⁴ J.S. Kim, S.I. Woo, *Appl. Catal.* 110 (1994) 207
- ¹⁵ T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Vaarkamp, M. Hatano, *J. Catal.* 169 (1997) 394
- ¹⁶ R.K. Grasselli, F. Trifiro, *Top. Catal.* 54 (2011) 587
- ¹⁷ R.K. Grasselli, W.A. Goddard, *Top. Catal.* 50 (2008) 1
- ¹⁸ L. Yuan, V.V. Guliants, *J. Porous Mat.* 16 (2009) 613-622
- ¹⁹ M. A. Carreon, V.V. Gualiants, M.O. Guerrero-Perez, M.A. Bañares, *Catal. Commun.* (4) (2009) 416-420
- ²⁰ K. Muthukumar, J. Yu, Y. Xu, V.V. Guliants, *Top. Catal.* 54 (2011) 605-613
- ²¹ X. Li, D.J. Buttrey, D.A. Blom, T. Vogt, *Top. Catal.* 54 (2011) 614-626
- ²² R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A* 375 (2010) 55-62
- ²³ R. López-Medina, H. Golinska, M. Ziolek, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today* 158 (2010) 139-145
- ²⁴ N. Haddad, E. Bordes Richard, A. Barama, *Catal. Today* 142 (2009) 215-219
- ²⁵ M.A. Bañares, I.E. Wachs, *J. Raman spectrosc.* 33 (2002) 359-380
- ²⁶ B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, J.M. López-Nieto, *J. Catal.* 252 (2007) 271-280
- ²⁷ X. Yang, W. Zhang, R. Feng, W. Ji, C.T. Au, *Catal. Lett.* 124 (2008) 288.
- ²⁸ X.J. Yang, R.M. Feng, W.J. Ji, C.T. Au, *J. Catal.* 253 (2008) 57.
- ²⁹ P. Botella, E. García-González, J.M. López Nieto, J.M. González-Calbet, *Solid State Sci.* 7 (2005) 507.
- ³⁰ R. Catani, G. Centi, F. Trifiro, R.K. Grasselli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 107
- ³¹ S. Albonetti, G. Blanchard, P. Buratin, T.J. Cassidy, S. Masetti, F. Trifiro, *Catal. Lett.* 1997, 45, 119
- ³² H. W. Zanthoff, S. Buchholz, *Catal. Lett.* 1997, 49, 213.
- ³³ M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4537-4543
- ³⁴ A. Govindasamy, K. Muthukumar, J. Yu, Y. Xu, V.V. Guliants, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 4544-4549

35 M. Baca, M. Aouine, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, J. Catal. 233 (2005) 234-241

35 E. Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Catal. Commun.10 (2009) 1555-1557

Table 1. The surface properties of the MoVNbTeO catalysts measurement by XPS and N₂ fisisorption (S_{BET}). The number in brackets indicates the percentage of the peak as calculated during deconvolution.

| Catalysts | Mo ⁶⁺ 3d _{5/2} | Mo ⁵⁺ 3d _{5/2} | Mo ⁴⁺ 3d _{5/2} | V ⁵⁺ 2p _{3/2} | V ⁴⁺ 2p _{3/2} | Te ⁶⁺ 3d _{5/2} | Te ⁴⁺ 3d _{5/2} | Nb ⁵⁺ 3d _{5/2} | S _{BET} (m ² /g) |
|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} O-N | 233.0 (50.9) | 231.6 (39.1) | 229.5 (10) | 517.1 (70.4) | 516.7 (29.6) | 576.9 (86.4) | 574.3 (13.6) | 207.0 | 123 |
| Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} O-A | 232.6 (94.0) | 231.7 (6.0) | — | 517.5 | — | 577.0 (93.7) | 574.2 (6.3) | 207.1 | 74 |
| Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} O-N | 232.9 (52.0) | 231.6 (42.0) | 229.6 (6.0) | 517.3 (91.5) | 516.6 (8.5) | 576.6 (87.3) | 574.2 (12.7) | 206.8 | 125 |
| Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} O-A | 232.7 (96.0) | 231.7 (4.0) | — | 517.3 (81.4) | 516.6 (18.6) | 576.9 (94.0) | 574.3 (6.0) | 206.9 | 82 |

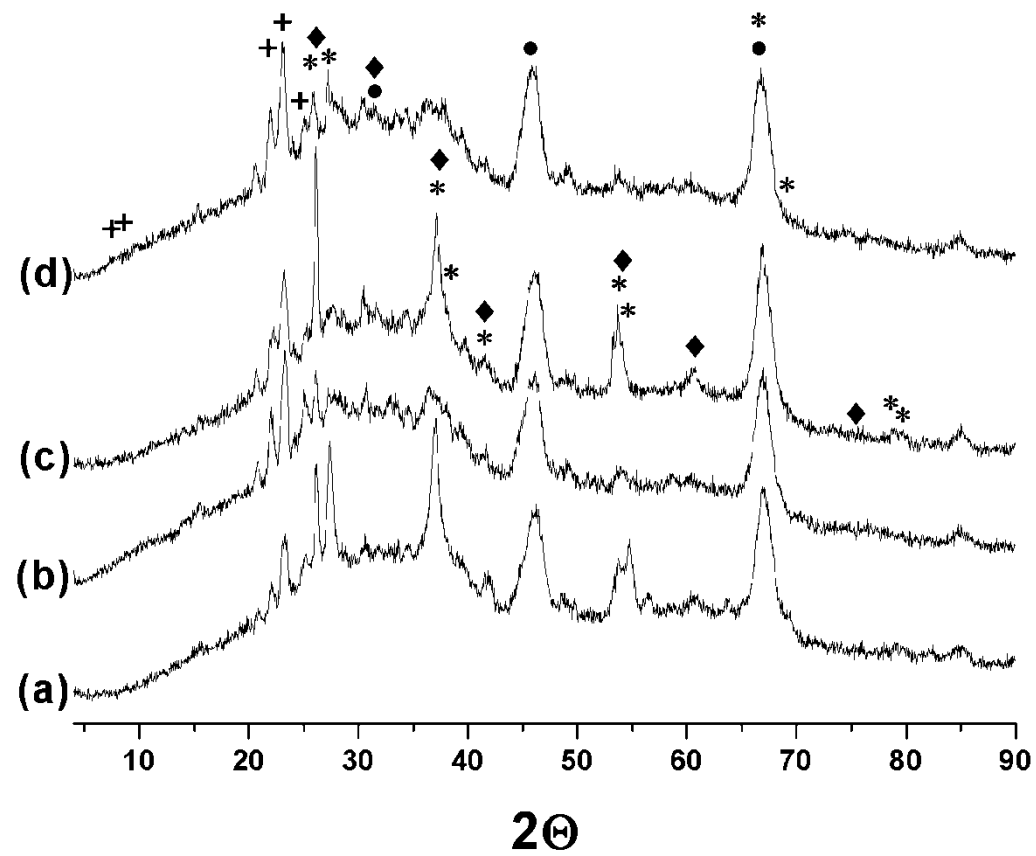


Figure 1. XRD patterns of fresh and used catalysts; a) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ fresh, b) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ used, c) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ fresh and d) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ used. (*) MoVNbO rutile, (+) $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ M1-phase, (♦) MoO_2 , (●) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

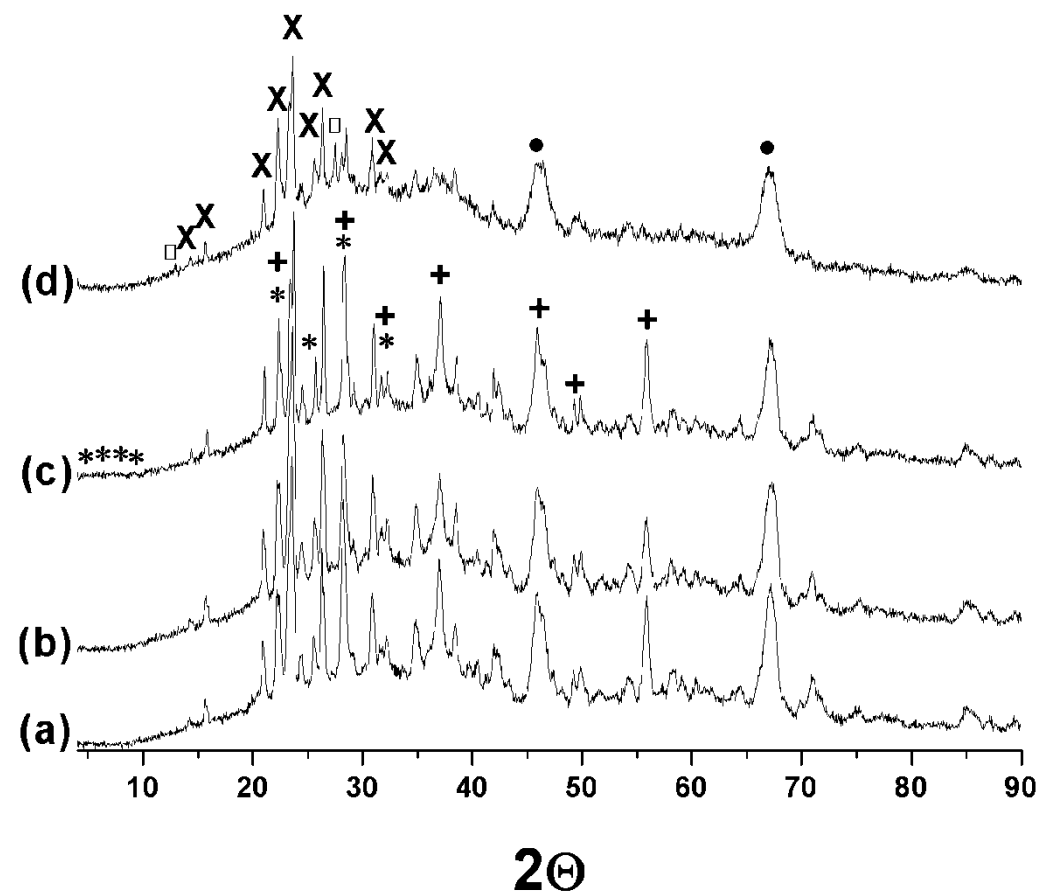


Figure 2. XRD patterns of fresh and used catalysts; a) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-A}$ fresh, b) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-A}$ used, c) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-A}$ fresh and d) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-A}$ used. (X) $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, (*) $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ M1-phase, (+) $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ M2-phase, (□) $\alpha\text{-MoO}_3$, (●) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

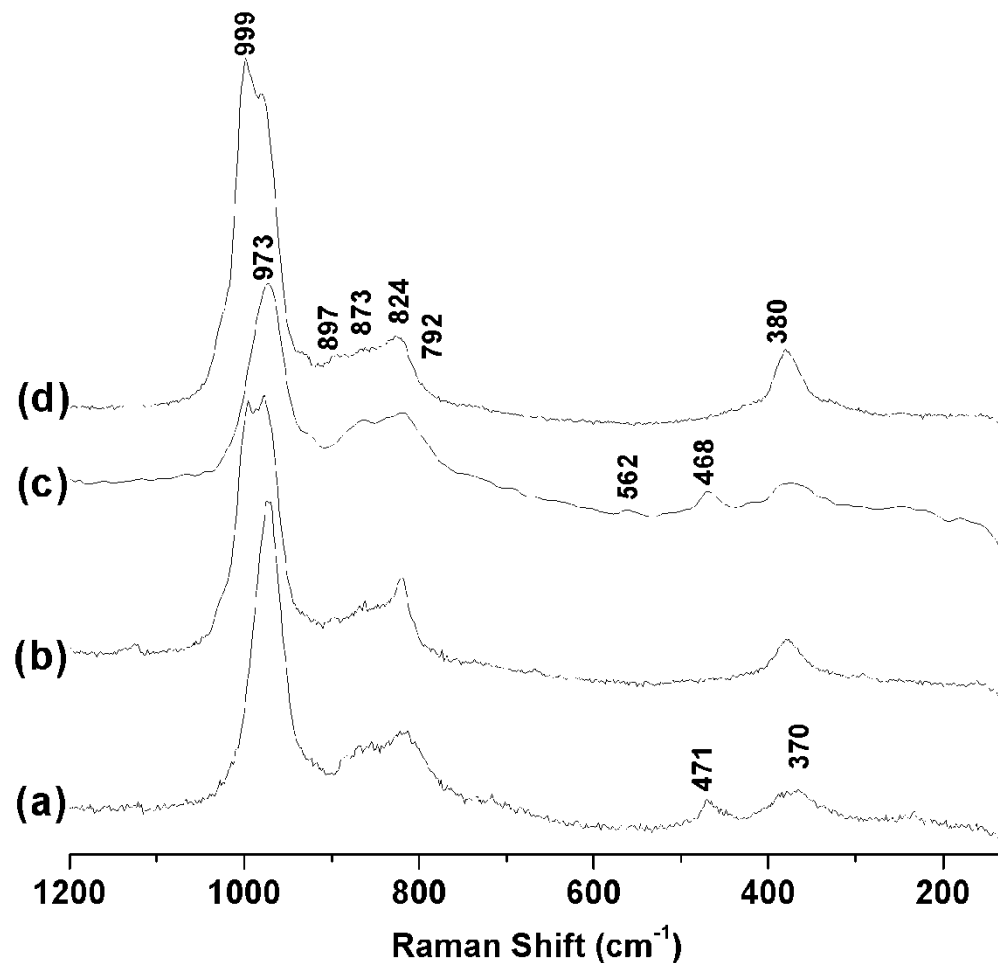


Figure 3. *In situ* dehydrated Raman spectra (200°C) of a) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ fresh and b) used, c) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ fresh and d) used in the amoxidation of propane to obtain acrylonitrile.

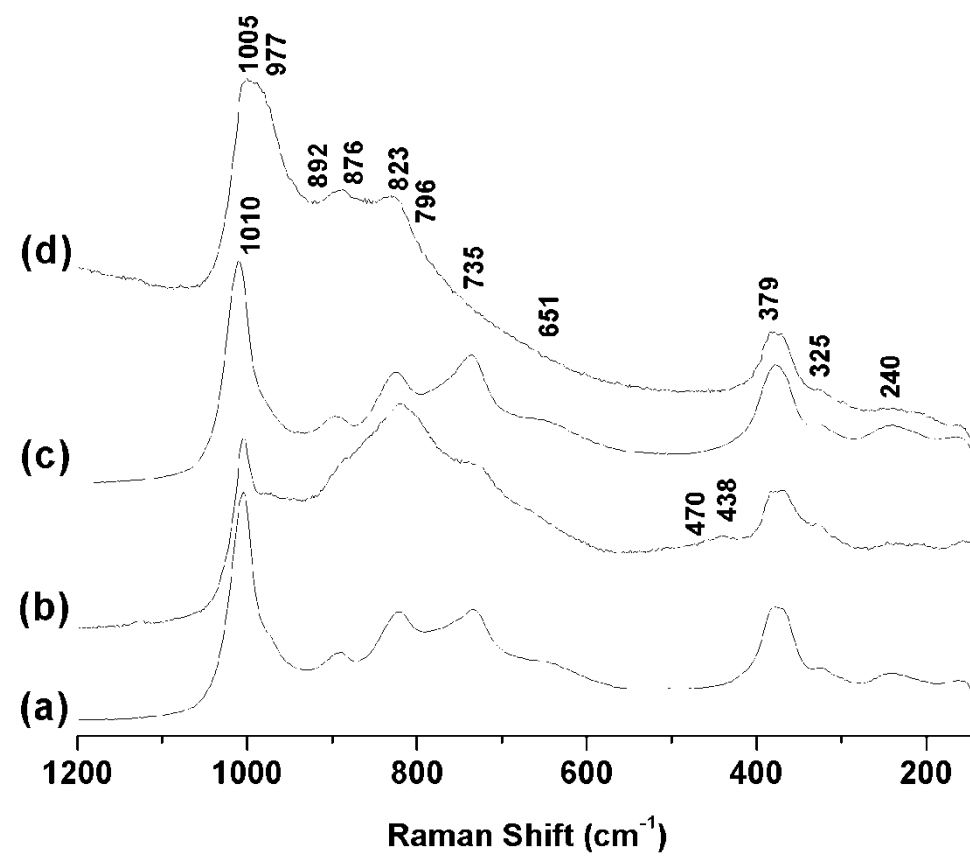


Figure 4. *In situ* dehydrated Raman spectra (200°C) of a) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-A}$ fresh and b) used, c) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-A}$ fresh and d) used in the amoxidation of propane to obtain acrylonitrile.

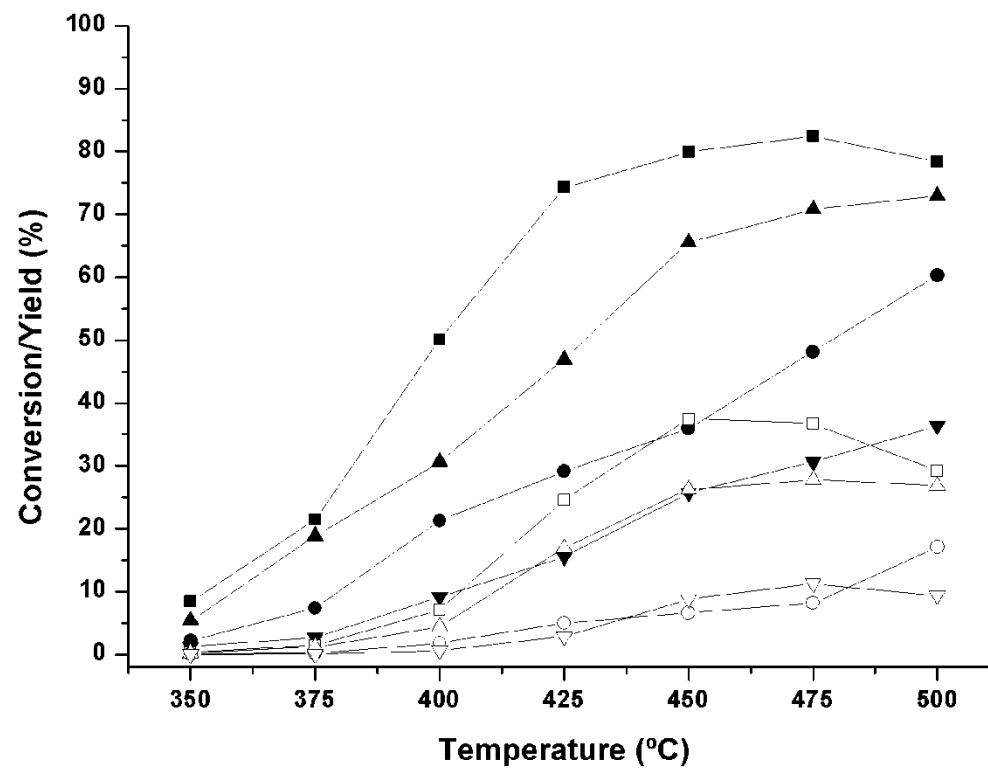


Figure 5. Catalytic performance of conversion in the amoxidation of propane (full symbols) and yield to acrylonitrile (open symbols): (■)(□)Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N, (●)(○)Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}O-A, (▲)(△)Mo₆V₃Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N and (▼)(▽)Mo₆V₃Nb_{0.5}Te_{0.5}O-A.

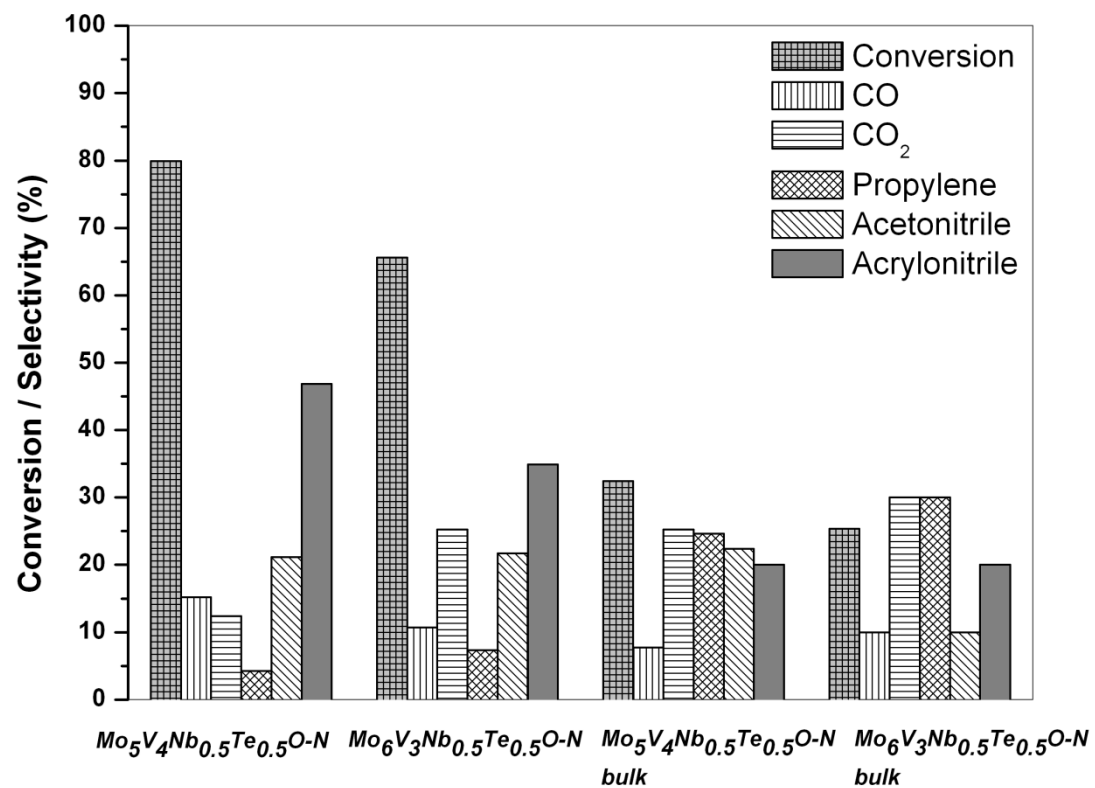


Figure 6. Catalytic performance of conversion in the amoxidation of propane. Reaction conditions: feed composition (vol%) $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ 9.8/25/8.6/56.6, 0.2g of catalyst with particle dimensions 0.25-0.125 mm, and total flow rate of 20 ml/min. $T=450^\circ C$

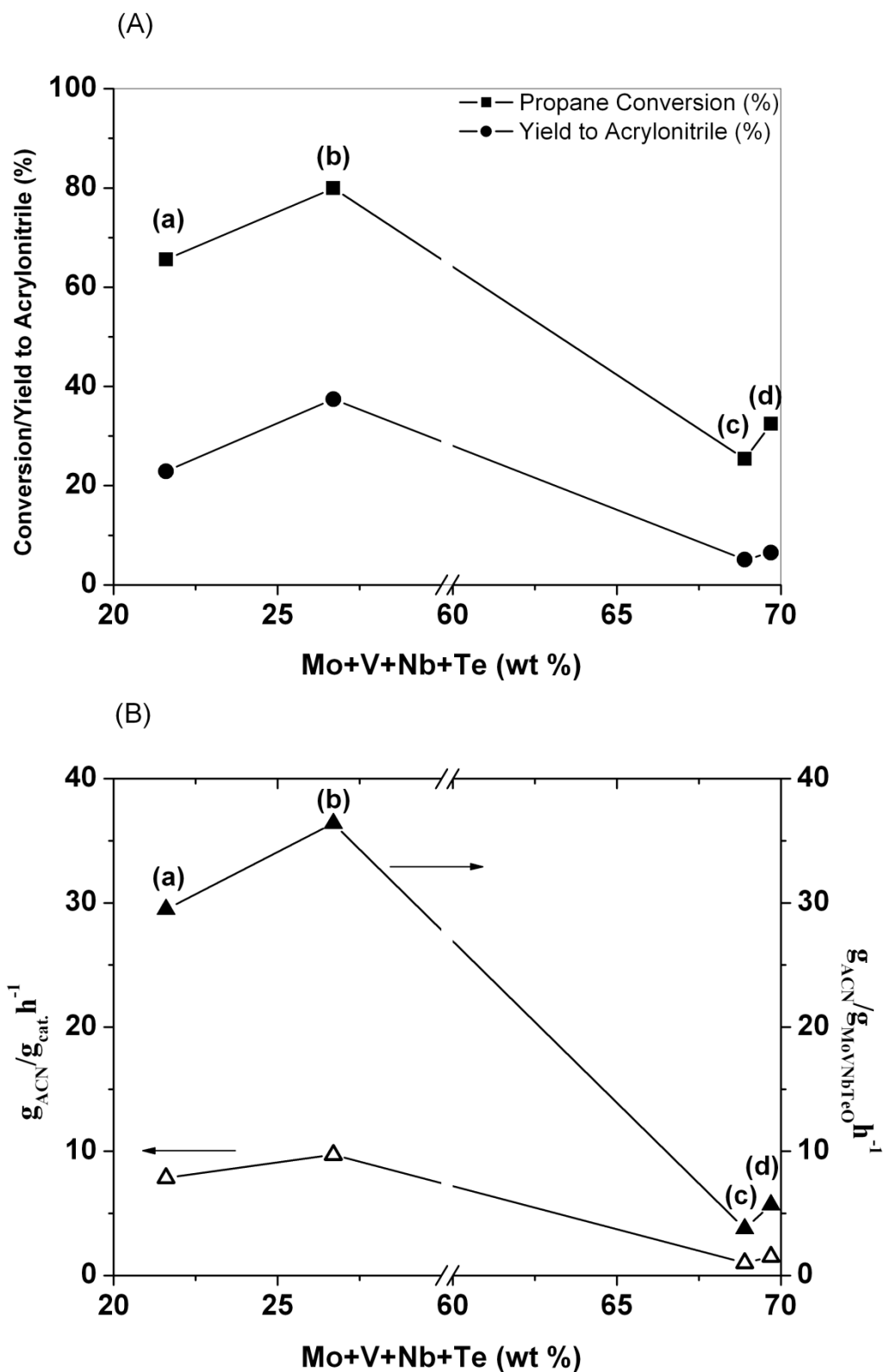
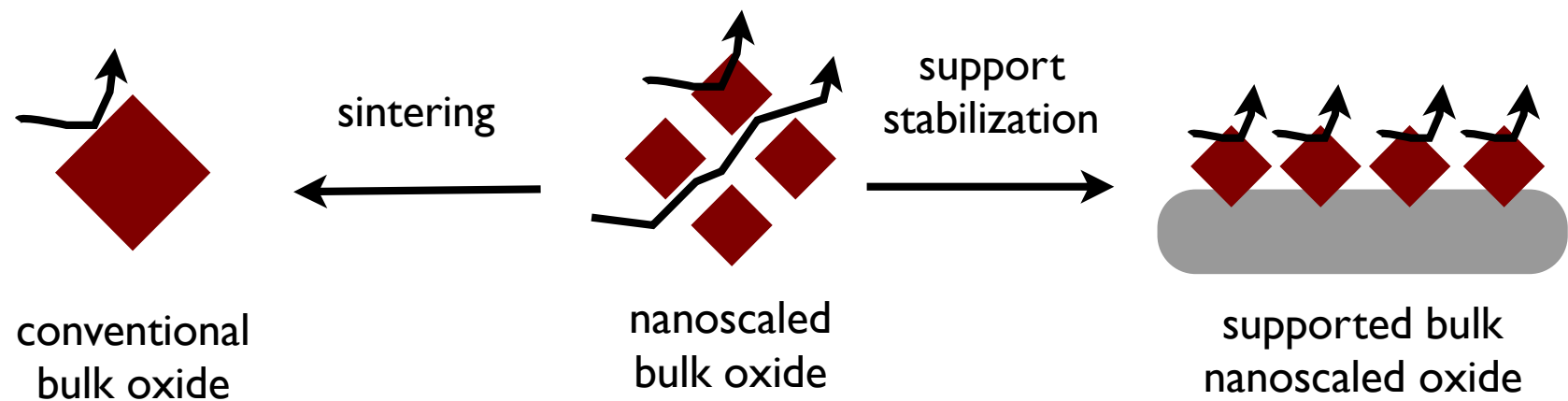


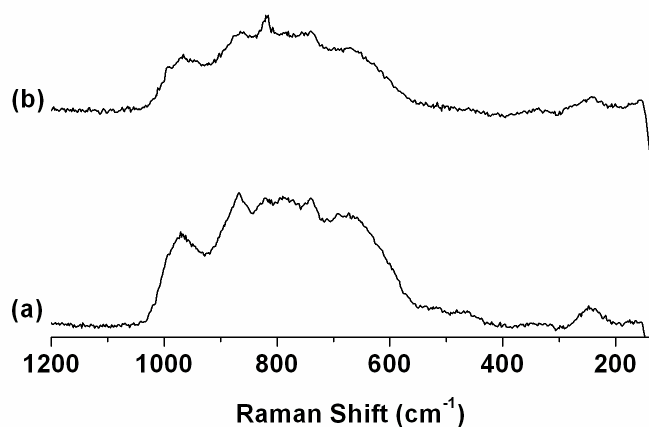
Figure 7. (A) Propane conversion and yield to Acrylonitrile vs. Mo+V+Nb+Te content. (a) $Mo_6V_3Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N$ (b) $Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N$ (c) $Mo_6V_3Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N$ -bulk (d) $Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}O-N$ -bulk and (B) Formation of acrylonitrile per unit mass of catalyst per unit time. Reaction conditions: feed composition (vol%) $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ 9.8/25/8.6/56.6, 0.2g of catalyst with particle dimensions 0.25-0.125 mm, and total flow rate of 20 ml/min. $T=450^\circ C$

Figure

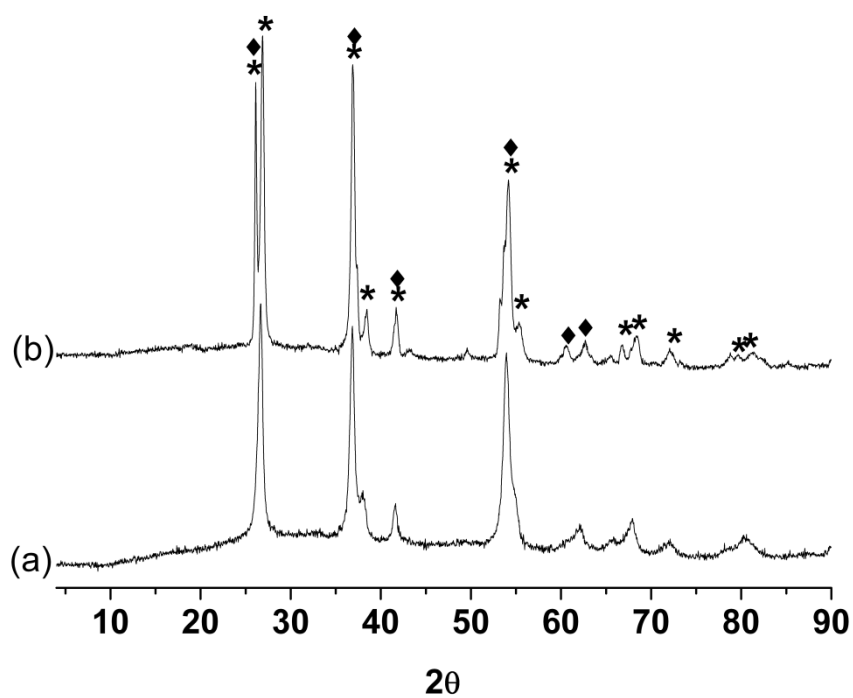


Scheme 1. Bulk catalyst nanoparticles are illustrated in the middle. Leftwards arrow illustrates sintering phenomena occurring during reaction. Rightwards arrow illustrates support-stabilized bulk nanoparticles

Additional support information:



In situ dehydrated Raman spectra (200°C) of fresh a) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ bulk and b) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ bulk.



XRD patterns of fresh catalysts; a) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ bulk and b) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{O-N}$ bulk, (*) MoVNbO rutile and (♦) MoO_2 .

3.2.- Estudios de caracterización superficial adicionales.

3.2.1- Caracterización en condiciones verdaderas de reacción mediante espectroscopia Raman *Operando*

Structural changes occurring at the surface of alumina-supported nanoscaled Mo-V-Nb-(Te)-O catalytic system during the selective oxidation of propane to acrylic acid. [Applied Catalysis, **406**, 34-42, (2011)]

Resumen

En esta contribución se profundiza en el efecto del Te mediante el estudio de los catalizadores con y sin Te en condiciones de reacción mediante espectroscopia Raman, llamado espectroscopia *operando*. En estos estudios la espectroscopia no se realiza en una celda, sino en un reactor de lecho fijo. En el artículo se muestra como los datos de actividad obtenidos en el reactor de lecho fijo convencional y en el operando son similares. Estos estudios muestran como en presencia de Te las fases tipo óxido mixto no son estables en condiciones de reacción y se detecta el óxido MoO₃ para temperaturas de reacción superiores a 350°C. La presencia de MoO₃ en condiciones de reacción no se detecta en presencia de Te, lo cual confirma que el Te es capaz de estabilizar a las fases mixtas multióxido. Además en presencia de Te no se observa la formación de coque, el cual se observa con los catalizadores no dopados con Te.



Structural changes occurring at the surface of alumina-supported nanoscaled Mo–V–Nb–(Te)–O catalytic system during the selective oxidation of propane to acrylic acid

Ricardo López-Medina^a, J.L.G. Fierro^b, M. Olga Guerrero-Pérez^c, M.A. Bañares^{a,*}

^a Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie, 2, E-28049-Madrid, Spain

^b Energía y Química Sostenible, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie, 2, E-28049-Madrid, Spain

^c Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, E-29071-Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 April 2011

Received in revised form 27 July 2011

Accepted 1 August 2011

Available online 10 August 2011

Keywords:

Operando Raman

Mo–V–Te–O

Acrylic acid

Structure–activity relationship

Support-stabilized nanoparticle

Nanostructured catalysts

ABSTRACT

The effect of total coverage on alumina is evaluated for Mo₅V₄Nb₁/Al₂O₃ catalysts by *operando* Raman–GC spectroscopy during reaction, demonstrating structural changes during reaction that do not occur during catalyst calcination. XRD detects show no appreciable change but *Operando* Raman–GC studies are sensitive to changes occurring in the nanometer scale, which modulate the performance during propane oxidation, delivering the structure–activity relationship for deactivation. Raman spectra confirm the formation of nanocrystalline MoO₃-type structures during reaction up to 375 °C, accompanied by coke deposits, able to block the active sites, being detrimental for the acrylic acid formation. Three new catalysts were preparing by the addition of tellurium as dopant, in this case, the presence of MoO₃ is not detected under reaction conditions, since the formation of a distorted rutile structure under reaction conditions is observed, and in this case acrylic acid is obtained as the main reaction product with a yield of ca. 25% at 400 °C.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Industrial supported catalysts contain an active component, typically nanometer-sized particles of transition metals and oxides, which may be dispersed on a high-area support made of a relatively inert oxide [1]. Supported vanadium and molybdenum oxide catalysts represent an important class of catalysts which are industrially applied in oxidation reactions [2–4]; in particular, the selective oxidation of light alkanes over MoVNbTe mixed oxide catalysts has received much attention lately because of their industrial importance in the direct oxidation of propane to acrylic acid [5–9]; their performance is strongly affected by structural features. The addition of niobium and/or tellurium to vanadium and molybdenum oxides stabilizes the phases or mixed MoVNb oxide systems with high-performing selective oxidation catalytic properties, known as M1 and M2 phases [1–3]. In the absence of M1 and M2 phases, synergistic effects between nanocrystalline Mo₅O₁₄ and an oxygen-defective MoO_{3–x} phase are proposed to account for the high catalytic performance of the multicomponent Mo–V–Nb oxide system [10]. Niobium is also effi-

cient to stabilize nanosized MoO_{3–x} and (VNbMo)₅O₁₄ crystals [11].

Understanding the working state of a catalyst requires determining its structure and activity in a simultaneous fashion; *operando* analyses are particularly efficient to tackle this approach [12–18]. It is thus possible to characterize catalytic materials under reaction conditions, even at high temperatures, and assess structure–activity relationships [19,20]. Such information is the base for further progress and improvements on catalyst formulation and also to develop real-time spectroscopic control [21]. In a previous paper [22] we have reported how alumina-stabilized nanosized rutile Mo–V–Nb–(Te)–O oxide phases can be prepared and how such nanosized phases are efficient for the conversion of propane into acrylic acid. It has also been described [23] how the structure of these catalytic materials depends on calcination and reaction conditions, determining the catalytic behaviour. Thus, with the aim to uncover the changes occurring in the nanometer scale at the catalysts during reaction, the role of tellurium species, and to establish the relationships between the structure of catalysts and their catalytic performance, present paper describes an *operando* Raman–GC study of alumina-supported MoVNbO and MoVNbTeO catalysts during partial oxidation of propane to acrylic acid.

* Corresponding author.

E-mail address: miguel.banares@csic.es (M.A. Bañares).

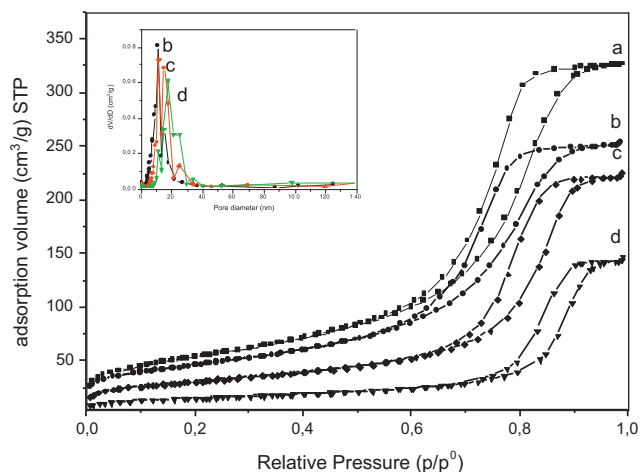


Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the (a) γ - Al_2O_3 , (b) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, (c) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ and (d) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ catalysts. Corresponding pore size distribution plots are shown in the inset.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

Alumina-supported catalysts containing Mo–V–Nb–(Te)–O were prepared by impregnation of γ - Al_2O_3 (Sasol Puralox SCCa 5/200, $193 \text{ m}^2/\text{g}$) with surface coverages varying from 4 to 12 metal atoms/ nm^2 with aqueous solutions of ammonium heptamolybdate tetrahydrate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (Sigma–Aldrich), NH_4VO_3 (Sigma–Aldrich), an aqueous solution of ammonium niobium soluble complex (Niobium Products) and telluric acid (Sigma–Aldrich). The slurry was introduced into a rotary evaporator at 80°C and a reduced pressure of 10–40 mm Hg. The excess of water was evaporated while stirring at 80°C ; the remaining solid was then dried at 120°C for 24 h and finally calcined at 600°C for 2 h in air. The calcination was performed with a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The samples are named as $x\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ or $x\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, where “ x ” indicates the number of metal atoms per nm^2 of alumina support. Mo/V molar ratio was fixed at 5/4 whereas that for Mo/Nb, at 5. As a reference, the dispersion limit (“monolayer” coverage) of molybdenum, vanadium, niobium and tellurium oxide species on alumina is reached at ca. 6, 8 and 8 atoms/ nm^2 , respectively [19,20].

2.2. Characterization and operando experiments

The bulk elemental composition of catalysts was examined by inductively coupled plasma (ICP). The chemical analyses of the catalysts were carried out by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using a Perkin–Elmer Optima 3300 DV spectrometer. The X-ray photoelectron spectra (XPS) were obtained with a VG Escalab 200R spectrometer equipped with a hemispherical electron analyzer and a $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1254.6 \text{ eV}$, $1 \text{ eV} = 1.6302 \times 10^{-19} \text{ J}$) X-ray source, powered at 120 W. The contamination C_{1s} line was selected as the kinetic energies reference, at a value of 284.6 eV. Wagner sensibility factors were used in order to quantify the different elements on the surface. Peaks were considered to be combinations of Gaussian and Lorentzian functions in a 80/20 ratio, working with a Shirley type baseline background subtraction by using XPS Peak Fit software. An estimated error of $\pm 0.1 \text{ eV}$ can be assumed for all measurements.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were recorded on a Seifert 3000 diffractometer using Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) and a graphite monochromator. Working conditions were 40 kV, 30 mA, and scanning rate of $2^\circ/\text{min}$ for

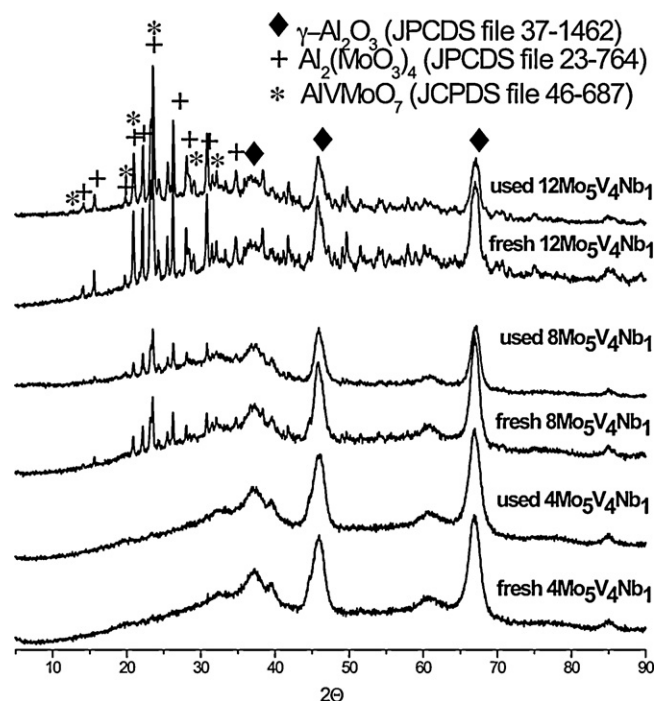


Fig. 2. XRD patterns of $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ and $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ catalysts.

Bragg's angles 2θ from 5 to 70° . Analysis of the diffraction peaks was done with the computer program X'Pert HighScore Plus version 2.2a (2.2.1). Surface areas of the catalysts were measured from the adsorption isotherms of N_2 at -196°C using the BET method ($0.05 < P/P_0 < 0.27$) in a Micromeritics ASAP-2000 apparatus. The samples were previously degassed under helium flow at 140°C for 2 h.

Raman spectra were run with a Renishaw Micro-Raman System 1000 equipped with a cooled CCD detector and a holographic super-Notch filter to remove the elastic scattering. Wavenumber calibration of the spectrograph was checked daily using the Si line at 520 cm^{-1} . The samples were excited with the 488 nm line. The *in situ* laser Raman spectroscopy studies were carried out using an *operando* cell (Linkam) in which samples are heated in synthetic air flow (50 ml/min). The *operando* Raman experiments were obtained under reaction conditions in a home-made reaction cell [24]. It was made using quartz tubing connected to optical quality quartz. So, it was possible to make a fixed-bed catalytic reactor with walls that are optically appropriate for Raman spectroscopy. The laser power on the sample was kept very low (below 9 mW) to prevent local heating at the spot of spectral acquisition, which would have made the spectra not representative of the catalyst bed. As a consequence, the signal-to-noise ratio is low and acquisition time was adjusted to compensate (30 scans of 5 s). The activity in the *operando* reaction cell was measured with an on-line gas chromatograph, a Varian CP-3800 system equipped with a PorapakTM Q and molecular sieve 5 Å column, fitted to TCD and FID detectors using an automatic sampling valve (VALCO). The correctness of the analytical determinations was checked for each test by verification that the carbon balance (based on the propane converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). To prevent participation of homogeneous reactivity, the reactor was designed to minimize gas-phase activation of propane by minimizing void volume. Tests were made using 0.2 g of sample with particle dimensions in the 0.25–0.125 mm range. The feed flow rate was fixed at 4800 h^{-1} (STP) gas hourly space velocity (GHSV). The reaction mixture consisted of 12.5 mol% C_3H_8 , 20.4 mol% O_2 , 15.9 mol% steam and 51.2 mol% He, and the flow rate was held constant at 40 ml/min.

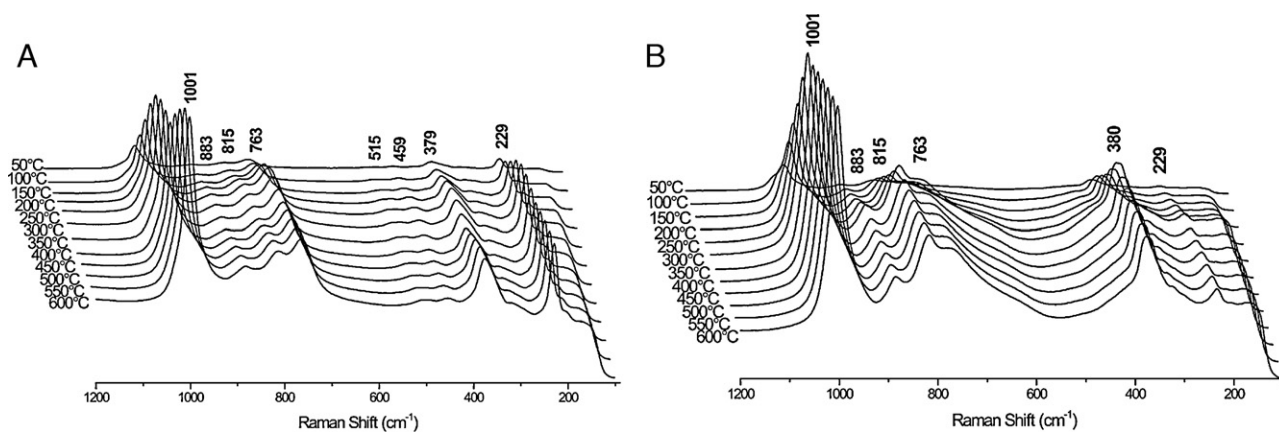


Fig. 3. *In situ* Raman spectra of (A) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ and (B) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ precursors under synthetic air atmosphere.

Table 1
Textural properties of catalysts.

| Catalyst | Loading Mo + V + Nb (atoms/nm) | BET surface area (m^2/g) | Pore diameter (nm) | ((Mo + V)/Al) ICP ^a | ((Mo + V)/Al) XPS ^b |
|--------------------------------------|--------------------------------|--|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ | 4 | 165 | 11 | 0.34 | 0.075 |
| $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ | 8 | 110 | 16 | 0.48 | 0.586 |
| $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ | 12 | 54 | 18 | 0.76 | 2.16 |

^a Determined by ICP.

^b Surface atomic ratios calculated from XPS data.

Table 2
Binding energies (eV) obtained by XPS.

| Catalysts | Fresh | | | Used | | |
|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------|
| | V ($2p_{3/2}$) | Mo ($3d_{5/2}$) | Nb ($3d_{5/2}$) | V ($2p_{3/2}$) | Mo ($3d_{5/2}$) | Nb ($3d_{5/2}$) |
| $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ | 517.4 (89) ^[a] | 232.8 (85) ^[c] | 207.1 | 516.7 (100) ^[a] | 232.7 (65) ^[c] | 207.1 |
| | 516.1 (11) ^[b] | 231.7 (15) ^[d] | | | 231.7 (35) ^[d] | |
| $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ | 517.6 (94) ^[a] | 232.9 (90) ^[c] | 207.1 | 517.5 (100) ^[a] | 232.8 (78) ^[c] | 207.1 |
| | 516.3 (6) ^[b] | 231.7 (10) ^[d] | | | 231.7 (22) ^[d] | |
| $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ | 517.5 (100) ^[a] | 232.9 (90) ^[c] | 207.3 | 517.5 (100) ^[a] | 232.8 (84) ^[c] | 207.1 |
| | | 231.8 (10) ^[d] | | | 231.7 (16) ^[d] | |

In parenthesis are peak percentages, [a] $\text{V}^{5+} 2p_{3/2}$, [b] $\text{V}^{4+} 2p_{3/2}$, [c] $\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$, [d] $\text{Mo}^{5+} 3d_{5/2}$, [e] $\text{Nb}^{5+} 3d_{5/2}$.

The *operando* reactor performance was benchmarked vs. conventional fixed-bed reactor, the reactants were feed with the same reaction feed system and the reaction products were analysed in the same GC system that was used for the *operando* Raman cell. The conventional cylindrical fixed-bed reactor (7 mm ID) was made of quartz too. The axial temperature profile was monitored by a thermocouple sliding inside the catalytic bed. In this case we used the same amount of catalyst with the same mesh and flows than those used during the *operando* experiments.

3. Results and discussion

3.1. MoVNbO supported catalysts

The BET surface area values of the samples are listed in Table 1. As expected, BET area decreases with total Mo + V + Nb coverage. In line with most supported oxides, BET area values drop dramatically above dispersion limit loading (ca. 8 atoms/ nm^2), $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ BET area decreases to $54 \text{ m}^2/\text{g}$.

Fig. 1 shows the nitrogen adsorption–desorption isotherms, that represent a type IV isotherm according to the BDDT classification [25], with a hysteresis loop of type H1, indicating that these materials present a high mesoporosity. The hysteresis loop shifted

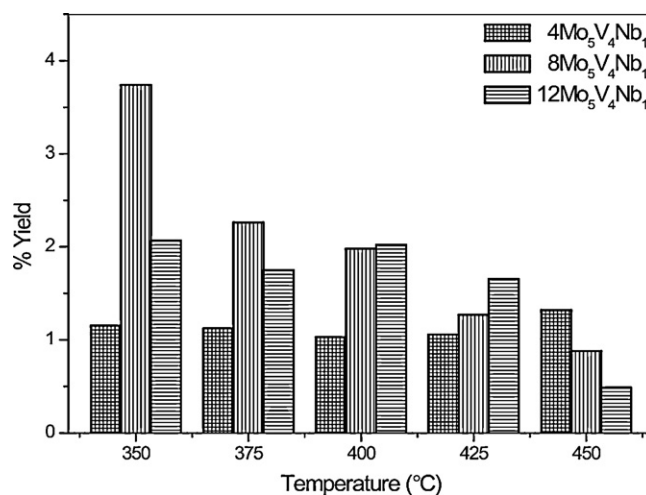


Fig. 4. Yield to acrylic acid during *operando* Raman-GC study during the selective oxidation of propane on $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ and $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ catalysts. Reaction conditions: $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$; 4800 h^{-1} ; 0.2 g of catalyst.

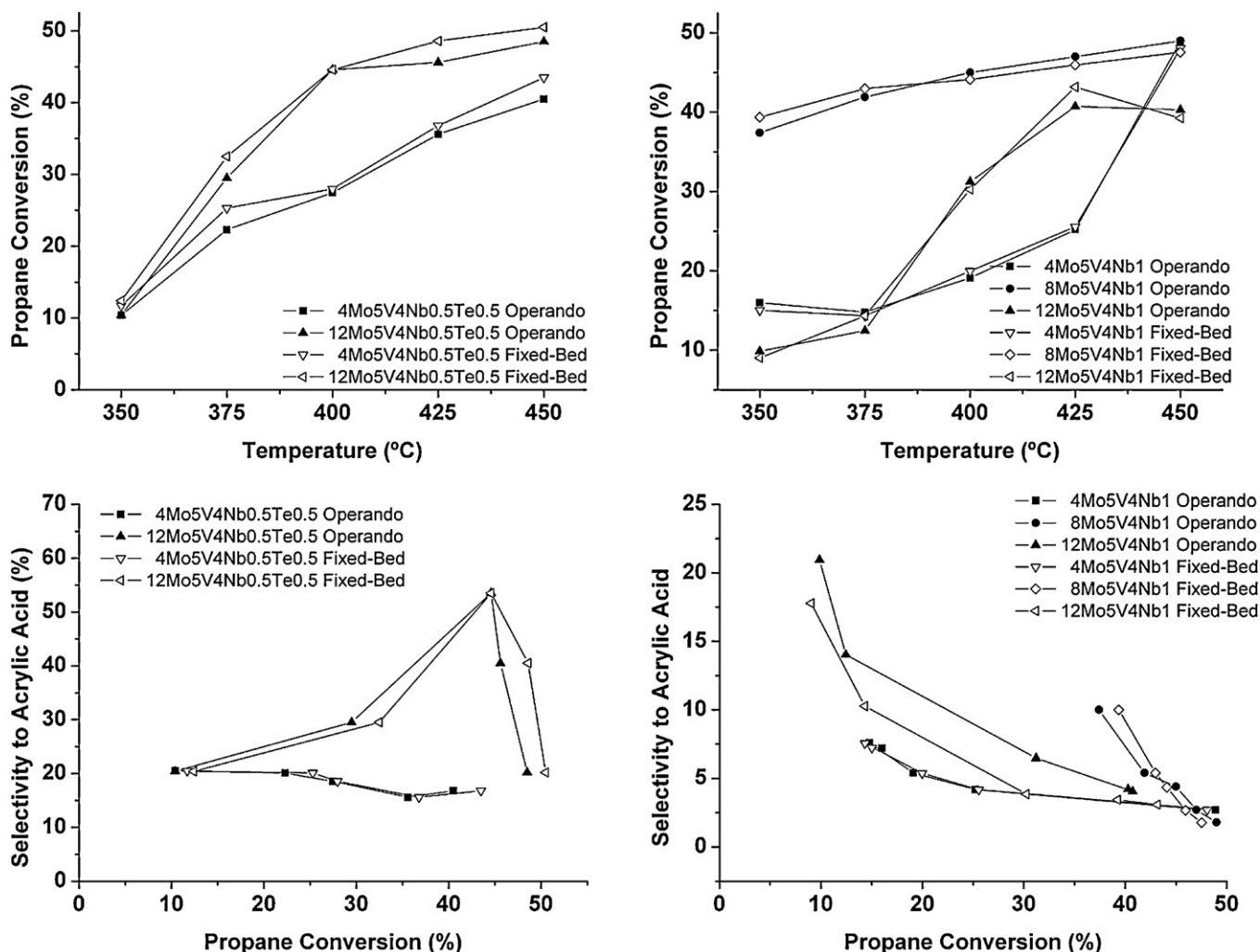


Fig. 5. Propane conversion vs. temperature and vs. selectivity to acrylic acid obtained for several catalysts in the conventional fixed bed reactor and in the operando reactor. Reaction conditions: $C_3H_8/O_2/H_2O/He = 12.5/20.4/15.9/51.2$; $4800 h^{-1}$; 0.2 g of catalyst.

towards higher relative pressure, which reflects an increase in average pore size (see insert in Fig. 1 and Table 1). In order to have an idea about the composition at the surface, the $(Mo+V)/Al$ ratios have been calculated by ICP and by XPS, and the results are included in Table 1. The $Mo+V$ coverage on the surface, as determined by XPS, remains linear with bulk ICP loading trend, however, the XPS signal grows significantly faster than the bulk ratio, which indicates a high degree of coverage of alumina support. This makes sense since the dispersion limits for MoO_x and VO_x species on alumina support, understood as the maximum surface loading of oxide units that remain dispersed, with no crystalline V_2O_5 and/or MoO_3 , have been calculated to be close to 8 atoms of Mo and/or V [26]. It is interesting to underline that pore diameter increases as total oxide coverage is increased (Table 1), from 12 nm in the $4Mo_5V_4Nb_1$ catalyst to 18 nm for $12Mo_5V_4Nb_1$ sample. Such increase in mesoporosity must be related with the supported oxide $Mo-V-Nb-O$ structures. As has been described before [27,28] it is possible to prepare mesoporous bulk $Mo-V-O$ oxides, in this case, a layer of mesoporous oxide structure has been obtained over an alumina support.

The XRD patterns for fresh and used catalysts are shown in Fig. 2. All the samples exhibit the diffraction pattern of alumina support (JPCDS file 37-1462). The sample with lowest coverage (fresh and aged) exhibits no other diffraction pattern. Crystalline $Al-Mo-O$ and $Al-Mo-V-O$ phases become increasingly visible as coverage

increases; thus, alumina support interacts with the $Mo-V-Nb-O$ phases. No XRD lines due to crystalline MoO_3 or V_2O_5 oxides are detected for any sample. No significant changes are observed in these patterns before and after the catalytic tests.

The binding energies of $Mo 3d_{5/2}$, $V 2p_{3/2}$ and $Nb 3d_{5/2}$ peaks for $4Mo_5V_4Nb_1$ sample are shown in Table 2. For Mo region, the spin-orbit splitting between the $Mo3d_{5/2}$ and $Mo3d_{3/2}$ signals was fixed to 3.1 eV and the intensity ratio was set to 0.67. Deconvolution of the spectra of fresh and used catalysts indicate the presence of two different Mo species, whose binding energies correspond to Mo^{5+} and Mo^{6+} species [29–31]. The population of the reduced Mo^{5+} species increases in the catalyst after use in catalytic tests.

The V 2p spectra for the fresh sample exhibit two components: one at higher binding energy, near 517.4 eV, associated with V^{5+} species [32], and another at lower energy, near 516.1 eV, related with the presence of V^{4+} species [33]. After reaction, only one component associated with V^{5+} species is detected, thus, during propane oxidation some changes in the overall oxidation states of vanadium and molybdenum species are detected by the changes in the binding energies. Binding energies of Nb3d levels for fresh and used samples are characteristic of Nb^{5+} species [34,35].

Raman spectra provide additional information about the structure of the $MoVNbO$ -based catalysts due to its sensitivity to nanosized crystalline domains that do not generate diffraction patterns. Fig. 3 shows the Raman spectra during calcination in

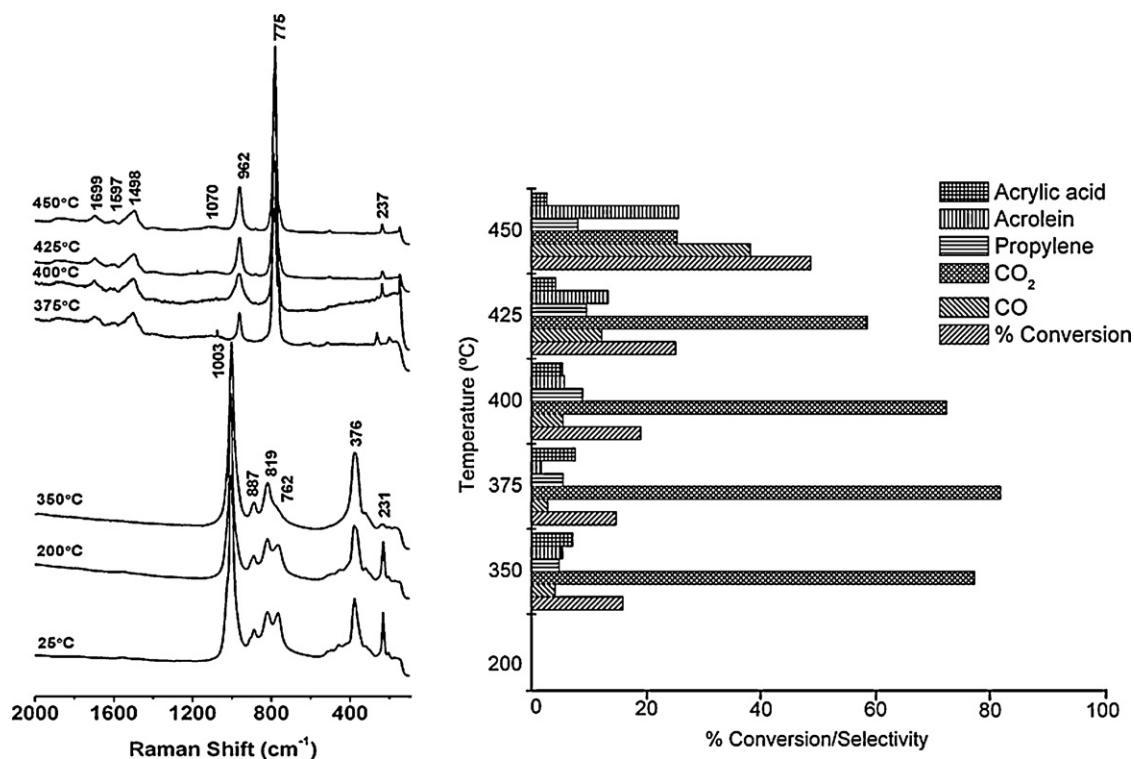


Fig. 6. Operando Raman-GC spectra during the selective oxidation of propane on $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$; (left), Raman spectra during reaction at the temperature indicated; (right), simultaneous activity/selectivity data obtained during Raman spectra acquisition. Reaction conditions: $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$; 4800 h^{-1} ; 0.2 g of catalyst.

synthetic air for samples with the lowest (Fig. 3A) and the highest (Fig. 3B) coverages. In all the cases, a strong signal near $990\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ is detected. Such band is characteristic of the stretching modes of $\text{Mo}=\text{O}$ and/or $\text{V}=\text{O}$ bonds, suggesting the presence of surface MoO_x and/or VO_x species [20,36]. Also, in that region, some bands can be assigned to vibrations of Mo-O-V bonds

[37–39]. The Raman band near 883 cm^{-1} is characteristic of Mo_5O_{14} structures [40,41]. This band is more intense for the sample with higher coverage.

Raman bands near 815 and 380 cm^{-1} are more intense in Fig. 3B, for the sample with the highest coverage; such Raman bands have been reported for Mo-V -oxide based catalysts [37,42] and belong

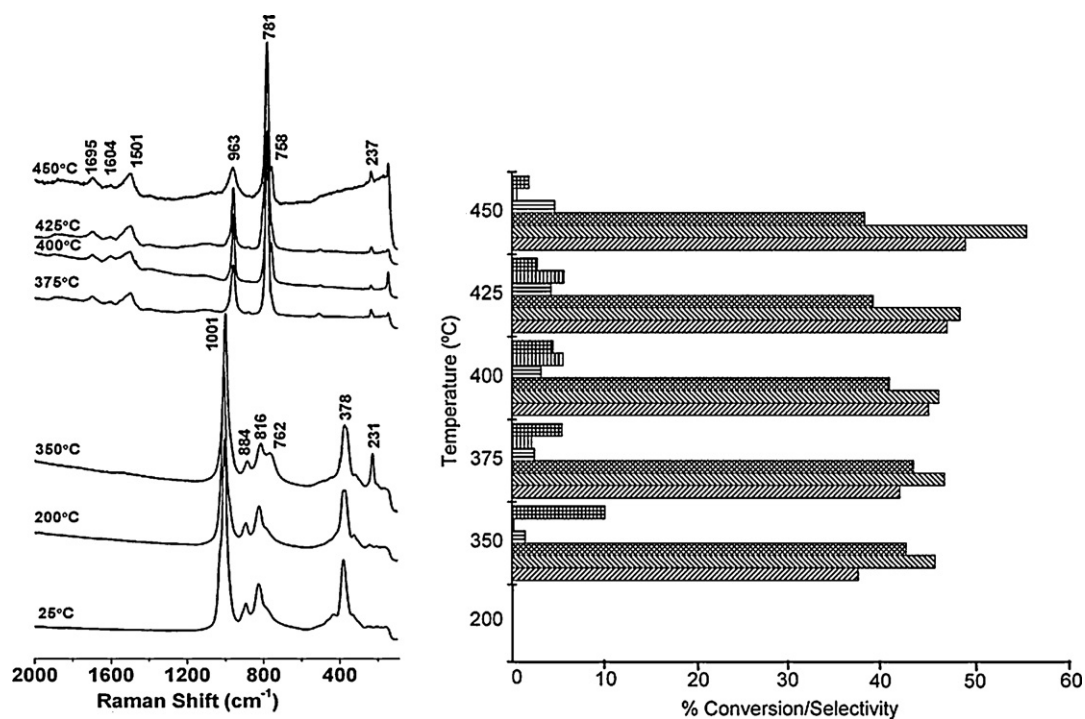


Fig. 7. Operando Raman-GC spectra during the selective oxidation of propane on $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$; (left), Raman spectra during reaction at the temperature indicated; (right), simultaneous activity/selectivity data obtained during Raman spectra acquisition. $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$; 4800 h^{-1} ; 0.2 g of catalyst.

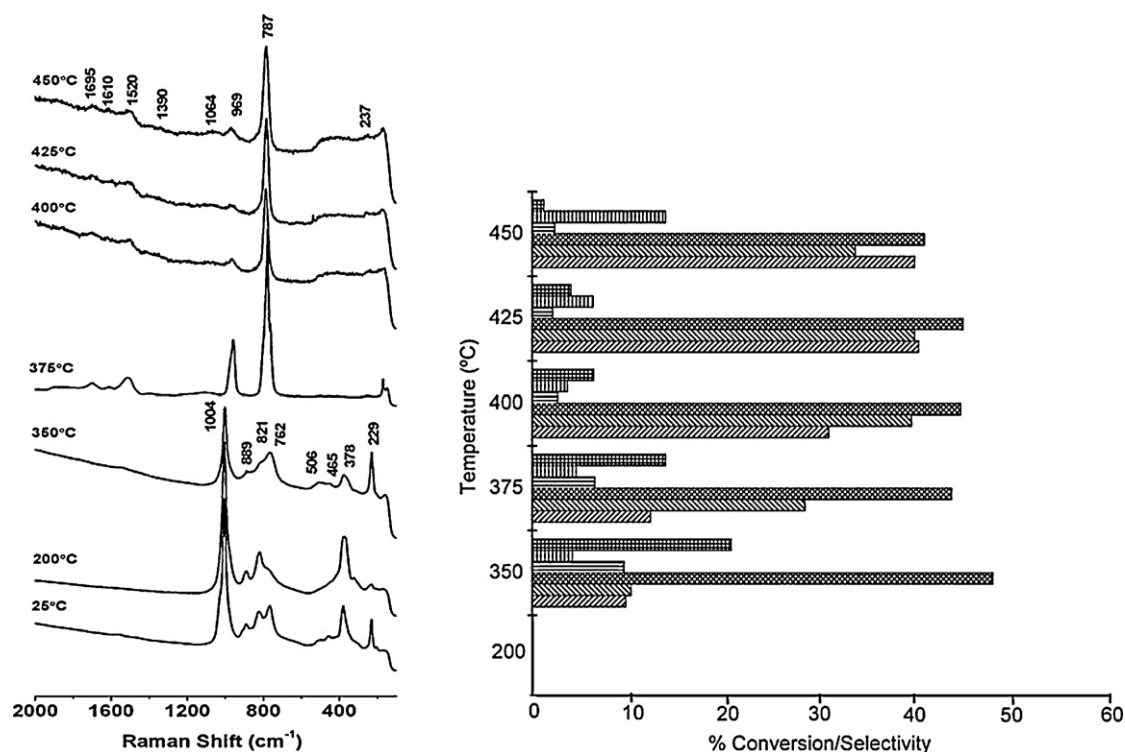


Fig. 8. *Operando* Raman-GC spectra during the selective oxidation of propane on $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$; (left), Raman spectra during reaction at the temperature indicated; (right), simultaneous activity/selectivity data obtained during Raman spectra acquisition. $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$; 4800 h^{-1} ; 0.2 g of catalyst.

to a Mo–V–O phase. It makes sense that by increasing the coverage, the presence of some interactions between molybdenum and vanadium species is detected. On the contrary, Raman bands near 770 and 230 cm^{-1} , are more intense for the sample with lower coverage, such bands are related to an AlVMoO_7 structure [42]. The intensity of these bands increases with temperature, indicating that the thermal treatment enhances the interactions of the supported Mo and V species with the alumina support.

Fig. 4 shows yields to acrylic acid at different temperatures vs. coverage on alumina; coverage close to the monolayer (8 atoms/nm^2) affords better performances. Sample with lower coverage performs worse than the others, this sample do not reach dispersion limit coverage, and thus do not form bulk mixed oxide phases that appear necessary for this process. Only, at the highest temperature, it outperforms the other two catalysts, but the yield is significantly lower than that achieved by the other catalysts at significantly lower temperatures. It should be noted that the highest yields are obtained at the lowest temperature (350°C) whereas there is a significant drop in performance at 375°C and above.

3.2. *Operando* study

The *operando* Raman-GC study during propane ammoxidation was performed under reaction conditions in a home-made *operando* reaction cell that was described previously [24], which was designed in our laboratory [43]. Essentially, it is a fixed-bed catalytic reactor with walls that are optically appropriate for *in situ* Raman spectroscopy. Thus, such reactor allows obtaining the Raman spectrum of the catalysts and genuine catalytic data. Fig. 5 shows the results obtained for several catalysts at different temperatures in the *operando*-reactor and also in the conventional fixed bed reactor; it can be observed how the activity/selectivity obtained in both reactors is essentially the same. These results are in accordance with previous papers in which was described that the activity values obtained in the *operando* reactor for other reac-

tions [24,42]. Thus, the catalytic and structural study will be based on the *operando* reactor data.

Figs. 6–8 show the catalytic results obtained during propane oxidation and the Raman spectra obtained during the *operando* study. In all the cases, when the temperature reaction is increased up to 375°C , the shape of the spectra changes drastically. Below that temperature, Raman bands near 815 and 380 cm^{-1} assigned to Mo–V–O structures and bands near 1000 cm^{-1} assigned to MoO_x and/or VO_x dominate the spectra. In addition, Raman bands near 760 and 230 , assigned to AlVMoO_7 structure can be detected and the Raman band near 880 cm^{-1} assigned to Mo_5O_{14} -type structure. Conversely, Raman bands near 960 , 780 and 237 cm^{-1} dominate the spectra when reaction temperature reaches 375°C ; such Raman

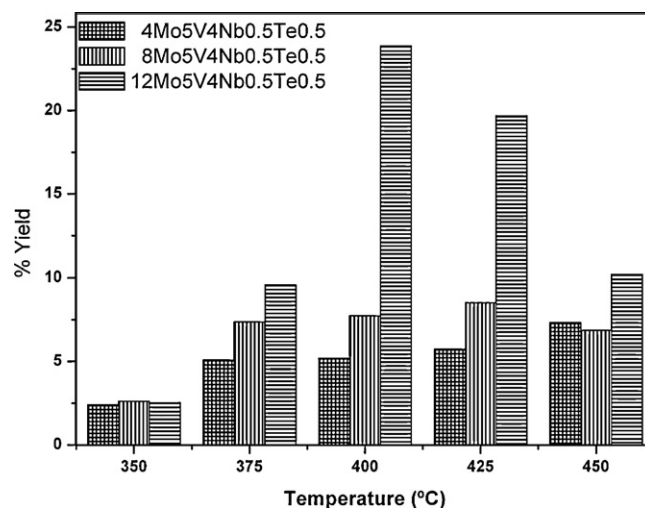


Fig. 9. Yield to acrylic acid during the selective oxidation of propane on $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ and $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ catalysts. Reaction conditions: $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$; 4800 h^{-1} ; 0.2 g of catalyst.

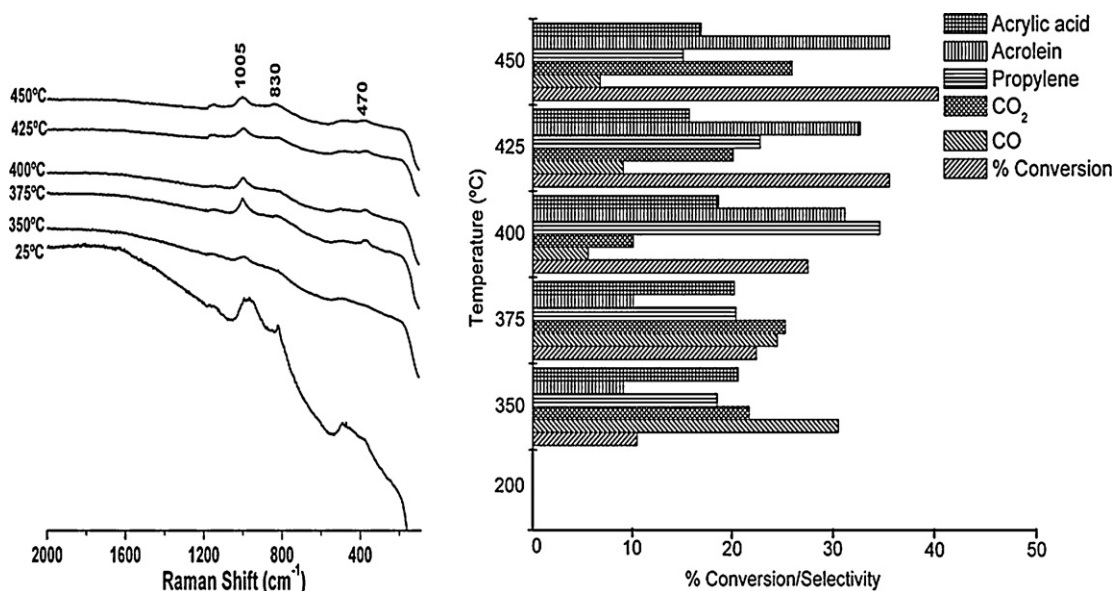


Fig. 10. Operando Raman-GC spectra during the selective oxidation of propane on $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$; (left), Raman spectra during reaction at the temperature indicated; (right), simultaneous activity/selectivity data obtained during Raman spectra acquisition. Reaction conditions: $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$; 4800 h^{-1} ; 0.2 g of catalyst.

bands are indicative of a $\alpha\text{-MoO}_3$ with some minor amounts of vanadium species [20,44]. The amount of such MoO_3 structure is not very high since no diffraction pattern for a similar structure has been detected, but its bands dominate the Raman spectra since this phase possesses very high Raman section. XRD analyses uncover the presence of Mo-V-O and Mo-V-Al-O phases, which are not seen by Raman spectra, probably due to their lower Raman scattering section; thus, the spectra are dominated by the distorted oxide-like structure. Raman spectra uncover important changes at the nanometer scale during reaction, which are not told by XRD. All catalysts exhibit significant changes at 375 °C that reflect significant changes on the structures of the supported oxides. Such changes appear consistent with those underlined by the XPS BE values of used catalysts. These indicate that Mo species reduce

whereas vanadium species are oxidized. These results are in line with previous paper with similar catalytic systems. The selectivity to partial oxidation products is higher when mixed phases form (e.g., Mo-V-O , V-P-O or Sb-V-O), typically in their rutile phase; on the contrary, the distribution of product shifts to non-selective oxidation products (CO_x) if segregated V_2O_5 , Sb_2O_3 and/or MoO_3 oxides form.

In addition to monitoring changes occurring in the nanoscaled Nb–Mo–V–O structures during propane oxidation, operando Raman experiments evidence the formation of coke since bands appear in the region $1200\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ are attributed to graphite-like carbon deposits assigned to surface layers of sp^2 carbon species [45–48], indicative that coke structures are appearing on the surface of catalysts.

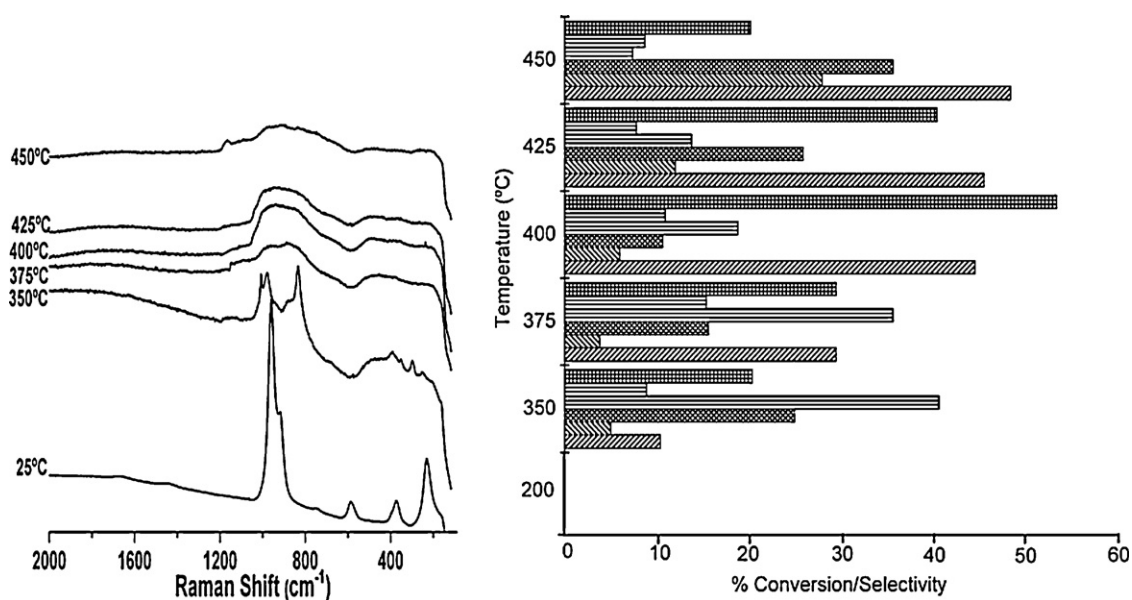


Fig. 11. Operando Raman-GC spectra during the selective oxidation of propane on $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$; (left), Raman spectra during reaction at the temperature indicated; (right), simultaneous activity/selectivity data obtained during Raman spectra acquisition. Reaction conditions: $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He} = 12.5/20.4/15.9/51.2$; 4800 h^{-1} ; 0.2 g of catalyst.

3.3. Effect of tellurium

In order to improve the catalytic behaviour of these materials three more catalysts were prepared by adding tellurium as dopant, with the formulation $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. The XRD of fresh and used Te-containing catalysts is shown in [Additional supporting information](#). Fig. 9 shows the yields to acrylic acid vs. reaction temperature. The catalytic behaviour is markedly different to that delivered by the tellurium-free series (Fig. 4). In this case the yield to acrylic acid is higher, especially for the sample with the highest coverage, which delivers ca. 25% acrylic acid yield. In order to assess the nature of the structural changes that tellurium induces during reaction, the *operando* study was performed with 12 $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, that is the one that presented the highest acrylic acid yields. As a reference, this is compared to the catalysts with lowest coverage.

Fig. 10 shows the *operando* study of the catalysts with lowest coverage ($4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$), which possess a BET surface area of $159\text{ m}^2/\text{g}$, very similar to the $165\text{ m}^2/\text{g}$ of its tellurium-free counterpart (Table 1). The selectivity to acrylic acid for $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (Fig. 10) increases at all the temperatures with respect to the catalyst without tellurium (Fig. 6); acrylic acid is not the main product, though. This comparison shows that a small amount of tellurium changes both the structure and the activity of the catalysts. Unlike the tellurium-free series, the Raman bands of mixed Mo–V–O, Mo–V–Al–O phases are not evident at low reaction temperature, and the Raman bands of MoO_3 phase at high reaction temperature are not apparent either. This suggests that tellurium doping has a dramatic effect on the structures of mixed Mo–V oxides. Which is evidenced by a broad Raman signal in the $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ [15,49] range; this is indicative that tellurium induces the presence of highly distorted rutile structures. Such distorted rutile structures are important for obtaining active and selective catalysts; probably due to the structural flexibility under reaction conditions of rutile phases, which can accommodate cation vacancies enhancing the possibilities for the adsorption of the reactants [15,50]. Such an effect prevents the formation of MoO_3 oxide, which is detrimental for acrylic acid production, and minimizes the formation of coke at high reaction temperatures. As a consequence, the selectivity to acrylic acid increases, but in this case, with such a low coverage, the amount of active phase is quite low and acrylic acid is not the main reaction product.

The *operando* Raman-GC study was also performed with a catalyst with higher coverage, $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, with a BET surface area of $74\text{ m}^2/\text{g}$. In this case tendency is the same, since the formation of MoO_3 and the build-up of coke deposits is not observed in our experimental conditions (Fig. 11). In this case, Raman bands in the $900\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ range and the Raman bands near 820 and 370 cm^{-1} of dispersed oxides are apparent during reaction at 350°C . Such dispersed oxide structures blend into distorted rutile structure phases as the reaction temperature increases ($375\text{--}450^\circ\text{C}$). Such rutile structures exhibit a broad Raman signal near 800 cm^{-1} , This band is stronger than for the lowest-coverage catalyst (Fig. 8), which indicates that the amount of rutile (active phase) is higher, in line with its higher yield to acrylic acid.

4. Conclusions

Operando Raman-GC studies show changes occurring at the nanometer scale in the surface of catalysts during reaction, although no changes were detected by XRD. The catalytic results obtained at the *operando* reactor are benchmarked vs. conventional fixed-bed reactors, exhibiting essentially the same activity/selectivity, within experimental error. The *operando* study of MoVNb catalysts shows that at low reaction temperature mixed Al–V–Mo and V–Mo oxide phases dominate the surface of the

catalysts. The entanglement between Mo and V ions, along with those from alumina support, appears critical for an efficient oxidation reaction. When reaction temperature reaches 375°C , the catalyst structure transforms, losing molybdenum oxide phases rich in V and Al. These transform into $\alpha\text{-MoO}_3$ crystallites distorted by a small fraction of V ions, which results in a less efficient system. These data underline the direct involvement of mixed Mo–V–(Al)–O phases on propane oxidation. In addition, incipient coke formation becomes apparent when the selectivity to acrylic acid decreases. Tellurium doping generates highly distorted rutile structures during reaction, capable of inhibiting the formation of $\alpha\text{-MoO}_3$ crystallites under reaction conditions, and improving the catalytic performance of these catalysts, reaching an acrylic acid yield of ca. 25% at 400°C .

Acknowledgements

The Ministry of Science and Innovation (Spain) funded this study under project CTQ2008-04261/PPQ. R.L.M. thanks MAEC-AECID (Spain) for his pre-doctoral fellowship and Elizabeth Rojas García for her help with catalytic tests. The authors express their thanks to Olaf Torno (Sasol Germany GmbH) for providing alumina support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.apcata.2011.08.002.

References

- [1] N.R. Shiju, V.V. Gulians, Appl. Catal. A 356 (2009) 1–17.
- [2] W. Ueda, M. Sadakane, H. Ogihara, Catal. Today 132 (2008) 2–8.
- [3] J.M. López Nieto, Top. Catal. 41 (2006) 3–15.
- [4] G. Tsilomelekis, S. Boghosian, Catal. Today 158 (2010) 146–155.
- [5] V.V. Gulians, R. Bhandari, J.N. Al-Saeedi, V.K. Vasudevan, R.S. Soman, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Appl. Catal. A 274 (2004) 123–132.
- [6] L. Yuan, V.V. Gulians, M.A. Bañares, S.J. Khatib, Top. Catal. 49 (2008) 268–280.
- [7] M.O. Guerrero-Pérez, M.C. Herrera, I. Malpartida, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, Catal. Today 133–135 (2008) 919–924.
- [8] P. Botella, B. Solsona, J.M. López-Nieto, P. Concepción, J.L. Jordá, M.T. Doménech-Carbó, Catal. Today 158 (2010) 162–169.
- [9] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, J. Mol. Catal. A: Chem. 174 (2001) 169–185.
- [10] R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Fricke, T. Ressler, R.E. Jentoft, J. Wienold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe, Y. Uchida, Top. Catal. 15 (2001) 219–228.
- [11] M. Roussel, S. Barama, A. Löfberg, S. Al-Sayari, K. Karim, E. Bordes-Richard, Catal. Today 141 (2009) 288–293.
- [12] M.A. Bañares, Catal. Today 100 (2005) 71–77.
- [13] B.M. Weckhuysen, Chem. Commun. 97 (2002) 12–13.
- [14] B.M. Weckhuysen, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 4910–4943.
- [15] M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Chem. Commun. 12 (2002) 1292–1293.
- [16] M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Catal. Today 113 (2006) 48–57.
- [17] M.V. Martínez-Huerta, G. Deo, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 11441–11447.
- [18] M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, G.G. Cortez, J. Mater. Chem. 12 (2002) 3337–3342.
- [19] M.A. Bañares, I.E. Wachs, J. Raman Spectrosc. 33 (2002) 359–380.
- [20] M.A. Bañares, G. Mestl, Adv. Catal. 52 (2009) 43–128.
- [21] S.M. Bennici, B.M. Vogelaar, T.A. Nijhuis, B.M. Weckhuysen, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 5412–5416.
- [22] R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Appl. Catal. A 375 (2010) 55–62.
- [23] R. López-Medina, H. Golinska, M. Ziolk, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Catal. Today 158 (2010) 139–145.
- [24] M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Catal. Today 96 (2004) 265–272.
- [25] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319.
- [26] J.M. Jehng, A.M. Turek, I.E. Wachs, Appl. Catal., A 83 (1992) 179–200.
- [27] L. Yuan, V.V. Gulians, J. Porous Mater. 16 (2009) 613–622.
- [28] L. Yuan, V.V. Gulians, J. Mater. Sci. 43 (2008) 6278–6284.
- [29] W. Grünert, A.Y. Stakheev, R. Feldhaus, K. Anders, E.S. Shpiro, K.M. Minachev, J. Phys. Chem. 95 (1991) 1323–1328.
- [30] S. Andonova, C. Vladov, B. Pawelec, I. Shtereva, G. Tyuliev, S. Damyanova, L. Petrov, Appl. Catal. A 328 (2007) 201–209.
- [31] D. Gazzoli, F. Prinetto, M.C. Campa, A. Cimino, G. Ghiotti, V. Indovina, M. Valigi, Surf. Interface Anal. 22 (1994) 398–402.
- [32] H. Watanabe, Y. Koyasu, Appl. Catal. A 194–195 (2000) 479–485.

- [33] M.O. Guerrero-Pérez, M.C. Herrera, I. Malpartida, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *Catal. Today* 118 (2006) 360–365.
- [34] M. Roussel, M. Bouchard, E. Bordes-Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, *Catal. Today* 99 (2005) 77–87.
- [35] V.V. Atuchin, I.E. Kalabin, V.G. Kesler, N.V. Pervukhina, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 142 (2005) 129–134.
- [36] M.O. Guerrero-Pérez, M.C. Herrera, I. Malpartida, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, M.A. Bañares, *Catal. Today* 126 (2007) 177–183.
- [37] M.O. Guerrero-Pérez, L.J. Alemany, *Appl. Catal. A* 341 (2008) 119–126.
- [38] N. Haddad, E. Bordes-Richard, L. Hilaire, A. Barama, *Catal. Today* 126 (2007) 256–263.
- [39] N. Haddad, E. Bordes-Richard, A. Barama, *Catal. Today* 142 (2009) 215–219.
- [40] G. Mestl, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 333–347.
- [41] G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 162 (2000) 463–492.
- [42] M.A. Bañares, S.J. Khatib, *Catal. Today* 96 (2004) 251–257.
- [43] M.V. Martínez-Huerta, PhD Dissertation, Universidad Autónoma de Madrid, 2001.
- [44] S. Damyanova, L.M. Gomez, M.A. Bañares, J.L.G. Fierro, *Chem. Mater.* 12 (2000) 501–510.
- [45] G. Mul, M.A. Bañares, G.G. Cortéz, B. van der Linden, S.J. Khatibb, J.A. Moulijna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4378–4383.
- [46] F. Cavani, N. Ballarini, M. Cimini, F. Trifirò, M. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, *Catal. Today* 112 (2006) 12–16.
- [47] E. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.
- [48] S.J. Tinnemans, M.H.F. Kox, T.A. Nijhuis, T. Visser, B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 211–216.
- [49] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Vicente, M.A. Bañares, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6621–6628.
- [50] A.R. Landa-Cánovas, F.J. García-García, S. Hansen, *Catal. Today* 158 (2010) 156–161.

3.2.2.- Caracterización superficial mediante el uso de una reacción test (oxidación de metanol).

Surface active sites in alumina-supported MoVNbTeO oxide catalysts. [Catalysis Today, **158**, 139-145, (2011)]

Resumen

En esta contribución se presentan los resultados de actividad mediante la reacción de oxidación de metanol. Esta reacción puede usarse como molécula test puesto que los centros redox son capaces de oxidar el metanol hacia formaldehído mientras que los centros básicos generan CO₂ y los ácidos dimetileter.

Los resultados muestran que a bajos recubrimientos los catalizadores son selectivos a dimetileter, indicativo de que la mayor parte de los centros activos superficiales son de tipo ácido, debido a la alúmina soporte expuesto. En el caso de los catalizadores con recubrimientos intermedios la superficie de la alúmina está, en su mayor parte, cubierta por la fase óxido, lo cual se ve traducido en una disminución de la selectividad hacia dimetileter. A recubrimientos elevados se obtiene formaldehído y/o metilformiato, indicativo de la presencia de centros redox. También se observa algo de selectividad hacia dimetileter, lo cual muestra la presencia de algunos centros ácidos.



Surface active sites in alumina-supported MoVNbTeO oxide catalysts

R. López-Medina^{a,b}, H. Golinska^b, M. Ziolek^b, M.O. Guerrero-Pérez^c, M.A. Bañares^{a,*}

^a Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, E-29049 Madrid, Spain

^b Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

^c Departamento de Ingeniería Química, Escuela de Ingenierías., Universidad de Málaga, E-29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 2 August 2010

Keywords:

Methanol oxidation

Propane oxidation

Acrylic acid

Active sites

Mo–V–O catalysts

Surface properties

Nanocrystalline

ABSTRACT

Methanol oxidation reaction probes the chemical nature of the active sites (formaldehyde forms on surface redox sites and dimethylether, on acidic ones) and has been used to characterize the active sites present on the surface of Mo–V–Nb–O catalysts which has been correlated with the activity for propane oxidation to acrylic acid. The effect of calcination atmosphere and the role of tellurium addition have been discussed as a function of the total coverage. The structure of Mo–V–O mixed phases strongly depends on these parameters, as determined by XRD, XPS and Raman spectroscopy. Such structures determine the catalytic behavior of catalysts during both propane and methanol oxidation. At low and medium coverages, the presence of oxidized dispersed surface vanadium structures (VO_x) determines the catalytic behavior; such phases are active for methanol oxidation to formaldehyde. At high coverages, the formation of Al–Mo–O and Mo–V–O crystalline aggregates decreases the number of redox sites, whereas the presence of reduced species in rutile-like and/or MoO₂ increases the redox activity for inert-calcined samples. For samples with high coverage, tellurium addition decreases the activity during methanol oxidation. This is due to a decrease in the population of surface VO_x species. The interaction of tellurium with molybdenum and vanadium sites results in mixed phases with intermediate oxidation state that exhibit higher yields to acrylic acid.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction and objectives

Understanding the factors that determine surface reactivity is necessary to design new and more effective catalytic processes [1]. Methanol is a well-established probe to determine the number of surface active sites present in metal oxide catalysts and the distribution of acid–basic and redox sites [1–5]. Methanol oxidation over metal oxides produces different reaction products depending on the surface active site: formaldehyde on surface redox sites, dimethylether on surface acidic sites, and CO₂ on surface basic sites [6–9]. Combination of acid and redox or basic and redox sites will produce dimethoxymethane or methyl formate, respectively [10,11].

Mo–V–O oxides are active and selective in several oxidation reactions, like the direct conversion of propane into acrylonitrile or acrylic acid, or the propane ammoxidation to acrylonitrile [12,17]. Upon addition of Te and/or Nb, these oxides can present two main phases, named M1 and M2 [13–17]. The M1 phase is associated with the selective activation of propane into acrylic acid (oxidation) and

acrylonitrile (ammoxidation) [18,15,19]. Niobium oxide is an interesting additive since it easily reacts with many other metal oxides resulting in phases that are important for the activation of alkanes [15,17,20–22].

This paper studies several supported Te- and Nb-doped Mo–V–O catalysts, and the role of total coverage and calcination under different atmospheres on their structural and reactive features. The catalysts are characterized by XRD, XPS and Raman spectroscopy whereas the nature of the active sites is analyzed by methanol oxidation. These catalysts have been tested for propane partial oxidation to acrylic acid.

2. Experimental

The synthesis of alumina-supported MoVNbTeO mixed metal oxide catalysts were prepared from an aqueous slurry comprising molybdenum (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Sigma–Aldrich), vanadium NH₄VO₃ (Sigma–Aldrich), niobium (ammonium niobium soluble complex; Niobium Products) and tellurium (telluric acid TeOH₆ Sigma–Aldrich) in the appropriate atomic ratios with an surface atoms density of 4, 8 and 12 MoVNbTe atoms/nm² (A) denominated as “A”Mo_xV_yNb_wTe_z using tartaric acid as complexing agent. The support (15 g γ-Al₂O₃ Sasol Puralox SCCa-5/200) was added to a solution containing the slurry and then was evaporated to dry-

* Corresponding author at: Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC; Marie Curie 2, Campus Cantoblanco, E-29049-Madrid, Spain. Tel.: +34 91 585 4788; fax: +34 91 585 4760.

E-mail address: banares@icp.csic.es (M.A. Bañares).

ness at 80 °C. The product was dried at 110 °C overnight in ambient air. The thermal treatments in air or nitrogen were performed at a heating rate of 5 °C/min up to 600 °C for 2 h. The catalysts are denoted as “–air” and “–inert”, depending of this final heat treatment in air or N₂, respectively. For reference purposes, the same procedure was used, without addition of alumina support, for the preparation of a MoVNbTe rutile sample. All catalysts were sieved to 0.5–1 mm.

The partial oxidation of methanol reaction was performed in a tubular fixed-bed reactor with a coaxial thermocouple pocket under atmospheric pressure. The reactor was placed in an electrical oven for the experiments. The samples were activated in helium flow (40 ml/min) at 400 °C for 2 h. The catalyst weight was 100 mg and the reaction feed consisted of 40 ml/min of He/O₂/MeOH (88/8/4 mol%) (mass flow controller). The experiments were carried out in the 250–300 °C reaction temperatures range. Heated lines take reaction products to an on-line gas chromatograph GC 8000 Top equipped with a capillary column of DB-1 fitted to a FID detector, and Porapak Q and 5A molecular sieves columns, to a TCD detector.

The partial oxidation of propane was carried out at atmospheric pressure in a flow-type fixed-bed microreactor. Typical reaction conditions were: GHSV = 4800 h⁻¹; catalyst amount 200 mg; temperature range 350–450 °C; feed gas (vol.%), propane/O₂/H₂O/He = 12.5/20.4/15.9/51.2. Reaction products were analyzed on line with a Varian 3800 gas chromatograph equipped with a flame ionization and thermal conductivity detectors.

The BET surface areas of catalysts were measured using a Micromeritics ASAP 2000 analyzer by nitrogen adsorption at liquid nitrogen temperature. The samples were previously outgassed under nitrogen flow at 140 °C. The XRD patterns were recorded in the 2 θ = 4–90° range before and after calcination treatments in a Seifert 3000P XRD diffractometer using CuK α radiation (λ = 0.15418 nm) and a graphite monochromator (40 kV, 30 mA, and scanning rate of 2°/min for Bragg's angles). Raman spectroscopy was performed with a Renishaw System 1000 spectrometer equipped with green laser (Spectra Physics, λ = 514 nm, power 19 mW, 1 mW on sample). For Raman spectra, the fresh catalysts were dehydrated *in situ* in dry air stream (50 ml/min) at 200 °C. The spectra were obtained under dehydrated conditions (ca. 200 °C) in a hot stage (Linkam TS-1500). The Raman spectra of the catalysts were also obtained under ambient hydrated conditions. *In situ* Raman spectroscopy was performed at various temperatures from 50 to 600 °C with a ramp of 10 °C/min) on the supported MoVNb oxide catalysts.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were recorded on a VG Escalab 200R spectrometer equipped with a hemispherical electron analyzer and a MgK α ($h\nu$ = 1254.6 eV, 1 eV = 1.6302 \times 10⁻¹⁹ J) X-ray source powered at 120 W. The sample powders were pressed into small copper supports and then mounted on a support rod placed in the pre-treatment chamber. Prior to the analysis, oxide samples were evacuated at 25 °C for 2 h under atmospheric pressure. The X-ray chamber was evacuated to 1 \times 10⁻⁶ Pa. As a reference, we used the C 1s signal of the adventitious carbon (carbon of any surface adsorbed), which we fixed at 284.6 eV. The latter procedure involved linear background subtraction and a curve-fitting using a mixed Gaussian–Lorentzian function. The quantitative analysis was based on the areas of the XPS peaks, which was corrected on the atomic sensitivity factor of the corresponding elements and the area of peaks was determined after subtraction of background by Shirley method with an error χ^2 minimum. The spectra of Mo 3d level were decomposed into peak couples with parameters of spin–orbit separation ΔE_p (Mo 3d_{5/2}–Mo 3d_{3/2}) = 3.15 eV, ΔE_p (Te 3d_{5/2}–Te 3d_{3/2}) = 10.4 eV. The deconvolution of Te 3d_{5/2} peaks showed that all of the peaks can

be fitted into two components. Measurement error of the spectra was \pm 0.1 eV. Due to X-ray irradiation and vacuum conditions, transition metal oxides tend to reduce partially. Thus, the average oxidation state is moderately lower than in reality. However, it is possible to compare relative population of different oxidation states.

UV–vis DRS spectra are obtained by taking using a halon white (PTFE) reflectance standard in an Avalight DHS spectrometer equipment with a Deuterium–Halogen light source, 215–2500 nm, TTL shutter and SR fiber optic. Reflectance data were converted to the absorption spectra using Kubelka–Munk function F(R). The thickness of the catalyst bed was 2 mm, and the amount of the catalyst used was around 20 mg. The γ -Al₂O₃ support possesses no absorbance in the region of interest.

3. Results

Table 1 lists the BET areas of the samples; which decrease with total coverage, as expected. These are similar at low and medium coverages, regardless of calcination treatments. At high coverages (12 atoms/nm²), the BET surface area values obtained for the inert-calcined series are significantly higher than those of the air-calcined series.

The XPS binding energies are listed in Table 1. The binding energies for niobium are characteristic of Nb⁵⁺ species [23,24] and show little changes in the different series. The binding energies values of the Te 3d_{5/2} peak are typical of Te⁶⁺ species [25,26] with a minor contribution of lower oxidation state (Te⁴⁺). A small amount of reduced Te⁴⁺ species is detected in all the Te-containing samples, their concentration is higher in the case of inert-calcined samples. For the molybdenum X-ray photoelectron spectra deconvolution, the spin–orbit splitting between the Mo 3d_{5/2} and Mo 3d_{3/2} signals was fixed to 3.1 eV and the intensity ratio was set to 0.67. Three different molybdenum species can be identified in the XPS spectra, characteristic of Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ and Mo⁴⁺ species [27–30]. Reduced Mo⁴⁺ species are only detected for inert calcination. The 3d_{3/2} and 3d_{5/2} shoulder peaks are at 234.7 and 231.3–231.7 eV, which can be assigned to the Mo⁵⁺ state, whose concentration increases for inert-calcined series. V 2p BE region typically exhibits two components; the one at higher binding energies (516.9–517.0 eV) is assigned to V⁵⁺ sites [31]; a second component, at lower binding energy (516.1–516.3) is associated with V⁴⁺ species [32]; and a third component at lower BE values (515.4 eV) corresponds to reduced V³⁺ species [24,25]. V⁴⁺ population, in general, is higher for inert-calcined samples. A rather unique sample is 12Mo₅V₄Nb₁–inert, which possesses a significant population of V⁴⁺ species and no V⁵⁺ sites. The presence of tellurium has a clear effect on vanadium sites upon inert calcination, in which a significant fraction remains as V⁵⁺, unlike the Te-free inert-calcined series.

Fig. 1 shows the XRD patterns, which shape depends on the calcination atmosphere. In the case of air-calcined samples (A and B), several peaks in the 22–30° range, corresponding to Al–Mo–O, Mo–Nb–O and Mo–V–O mixed phases, are evident at high coverages. The Mo₅O₁₄-type structure [33,34] can be identified by its strongest reflections at 22.1° and 24.9° that in this case can overlap with the other signals, thus, the presence of such oxide cannot be excluded. MoO₂ and a rutile Mo–V–Nb–O phase are detected at high loadings in inert-calcined samples. The rutile phase exhibit high intensity peaks at 26.6, 36.8, 38.0, 41.6 and broad peaks at 53.9, 62.0, 67.9, 72.0 and 80.3° [35–37]. The main diffraction peaks of MoO₂ [38] and the rutile Mo–V–O diffraction patterns overlap at 26.6°, 36.8° and 53.9°. In addition, the peak at 68°, assigned to the rutile Mo–V–O structure, overlaps with the diffraction peaks corresponding to the alumina support. Thus, rutile

Table 1
BET areas and XPS (in eV) results for MoVTeNb (the values in parentheses indicates the percentage of peaks obtained during deconvolution).

| Catalyst | Nb ⁵⁺ _{3d5/2} | Te ⁶⁺ _{3d5/2} | Te ⁴⁺ _{3d5/2} | Mo ⁶⁺ _{3d5/2} | Mo ⁵⁺ _{3d5/2} | Mo ⁴⁺ _{3d5/2} | V ⁵⁺ _{2p3/2} | V ⁴⁺ _{2p3/2} | V ³⁺ _{2p3/2} | S _{BET} (m ² /g) |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 207.1 | - | - | 232.8 (85.1) | 231.7 (14.9) | - | 517.4 (89.2) | 516.1 (10.8) | - | 165 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 207.1 | - | - | 232.9 (89.7) | 231.7 (10.3) | - | 517.6 (94.1) | 516.3 (5.9) | - | 110 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 207.3 | - | - | 232.9 (90) | 231.8 (10) | - | 517.5 (100) | - | - | 54 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 207.3 | - | - | 233.1 (66.2) | 232.0 (33.8) | - | 517.1 (100) | - | - | 172 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 206.8 | - | - | 233.2 (40.3) | 231.3 (34.5) | 229.3 (25.2) | 516.8 (59.8) | 515.4 (40.2) | - | 157 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 207.3 | - | - | 233.2 (40.8) | 231.0 (20.2) | 229.1 (39.0) | - | 516.1 (100) | - | 128 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -air | 206.8 | 577.0 (90.3) | 574.2 (9.7) | 232.8 (88.3) | 231.7 (11.7) | - | 517.3 (90.0) | 516.3 (10.0) | 515.3 (3.9) | 159 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -air | 207.0 | 576.4 (92.1) | 574.2 (7.9) | 232.8 (93.0) | 231.7 (7.0) | - | 517.5 (92.0) | 516.3 (4.1) | - | 129 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -air | 207.1 | 577.0 (93.7) | 574.2 (6.3) | 232.6 (94.0) | 231.7 (6.0) | - | 517.5 (100) | - | - | 74 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -inert | 206.9 | 576.8 (87.7) | 574.2 (12.3) | 233.0 (60.2) | 231.7 (30.2) | 229.5 (9.6) | 517.0 (88.3) | 516.3 (11.7) | - | 169 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -inert | 206.8 | 576.8 (89.6) | 574.2 (10.4) | 233.1 (43.7) | 231.7 (30.2) | 229.4 (26.1) | 517.0 (63.0) | 516.7 (37.0) | - | 150 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -inert | 207.0 | 576.9 (86.4) | 574.3 (13.6) | 233.0 (50.9) | 231.6 (39.1) | 229.5 (10.0) | 517.1 (70.4) | 516.7 (29.6) | - | 123 |

Mo–V oxide phase can only be identified by the diffraction peak near 26.4°, which is visible in samples with the highest coverage.

Upon tellurium doping, air-calcined samples (Fig. 1B) show similar diffraction patterns the same phases than undoped ones (Fig. 1A, dominated by Al₂(MoO₄)₃), and new peaks at 22.1°, 28.3°, 36.2°, 50.0° and 55.0° show the presence of hexagonal Te_{0.33}Mo_{3.33} with M=Mo, V and/or Nb. In the case inert-calcined samples (Fig. 1D), the diffractograms are also dominated by the peaks of the rutile and MoO₂ diffractions, as in the case of samples without Te; but the peaks of the rutile phase are more intense, and are developed at lower coverages (Fig. 1D). A peak near 22.1° is also detected in the samples with high coverage that was not detected in the samples without Te, it may belong to the M1 phase (orthorhombic Te₂M₂₀O₅₇ structure) [39–41], which presents peaks at 6.6°, 7.9°, 9.0°, 22.1°, 27.3° and 45.3°.

Fig. 2 shows representative Raman spectra of the catalysts. Air-calcined samples exhibit a strong signal near 990–1030 cm⁻¹, characteristic of the stretching modes of Mo=O and/or V=O bonds, respectively. The broad band exhibits a maximum near 1000 cm⁻¹ that is characteristic of the Mo=O mode. It is difficult to assess the relative population of these two Mo=O and V=O sites since the Raman section of molybdenum oxide species is more intense than that of vanadium oxide species. A shoulder near 1020 cm⁻¹ is indicative of the V=O mode of surface vanadium species. This suggests the presence of surface molybdenum and vanadium species [42]. The Raman bands corresponding to α-MoO₃ crystalline phase (992, 817, 375, 334, 283, 234, 193 and 148 cm⁻¹) are visible in the high coverage air-calcined samples (Fig. 2A and B). The Raman bands due to MoO₂ appear at 227, 362, 494, 572 and 742 cm⁻¹ [43] and are visible in Fig. 2C (12Mo₅V₄Nb₁-inert). The broad Raman band near 820–840 cm⁻¹ corresponds to a rutile-type structure. The Raman band near 885 cm⁻¹ is characteristic of Mo₅O₁₄-type structure [44,45]. In the case of Te-containing catalysts, the band at 885–890 cm⁻¹ can be also assigned to the stretching mode of bridging Mo–O–M (M = Mo, V) bonds of highly distorted Te₂M₂₀O₅₇ on alumina [46–48]. 12Mo₅V₄Te_{0.5}-inert exhibits Raman bands near 820 and 470 cm⁻¹ (Fig. 2D(c)) which are characteristic of M1 phase [49].

The UV–vis DR spectra depend on the calcination atmosphere (Fig. 3). A strong signal is detected between 250 and 400 nm for air-calcined samples. Such band is assigned to ligand–metal charge transfer (LMCT) transitions involving primarily the charge transfer from oxygen ligands to Mo⁶⁺ or V⁵⁺ metal cations, in addition to Nb⁵⁺ and Te⁴⁺ [50,51]. This band extends up to 600 nm in the case of Te-containing samples, this additional absorption is assigned to partially reduced Mo cations [52–54]. In the case of inert-calcined samples, a band between 300 and 400 nm suggests the presence of V⁵⁺ species in a different environment. The broad absorption between 500 and 800 nm is typically associated with V⁴⁺ cations [55].

Fig. 4 shows the yields of main products during methanol oxidation and, for comparative purposes, the yield to acrylic acid obtained during propane partial oxidation has also been included. Dimethylether is the main product at low coverages during methanol oxidation, whereas formaldehyde forms at higher coverages; evidencing a transition from essentially acidic to redox properties. The methanol conversion on the air-calcined samples decreases with coverage, probably due to the presence of Al–Mo–O and Mo–V–O oxidized phases, detected by XRD (Fig. 3). For tellurium containing samples, methanol conversion decreases at high coverages, indicating that dispersed oxide species are more active for methanol activation than Te-containing samples; which is not the case for propane oxidation, which activity increases upon Te addition. Such trend is less intense at lower coverages (Table 2).

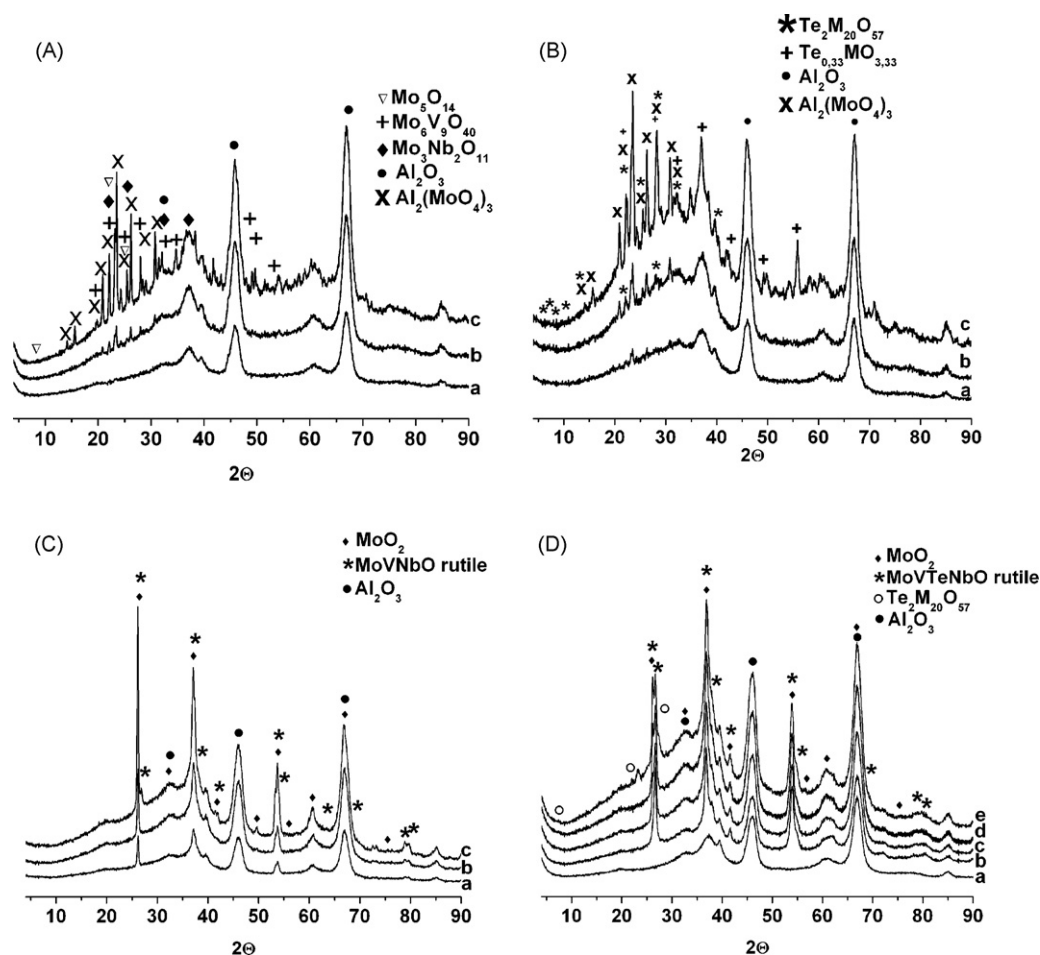


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of (A) (a) 4Mo₅V₄Nb₁-air, (b) 8Mo₅V₄Nb₁-air and (c) 12Mo₅V₄Nb₁-air; (B) (a) 4Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}-air, (b) 8Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}-air and (c) 12Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}-air; (C) (a) 4Mo₅V₄Nb₁-inert, (b) 8Mo₅V₄Nb₁-inert and (c) 12Mo₅V₄Nb₁-inert and (D) (a) γ -Al₂O₃, (b) MoVTenbO-rutile, (c) 4Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}-inert, (d) 8Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}-inert and (e) 12Mo₅V₄Nb_{0.5}Te_{0.5}-inert catalysts calcinated for 2 h at 600 °C.

4. Discussion

The methanol oxidation results (Fig. 4) indicate that the catalytic behavior strongly depends on the total Mo + V + Nb + Te coverage. At low coverage (4 atoms/nm²) the main product is dimethyl ether, indicative that the surface of catalysts is dominated by acid sites, which must belong to the hydroxyl groups from the alumina support, which are not totally titrated and to the presence of surface niobium species. Air-calcined samples present a higher yield

to formaldehyde than the inert-calcined catalysts, indicative that some redox sites are present on the surface. These samples present dispersed MOx phases on their surface, which are responsible for such redox activity. Metal oxide phases are identified by Raman spectroscopy by the strong signal near 1000 cm⁻¹ (Fig. 2A and B). In such phases vanadium and molybdenum are present in their highest oxidation states (Table 1). This redox activity due to surface MOx species, is able to yield formaldehyde, however, these dispersed metal oxide species are not efficient to transform the

Table 2
Catalytic activity in partial oxidation of methanol at $T=250$ °C. These results are after 2 h of reaction.

| Catalysts | Conversion % MeOH | Selectivity % | | | | |
|---|----------------------|-------------------|------------------------------------|---|--|-----------------|
| | | Formaldehyde HCHO | Methyl formate HCOOCH ₃ | Dimethyl ether CH ₃ OCH ₃ | Dimethoxy methane (CH ₃ O) ₂ CH ₂ | CO ₂ |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 77.8 | 44.9 | 7.9 | 45.0 | 0.1 | 2.1 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 79.4 | 44.4 | 6.7 | 46.3 | 0.3 | 2.3 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -air | 37.9 | 69.7 | 2.3 | 26.1 | 0.1 | 1.8 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 59.9 | 26.3 | 16.5 | 56.2 | 0.1 | 0.9 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 28.5 | 56.0 | 18.4 | 25.0 | 0.2 | 0.4 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ -inert | 78.5 | 77.9 | 6.0 | 15.7 | 0.1 | 0.3 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -air | 58.1 | 46.6 | 15.5 | 37.2 | 0.1 | 0.6 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -air | 60.4 | 86.0 | 5.3 | 8.0 | 0.2 | 0.5 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -air | 42.1 | 73.1 | 7.8 | 18.0 | 0.6 | 0.5 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -inert | 59.2 | 24.5 | 10.4 | 64.0 | 0.1 | 1.0 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -inert | 78.2 | 52.9 | 16.4 | 29.8 | 0.3 | 0.6 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} -inert | 39.1 | 66.7 | 9.1 | 23.8 | 0.2 | 0.2 |

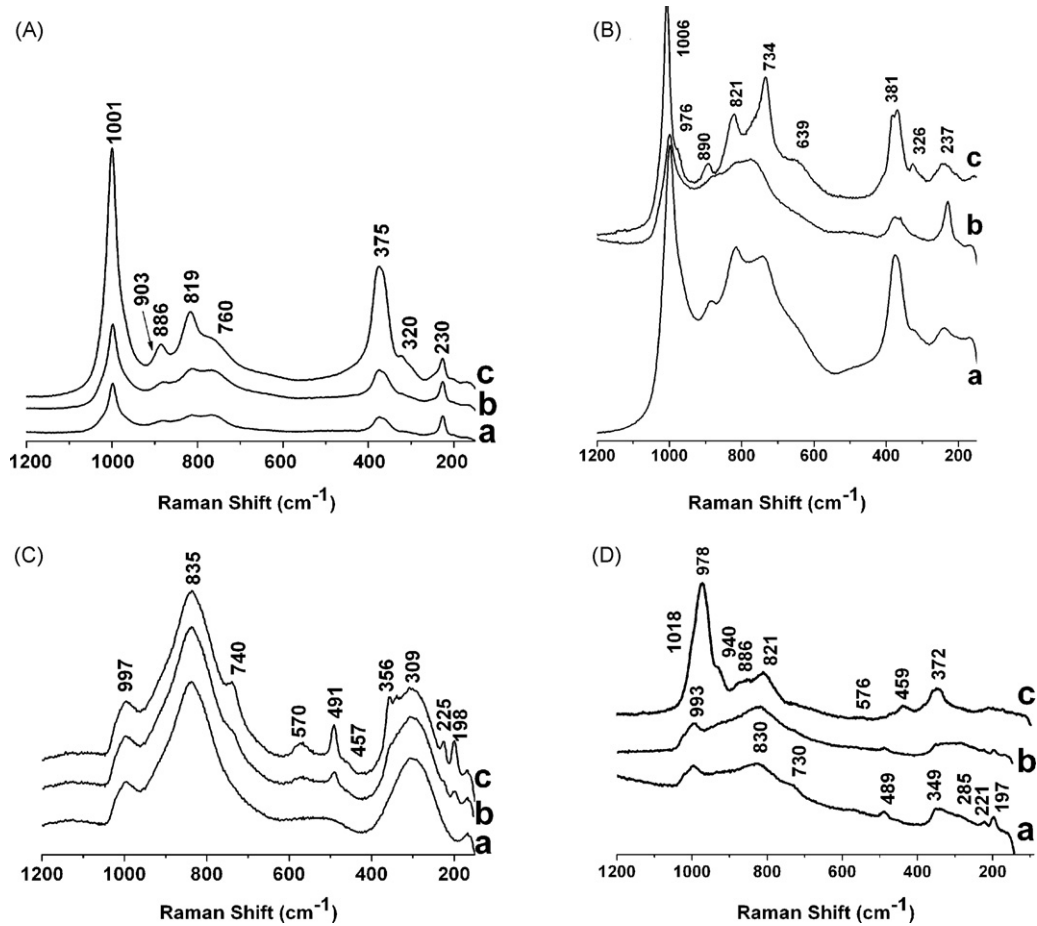


Fig. 2. Dehydrated Raman spectra of (A) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -air, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -air and (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -air; (B) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -air, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -air, (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -air; (C) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -inert, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -inert, (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -inert and (D) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inert, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inert and (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inert at 200 °C.

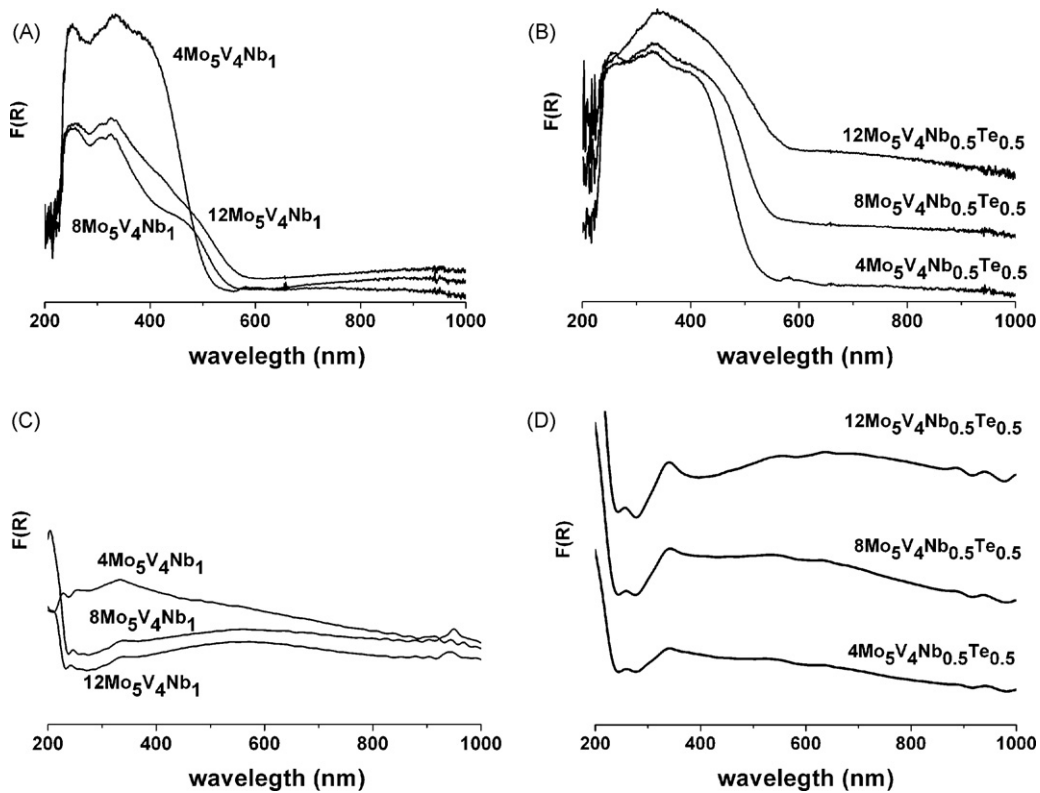


Fig. 3. Diffuse reflectance UV-vis DRS spectra for supported MoV Nb(Te)O catalysts calcined in air (A and B) and nitrogen (C and D) for 2 h at 600 °C.

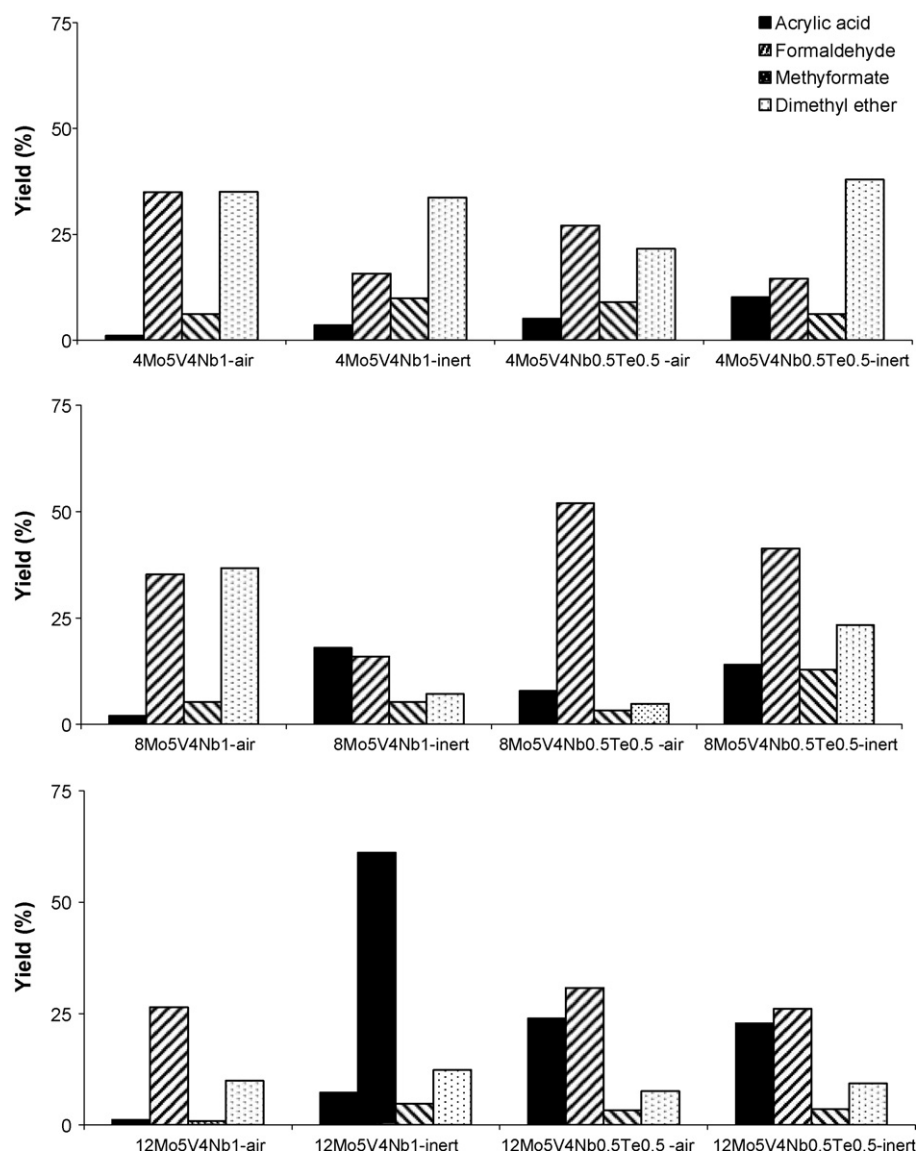


Fig. 4. Catalytic results (yields of formaldehyde, dimethylformate and dimethylether) obtained in selective oxidation of methanol, reaction conditions: total flow 40 ml/min, molar ratio He/O₂/MeOH = 88/8/4 mol%, 100 mg of catalyst, $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$; and yield to acrylic acid obtained during the propane partial oxidation, reaction conditions: total flow 40 ml/min feed gas (vol.%) C₃/O₂/H₂O/He = 12.5/20.4/15.9/51.2, 200 mg, GHSV = 4800 h⁻¹, $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

propane into acrylic acid. It should be noted that the addition of tellurium to these catalysts increases yield to acrylic acid.

At intermediate loadings (8 atoms/nm²), the surface is close to monolayer coverage, which is near 9 atoms/nm² in the case of VOx species on an alumina support [56]. Thus, most acid sites from alumina must be titrated. The detected acid sites must originate from supported oxides; their presence clearly decreases upon inert calcinations or upon tellurium addition. Redox sites (formaldehyde) decrease upon inert calcinations for Te-free samples; this is consistent with the much lower binding energies values for molybdenum and vanadium species. The presence of tellurium affects this trend, and the catalyst exhibits much higher redox properties. Inert calcination promotes further entanglement of tellurium ions with molybdenum and niobium ions, leading to the formation of mixed phases. This stabilizes intermediate oxidation states that afford a balance between redox (formaldehyde) and acidic (dimethylether) properties. This appears to favor propane oxidation to acrylic acid.

At high coverages (12 atoms/nm²), formaldehyde is the main product for all samples, indicative that the major part of active sites on the surface of catalysts are redox, with some acidic sites

(DME). At this coverage, crystalline aggregates form, evidenced by XRD (Fig. 1). Inert-calcined Te-free samples are essentially redox (formaldehyde) with few acidic (DME) sites. The presence of tellurium brings a balance between redox and acidic properties. Such balance affords higher yield to acrylic acid; however, activity depends on redox/acid balance but also on the catalyst phases. 12Mo₅V₄Nb₁-air hardly yields any acrylic acid, despite exhibiting similar redox/acid properties balance. This catalyst possesses essentially fully oxidized molybdenum and vanadium species and mixed phases with high-oxidation states. The inert calcination at high coverages forms of MoO₂ and rutile-like phase, visible by XRD and Raman spectroscopy. These phases are able to give redox activity to the catalysts, but such redox sites are not selective to acrylic acid formation (Fig. 4). The surface of air-calcined samples is dominated by Al–Mo–O and Mo–V–O aggregates, identified by XRD (Fig. 1), with low BET surface area values (Table 1). These phases have less redox activity than the dispersed MOx species present in the sample with lower coverage (8Mo₅V₄Nb₁-air); thus, the activity during methanol oxidation is lower for the sample with high coverage (12Mo₅V₄Nb₁-air). The incorporation of tellurium in the

case of samples with high coverages decreases the activity during methanol oxidation, since the amount of MO_x species on the surface decreases. However, the yield to acrylic acid during propane partial oxidation increases. Thus, tellurium is able to interact with molybdenum to form crystalline aggregates visible by XRD (Fig. 1), selective to the acrylic acid formation. At high coverage all the hydroxyl groups from the alumina support must be covered, thus, the acidic activity detected in this case must be due to surface acidic Mo⁶⁺ and/or Nb⁵⁺ sites.

5. Conclusions

The combined information on reactive properties (methanol probe) and structural features help understanding structure–activity relationships. These results indicate that methanol probe reaction is a very useful tool to characterize the active centers present on the surface of catalysts, which complement structural characterization data, such as XRD, XPS, UV–vis and Raman spectroscopy.

For the catalysts studied here, combined probe reaction and structural characterization confirm that propane conversion to acrylic acid depends on both structural and reactive features. Efficient catalysts possess both, acid and redox sites and the right kind of structure, such sites are efficient when the catalyst contains mixed oxide phases in which vanadium and molybdenum possess intermediate oxidation states. But when the catalyst contains dispersed oxides or mixed oxides in high-oxidation state, these not work for propane to acrylic acid.

Acknowledgements

COST action D36, WG No. D36/0006/06, the Polish Ministry of Science (Grant No. 118/COS/2007/03) and the Spanish Ministry of Science and Innovation (Grant No. CTQ2008/02461/PPQ) are acknowledged for the financial support. R.L.M. thanks MAEC-AECID (Spain) for his pre-doctoral fellowship and COST D36 for the financial support (STM) during his stay. Authors thank Elizabeth Rojas García (ICP-CSIC) for her help with catalytic tests and to Olaf Torno (SASOL Germany GmbH) for providing alumina support.

References

- [1] V.V. Guliants, H.H. Brongersma, A. Knoester, A.M. Gaffney, S. Han, *Top. Catal.* 38 (2006) 41–50.
- [2] M.O. Guerrero-Pérez, T. Kim, M.A. Bañares, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16858–16863.
- [3] J.M. Tatibouët, H. Lauron Pernot, *J. Mol. Catal. A* 171 (2001) 205–216.
- [4] L.E. Briand, W.E. Farneth, I.E. Wachs, *Catal. Today* 96 (2004) 211.
- [5] X. Wang, I.E. Wachs, *Catal. Today* 96 (2004) 211.
- [6] I.E. Wachs, J.M. Jehng, W. Ueda, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2275–2284.
- [7] S.K. Korhonen, M.A. Bañares, J.L.G. Fierro, A.O.I. Krause, *Catal. Today* 126 (2007) 235–247.
- [8] I.E. Wachs, Y. Chen, J.M. Jehng, L.E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* 78 (2003) 13–24.
- [9] H. Liu, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2155–2163.
- [10] J.M. Tatibouët, *Appl. Catal. A* 148 (1997) 213–252.
- [11] S.A.R.K. Deshmukh, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers, *Appl. Catal. A* 289 (2005) 240–255.
- [12] M.O. Guerrero Pérez, J.N. Al-Saeedi, V.V. Guliants, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 93–99.
- [13] M.O. Guerrero Pérez, L.J. Alemany, *Appl. Catal. A* 341 (2008) 119–126.
- [14] V.V. Guliants, R. Bhandari, J.N. Al-Saeedi, V.K. Vasudevan, R.S. Soman, M.O. Guerrero Pérez, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A* 274 (2004) 123–132.
- [15] M.O. Guerrero Pérez, M.C. Herrera, I. Malpartida, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *Catal. Today* 133–135 (2008) 919–924.
- [16] P. Korovchenko, N.R. Shiju, A.K. Dozier, U.M. Graham, M.O. Guerrero-Pérez, V.V. Guliants, *Top. Catal.* 50 (2008) 43–51.
- [17] M.O. Guerrero Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today* 142 (2009) 245–251.
- [18] M.O. Guerrero Pérez, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A* 274 (2004) 123–132.
- [19] P. Korovchenko, N.R. Shiju, A.K. Dozier, U.M. Graham, M.O. Guerrero-Pérez, V.V. Gulian, *Top. Catal.* 50 (2008) 43–51.
- [20] B. Kilos, M. Aouine, I. Nowak, M. Ziolek, J.C. Volta, *J. Catal.* 224 (2004) 314–325.
- [21] I. Nowak, M. Ziolek, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603–3624.
- [22] M. Ziolek, *Catal. Today* 78 (2003) 47–64.
- [23] V.V. Atuchin, I.E. Kalabin, V.G. Kesler, N.V. Pervukhina, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 142 (2005) 129–134.
- [24] M. Ziolek, I. Nowak, *Catal. Today* 78 (2003) 543–553.
- [25] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, USA, 1992.
- [26] R. Häggblad, J.B. Wagner, B. Deniau, J.M.M. Millet, J. Holmberg, R.K. Grasselli, S. Hansen, A. Andersson, *Top. Catal.* 50 (2008) 52–65.
- [27] A.M. Gaffney, S. Chaturvedi, M.B. Clark Jr., S. Han, D. Le, S.A. Rykov, J.G. Chen, *J. Catal.* 229 (2005) 12–23.
- [28] J. Holmberg, S. Hansen, R.K. Grasselli, A. Andersson, *Top. Catal.* 38 (2006) 17–29.
- [29] P. DeSanto Jr., D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, W.D. Pыр, C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr., T. Vogt, B.H. Toby, *Top. Catal.* 38 (2006) 31–40.
- [30] A.M. Venezia, *Catal. Today* 77 (2003) 359–370.
- [31] F. Ivars, B. Solsona, E. Rodríguez Castellón, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 262 (2009) 35–43.
- [32] R. Häggblad, J.B. Wagner, S. Hansen, A. Andersson, *J. Catal.* 258 (2008) 345–355.
- [33] G.Ya. Popova, T.V. Andrushkevich, G.I. Aleshina, L.M. Plyasova, M.I. Khramov, *Appl. Catal. A* 328 (2007) 195–200.
- [34] M. Roussel, M. Bouchard, E. Bordes Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, *Catal. Today* 99 (2005) 77–87.
- [35] J. Holmberg, R.K. Grasselli, A. Andersson, *Top. Catal.* 23 (2003) 55–63.
- [36] L. Yuan, V.V. Guliants, *J. Porous Mater.* 16 (2009) 613–622.
- [37] N. Haddad, E. Bordes Richard, A. Barama, *Catal. Today* 142 (2009) 215–219.
- [38] M. Roussel, S. Barama, A. Löfberg, S. Al-Sayari, K. Karim, E. Bordes Richard, *Catal. Today* 141 (2009) 288–293.
- [39] N.R. Shiju, V.V. Guliants, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2253–2256.
- [40] N.R. Shiju, X. Liang, A.W. Weimer, C. Liang, S. Dai, V.V. Guliants, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5850–5851.
- [41] P. Botella, A. Dejoz, M.C. Abello, M.I. Vázquez, L. Arrúa, J.M. López Nieto, *Catal. Today* 142 (2008) 272–277.
- [42] M.A. Bañares, I.E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 359–380.
- [43] P.A. Spevack, N.S. McIntyre, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9029.
- [44] G. Mestl, *Top. Catal.* 38 (2006) 69–82.
- [45] G. Mestl, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 333–347.
- [46] S.A. Holmes, J. Al-Saeedi, V.V. Guliants, P. Boolchand, D. Georgiev, U. Hackler, E. Sobkow, *Catal. Today* 67 (2001) 403–409.
- [47] L. Yuan, V.V. Guliants, M.A. Bañares, S.J. Khatib, *Top. Catal.* 49 (2008) 268–280.
- [48] X. Yang, W. Zhang, R. Feng, W. Ji, C.T. Au, *Catal. Lett.* 124 (2008) 288–296.
- [49] B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 252 (2007) 271–280.
- [50] M.O. Guerrero Pérez, M.C. Herrera, I. Malpartida, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, M.A. Bañares, *Catal. Today* 126 (2007) 177–183.
- [51] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, *Catal. Today* 96 (2004) 241–249.
- [52] P. Botella, E. García González, B. Solsona, E. Rodríguez Castellón, J.M. González Calbet, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 265 (2009) 43–53.
- [53] P. Botella, P. Concepción, J.M. López Nieto, Y. Moreno, *Catal. Today* 99 (2005) 51–57.
- [54] B. Solsona, J.M. López Nieto, J.M. Oliver, J.P. Gumbau, *Catal. Today* 91/92 (2004) 247–250.
- [55] P. Botella, A. Dejoz, J.M. López Nieto, P. Concepción, M.I. Vázquez, *Appl. Catal. A* 298 (2006) 16–23.
- [56] I.E. Wachs, L.E. Briand, J.M. Jehng, L. Burcham, X. Gao, *Catal. Today* 57 (2000) 323–330.

3.2.3 Caracterización superficial mediante uso de espectroscopia FTIR con moléculas sonda.

Spectroscopic Surface Characterization of MoVNbTe Nanostructured Catalysts for the Partial Oxidation of Propane. [Catalysis Today, Enviado, (2011)]

Resumen

En esta contribución se ha realizado una minuciosa caracterización mediante distintas espectroscopias (Raman y UV-vis) y con el uso de moléculas sonda (adsorciones de piridina y propileno en presencia de O₂ seguidas en espectroscopia FTIR). En línea con los resultados obtenidos en la oxidación de metanol, el número de sitios ácidos de Lewis decrece al aumentar el recubrimiento, puesto que estos sitios están asociados con la alúmina expuesta. Los experimentos de adsorción de piridina muestran cambios notables en la acidez superficial provocados con pequeñas adiciones de Te. La presencia de Te disminuye el número de centros ácidos superficiales, lo cual contribuye a una mejora en la selectividad hacia productos de oxidación parcial.

Spectroscopic Surface Characterization of MoVNbTe Nanostructured Catalysts for the Partial Oxidation of Propane

R. López-Medina^{a,b}, I. Sobczak^b, H. Golinska-Mazwa^b, M. Ziolk^b, M.A. Bañares^a,
M.O. Guerrero-Pérez^c

^a *Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica; CSIC; Marie Curie 2; E-29049-Madrid (Spain);* ^b *Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland;* ^c *Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Málaga; E-29071-Málaga (Spain)*

Keywords: propane, acrylic acid, nanostructured-catalysts, MoVNbTeO, FTIR, Raman

Submitted to: *Catalysis Today*, COST 2011 Conference Special Issue

Abstract: The main objective of the present contribution is to analyze the effect of composition, coverage and Te doping in the surface composition and catalytic behavior of supported-nanoscaled MoVNb(Te)O catalysts. In order to afford such objective, it has been necessary the combination of different spectroscopy techniques. The composition of the surface species has been studied by Raman and UV-Vis spectroscopies, whereas it has been performed several pyridine adsorption experiments to quantify the number of acid sites on the surface of catalysts. The nature of reaction intermediates and the capability of the samples to absorb them have been studied by FTIR spectroscopy combined with the adsorption of propene. The results have shown that Te induces several changes in the structure and catalytic properties of MoVNb catalytic materials, improving the reaction yield to the desired acrylic acid during the propane oxidation reaction.

Introduction

A general tendency in the design of catalytic materials nowadays is based on nanostructured catalysts, since they present valuable advantages since both industrial and academic points of view (¹). By this manner, the active phases can be supported versus synthesization on a non-expensive material that acts as support (²). Thus, the amount of active phase required for a satisfactory catalytic performance, can be dismissed, and, in addition, the use of nano-scaled oxide phases maximizes the surface-to-volume ratio allowing a better insight on the nature of the active phase. Following this approach, in our group we have reported the synthesis and catalytic behavior of nanoscaled SbVO_4 (³) and VPO (^{4,5}) based catalysts, and, recently, we have reported a very promising results with the use of nanoscaled $\text{MoVNb}(\text{Te})\text{O}$ catalysts for both propane oxidation (⁶) and amoxidation (⁷) reactions.

Since the understanding of the factors that determine the surface reactivity is necessary to design new and more effective catalytic processes; the aim of the present contribution is to analyze the effect of composition, coverage and Te doping in the surface composition and catalytic behavior of these novel nanoscaled $\text{MoVNb}(\text{Te})\text{O}$ catalysts, by the use of different spectroscopic techniques, such as FTIR, UV-Vis and Raman spectroscopy. By this manner, it is possible to identify the surface species (by Raman and UV-Vis spectroscopies), the acid sites in each catalyst (determined from the FTIR spectra of pyridine adsorption) and the nature of reaction intermediates (determined from the FTIR spectra of propene adsorption), and all this information can be correlated with the catalytic test during the oxidation of propane oxidation into acrylic acid.

Experimental

MoVNbTeO_x mixed oxides have been prepared starting from slurries obtained by mixing aqueous solutions of the metal components. The catalysts named as $\text{CMo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}(\text{Te}_{0.5})$ with a final Mo/V/Te/Nb atomic ratio of 0.5-0.6/0.4-0.3/0.05-1/0.05 was prepared from an aqueous slurry of the corresponding salts as reported elsewhere and calcined a part at 600°C for 2 h in N_2 . There were prepared in order to have a total Mo+V+Nb+Te coverage (C) on alumina of 4, 8 or 12 atoms per nm^2 of support.

Powder X-ray diffraction analysis was carried out using a X'Pert Pro PANalytical Siemens D500 diffractometer employing Cu K α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm) and a graphite monochromator. Specific surface areas were measured on a Micromeritics ASAP-2000 apparatus. Prior to the adsorption experiments, samples were outgassed at 140°C for 2 h. X-ray Photoelectron spectroscopy (XPS) experiments were carried out on a VG Escalab 200R spectrometer using Mg K α radiation (Mg K $\alpha = 1254.6$ eV) X-ray source, powered at 120W. Raman spectra were collected in a Renishaw System 1000 spectrometer equipped with green laser (Spectra Physics, $\lambda = 514$ nm, power 19 mW, 1 mW on sample) and a cooled CCD detector (-73°C). The spectral resolution was ca. 3 cm $^{-1}$ and spectrum acquisition consisted of 10 accumulations of 30 s. The spectra were obtained under dehydrated conditions (ca. 200°C) in a hot stage (Linkam TS-1500).

UV-Vis spectra were recorded on a Varian-Cary 300 Scan UV-visible spectrophotometer with an integrated sphere CA-30I. Catalysts in the form of powders were placed into a cell equipped with a quartz window. The Kubelka-Munk function (F(R)) was used to convert reflectance measurements into equivalent absorption spectra using the reflectance of SPECTRALON as a reference.

Surface properties of the materials prepared were studied by in situ FT-IR spectroscopy of pyridine adsorbed. Self-supporting pellets of around 15 mg cm $^{-2}$ were prepared and located in a classical glass cell connected to a vacuum-adsorption apparatus for in situ experiments. IR spectra were recorded at room temperature with a Bruker Vector 22 FT-IR spectrometer (resolution 4 cm $^{-1}$). All the samples were activated in situ at 30 °C for 3 h under vacuum before adsorption of pyridine. Pyridine (Sigma-Aldrich) was adsorbed at 30 °C and evacuated five times at 30 °C for 30 min. After each evacuation the FTIR spectra were registered. The IR spectra of the activated samples were subtracted from those recorded after the adsorption of pyridine. The reported spectra are the results of this subtraction.

Propene adsorption and co-adsorption with oxygen were performed with the Vertex 70 (Bruker) spectrometer (resolution 4 cm $^{-1}$). The pressed wafers of the materials (around 15 mg cm $^{-1}$) were placed in the vacuum cell and activated at 30°C for 3 h. The procedure was as follows: (i) propene adsorption at room temperature (RT) and heating at 50°C for 30 min (ii) evacuation at RT for 60 min (iii) propene adsorption at RT

followed by O₂ admission and heating at 50°C for 30 min (iv) evacuation at RT for 30 min.

Activity measurements were performed using a conventional micro-reactor with minimized void volume. The feed stream and effluents of the reactor were analyzed by an on-line gas-chromatograph equipped with flame ionization and thermal-conductivity detectors. The accuracy of the analytical determinations was checked for each test by verification that the carbon balance (based on the propane converted) was within the cumulative mean error of the determinations ($\pm 10\%$). The catalytic tests were made using 0.2 g of powder sample with particle dimensions in the 0.25-0.125 mm range. The axial temperature profile was monitored by a thermocouple sliding inside a quartz tube inserted into the catalytic bed. Tests were made using the following reaction feed composition (% volume): 20.4 % O₂, 12.5% propane and 15.9% steam in helium. The total flow rate was 40 ml/min, corresponding to 4800 h⁻¹ gas hourly-space velocity (GHSV). The quantity of catalyst and total flow were determined in order to avoid internal and external diffusion limitations. Yields and selectivities in products were determined on the basis of the moles of propane feed and products, considering the number of carbon atoms in each molecule.

Results and Discussion

Figure 1 shows the Raman spectra of all the catalysts obtained under dehydrated conditions. Just with a first view, it can be observed that there are some important differences in the shape of the spectra in Figure 1A and 1B, indicative the differences in the surface structure of the catalysts without (Figure 1A) and with (Figure 1B) tellurium, even when a small amount of Te has been added. The spectra of the samples without Te are characterized by a broad signal near 800 cm⁻¹, related with the presence of a rutile structure and another broad signal near 1000 cm⁻¹ characteristic of the stretching modes of Mo=O and/or V=O bonds, respectively (⁸). When both the total coverage as well as the molybdenum content is increased, the bands near 993 and 817 cm⁻¹ become sharper and more intense, and also appears a band near 285 cm⁻¹, the presence of this three bands indicate the presence of MoO₃ phase (6). Thus, the presence of MoO₃ oxide is not detected when Te is present, on the contrary, the presence of mixed oxides is favored in the presence of Te, thus, in Figure 1B can be observed a

broad signal from 800 to 870, characteristics of rutile mixed phases. The spectrum of $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ presents in addition, signals near 870 and 885 cm^{-1} ; that can be related with the presence of Te containing samples, the band near 870 can be assigned to the M1 phase (^{9,10}), whereas the signal near $880\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ can be assigned to the stretching mode of bridging Mo–O–M (M=Mo, V) bonds of highly distorted $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ on alumina (¹¹).

Figure 1 here

Figure 2 shows the Uv-vis DR spectra of the catalysts. A strong signal between 250 and 400 nm is detected in these samples, which is assigned to ligand-metal charge transfer (LMCT) transitions involving primarily the charge transfer from oxygen ligands to Mo^{6+} or V^{5+} metal cations, in addition to Nb^{5+} and Te^{4+} (^{12,13}). This band extends up to 600 nm when Te is added to the catalysts formulation (Figure 2B), suggesting the presence of reduced Mo cations (^{14,15,16}). The catalysts without Te with a high coverage (Figure 2Ac and f) show a broad absorption at $\sim 600\text{ nm}$ that is associated with V^{4+} cations (^{17,18,19}).

Figure 2 here

Lewis acid (LAS) and Brønsted acid centres (BAS) were detected in the FT-IR spectra after pyridine adsorption at $30\text{ }^\circ\text{C}$ and desorption at the same temperature. According to literature, the interaction of pyridine with Lewis acid sites leads to the appearance of bands at ca. 1450 and $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ (^{20,21,22,23}). The intensity of the first one is related to the number of LAS, whereas the position of the second band characterizes the strength of LAS. Adsorption of pyridine on Brønsted acid sites gives a band at $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ and two others in the $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ range. Moreover, the bands at 1445 and 1596 cm^{-1} , if appear, originate from pyridine hydrogen bonded to surface hydroxyls [21]. Figures 3 and 4 show the FTIR spectra obtained after pyridine adsorption at $30\text{ }^\circ\text{C}$ for catalysts with and without tellurium. The bands at 1615 , 1490 , and 1446 cm^{-1} have been assigned to the vibrational modes of Lewis site coordinated pyridine. The bands at 1640 , 1490 and 1538 cm^{-1} correspond to a pyridinium ion bonded to a Brønsted site. Thus the band around 1490 is associated to both Brønsted and Lewis acid sites. The band at 1575 cm^{-1} corresponds to physisorbed pyridine. Another band at 1595 cm^{-1} is assigned to

hydrogen-bounded pyridine (together with a shoulder at $\sim 1437\text{ cm}^{-1}$)⁽²⁴⁾. This band seems to be more pronounced for samples containing Te (Fig. 3B and 4B). The spectra of Tellurium containing catalysts exhibit noise characteristic for not fully evacuated water. It suggests that for these materials water is more strongly held and evacuation at room temperature, even 150 min, does not remove water totally. The significant difference in the spectra of catalysts with and without Tellurium one can find in the $1445 - 1450\text{ cm}^{-1}$ range. Pyridine adsorbed on Te-containing samples gives rise to the formation of two IR bands originating from chemisorption on two different Lewis acid sites, contrary to pyridine adsorbed on Te-free catalysts generating only one IR band in this range. This difference is especially well visible in Figure 3. The detected presence of two different LAS centres on the surface of Te-containing catalysts can be caused by the presence of mixed phases identified by Raman (Fig. 1) and UV-vis (Fig. 2) spectra.

Figures 3 and 4 here

Table 1 shows the relative acidity of the catalysts with and without Te, expressed as area under the peak at $\sim 1445\text{ cm}^{-1}$ normalized by surface unit in the spectra recorded after desorption at 30°C for 3h. It can be observed that the acidity of the surface of the catalysts change upon Te incorporation. In the case of samples without Tellurium, the major part of acid sites is Brønsted, and their number increases as the coverage is increased, since they are associated with the oxide phase ⁽¹⁶⁾. The number of LAS decreases with coverage since the alumina sites are titrated when the coverage is increased. In the case of catalysts containing Te, the maximum number of acid sites is detected for intermediate coverage (8 atoms/nm^2), although the presence of tellurium clearly decreases the number of acid sites. Thus, the changes in the structure of catalysts detected by both Raman and UV-vis spectroscopies is also reflected in the changes detected in the surface acidity of the samples. The addition of Te induces the formation of mixed phases containing Te, such as M1, identified by Raman spectroscopy (Figure 1), and also the presence of reduced Mo species identified by UVvis (Figure 2), this changes in the structure inhibit the formation of MoO_3 , since in the samples without Te this oxide has been identify by Raman spectroscopy (Figure 1), and the number of acid sites when Te is present decreases. The formation of MoO_3 is also possible under reaction conditions, even when such oxide is not present in the fresh catalysts, and it has

been demonstrated that the presence of Te in the catalyst formulation can inhibit the formation of such oxide under reaction conditions (²⁵).

Table 1 here

Figure 5 shows the FTIR spectra obtained during the propene and oxygen adsorption experiments. After propene adsorption, the characteristic bands of propene adsorbed appear at 1439, 1368 (asymmetric and symmetric CH₃ deformations) and 1095 cm⁻¹ (isopropoxide species) on MoVNb(Te) (²⁶). These bands are visible after evacuation, indicative that propene remains retained on the surface of the catalyst. The admission of oxygen to these samples results in additional bands near 1440 cm⁻¹, characteristic of carboxylate compounds, and at 1298 cm⁻¹, assigned to acrylate type compounds (^{27, 28}).

Figure 6 shows the subtracted FTIR spectra after propene adsorption and after admission of oxygen. Figures 6A and 6C correspond to the catalysts without Tellurium, whereas the Figures 6B and 6D to the Te-containing samples. It is important to stress that the shape of spectra is totally different indicating that a small amount of Te is able to change the structure of the surface of the catalysts as well as the adsorption properties, and, subsequently, the catalytic properties. The bands are more intense in the case of catalysts without Te, which are those that presented a higher amount of acid sites. Thus, it confirms that the intermediates are held on the surface of catalysts strongly in the absence of Te, and such feature could decrease the activity of the samples. The band at 1631-1636 cm⁻¹ due to C=C stretching (²⁹), together with other intense bands at 1452 and 1368 cm⁻¹, associated to the asymmetric and symmetric -CH₃ deformation are observed after propene adsorption at room temperature. When the oxygen is added, and specially in the case of the Te-containing samples, the intensity of the band at 1452 cm⁻¹ increases, together with an increase of intensity of the bands at 1456, 1465, 1368-1372 cm⁻¹. These bands can be assigned to a mixture of acetate ions and formate ions (^{30, 31}). The 1441 and 1368-1386 cm⁻¹ IR bands correspond to the asymmetric and symmetric CH₃ deformations, while the band at 1095 cm⁻¹ is due to isopropoxide species (³²). The bands at 1440 and 1321 cm⁻¹ can be related also to carboxylic-type compounds (³³). Thus, this results show the capability of the samples to adsorb propene, which is the main intermediate during the propane partial oxidation (³⁴). The presence of IR bands characteristic for different oxygenates indicates that the catalysts are able to transform

the adsorbed propene by inserting the oxygen atom into its molecule, in order to yield the desired acrylic acid; although it is not possible to make a definitive assignment of the intermediate adsorbed oxygenated compounds.

Figure 5 and Figure 6

The catalytic results during the propane oxidation into acrylic acid are shown in Table 2. It can be observed that the yield to acrylic acid is higher in the case of Te-containing samples, especially those with higher coverages. The catalysts without tellurium contain essentially fully oxidized molybdenum species and mixed phases with high oxidation states, although some oxygenates are detected in presence of propene and oxygen by FTIR (Figure 6A and 6C), the acrylic acid yields obtained are quite low, due to a low propane conversion and a high selectivity to acrolein and COx.

Table 2

Conclusions

The presence of different oxygenates molecules have been identified by FTIR spectroscopy on the catalysts surface under propene and oxygen atmosphere, indicative that these catalysts are able to transform the adsorbed propene by inserting the oxygen atom into its molecule, in order to yield the desired acrylic acid; although it is not possible to make a definitive assignment of the intermediate adsorbed oxygenated compounds.

The results of characterization (Raman and UV-vis spectroscopies) have shown how the addition of Te to the catalysts formulation induces the formation of mixed phases containing Te, such as M1, identified by Raman spectroscopy and also the presence of reduced Mo species identified by UV-vis, this changes in the structure inhibit the formation of MoO₃. In the absence of such oxidized compounds, the catalysts with Te present a lower surface acidity, as have been demonstrated with the pyridine adsorption experiments. The FTIR studies performed for the propene adsorption and oxygen admission indicated that the IR bands are more intense in the case of catalysts without Te, which are those that presented a higher amount of acid sites. It confirms that the intermediates are held on the surface of catalysts strongly in the absence of Te, and this behavior could decrease the activity of the samples.

Thus the combination of the application of different spectroscopies has led to the characterization of the surface species of catalysts used in this study and also has permitted to analyze the capability of the adsorption of the reaction intermediates. The strength of such adsorption can be related to catalytic behavior.

Acknowledgements

The Ministry of Science and Innovation (Spain) funded this study under project CTQ2008-04261/PPQ. R. López-Medina thanks AECID (Spain) and ICyTDF (México) for his PhD program fellowship and COST Action D36 for the financial support (STSM) during his stay at AMU (Poland). The authors express their thanks to Olaf Torno (Sasol Germany GmbH) for providing alumina support.

Table 1. BET surface area, compositions determined by ICP, and numer of LAS and BAS sites.

| Catalysts | Atomic ratio ICP | BE T area (m ² /g) | Num ber of LAS ¹ x10 ¹⁸ | Num ber of BAS ¹ x10 ¹⁸ | Catalysts | Atomic ratio ICP | BE T area (m ² /g) | Num ber of LAS ¹ x10 ¹⁸ | Num ber of BAS ¹ x10 ¹⁸ |
|--|--|-------------------------------|---|---|--|--|-------------------------------|---|---|
| 4Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} | Mo _{5.5} V _{4.0} Nb _{0.2} ₉ Te _{0.21} | 169 | 3.20 | 0.144 | 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ | Mo _{5.5} V _{4.0} Nb _{0.4} | 172 | 4.28 | 6.05 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} | Mo _{5.0} V _{4.5} Nb _{0.2} ₃ Te _{0.27} | 150 | 4.01 | 0.869 | 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ | Mo _{5.0} V _{4.5} Nb _{0.5} | 157 | 2.22 | 10.5 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} | Mo _{5.4} V _{4.2} Nb _{0.2} ₀ Te _{0.30} | 123 | 1.19 | 0.435 | 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ | Mo _{5.4} V _{4.2} Nb _{0.4} | 128 | 1.84 | 11.9 |
| 4Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} | Mo _{6.4} V _{3.0} Nb _{0.3} ₀ Te _{0.20} | 169 | 5.73 | 0.509 | 4Mo ₆ V ₃ Nb ₁ | Mo _{6.5} V _{3.1} Nb _{0.4} | 170 | 3.99 | 6.39 |
| 8Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} | Mo _{6.5} V _{3.0} Nb _{0.2} ₅ Te _{0.25} | 149 | 3.73 | 1.21 | 8Mo ₆ V ₃ Nb ₁ | Mo _{6.7} V _{3.0} Nb _{0.4} | 153 | 2.01 | 9.18 |
| 12Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} | Mo _{6.5} V _{3.0} Nb _{0.2} ₁ Te _{0.29} | 125 | 1.18 | 0.518 | 12Mo ₆ V ₃ Nb ₁ | Mo _{6.4} V _{3.2} Nb _{0.4} | 132 | 1.96 | 9.39 |

¹Number of LAS (Lewis Acid Sites) and BAS (Brønsted Acid Sites) calculated in the catalysts on the basis of FTIR bands observed after desorption of pyridine expressed as area under the peak at ~1445 cm⁻¹ and ~1538 cm⁻¹, normalized by surface unit in the spectra recorded after desorption at 30°C for 3h and extinction coefficient of pyridine

Table 2. Propane conversion, selectivity to main products, and yield to acrylic acid obtained during the propane partial oxidation, reaction conditions: total flow 40 ml/min feed gas (vol.%) C₃/O₂/H₂O/He = 12.5/20.4/15.9/51.2, 200 mg, GHSV= 4800 h⁻¹, T = 400°C.

| Catalysts | Conversion | Acrylic Acid | acrolein | propylene | CO _x | Yield to Acrylic Acid |
|--|------------|--------------|----------|-----------|-----------------|-----------------------|
| 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ | 11.6 | 30.4 | 16.2 | 23.7 | 19.5 | 3.5 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ | 47.8 | 35.2 | 28.4 | 5.3 | 31.1 | 16.9 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ | 31.8 | 22.8 | 11.8 | 9.3 | 54.2 | 7.3 |
| 4Mo ₆ V ₃ Nb ₁ | 3.14 | 30 | 25.4 | 30.9 | 5.7 | 1 |
| 8Mo ₆ V ₃ Nb ₁ | 10.5 | 48.6 | 17.7 | 22.3 | 3.8 | 5.1 |
| 12Mo ₆ V ₃ Nb ₁ | 36.7 | 14.5 | 17.7 | 5.6 | 60.5 | 5.3 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} | 27.5 | 37.0 | 20.4 | 30.7 | 11.3 | 10.1 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} | 33.0 | 42.5 | 20.2 | 20.7 | 17.5 | 14.0 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb _{0.5} Te _{0.5} | 51.0 | 44.7 | 9.5 | 12.4 | 31.5 | 22.7 |
| 4Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} | 29.2 | 33.0 | 16.8 | 40.4 | 13.0 | 9.6 |
| 8Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} | 32.0 | 44.3 | 17.9 | 25.8 | 11.6 | 14.2 |
| 12Mo ₆ V ₃ Nb _{0.5} Te _{0.5} | 55.7 | 47.0 | 21.6 | 16.9 | 13.0 | 26.2 |

References

- ¹ M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Top. Catal.* 2006:41:43
- ² M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Vicente, M.A. Bañares, *J. Catal.* 206 (2002) 339-348.
- ³ M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Chem. Commun.* (2002) 1292
- ⁴ E. Mikolajska, E. Rojas-Garcia, R. López-Medina, A. E. Lewandowska, J. L. G. Fierro, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A: General* 404 (2011) 93-102
- ⁵ M.O. Guerrero-Pérez, J.M. Rosas, R. López-Medina, M. A. Bañares, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Catal. Commun.* 12 (2011) 989-992
- ⁶ R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A: General* 375 (2010) 55
- ⁷ R. López-Medina, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today*, submitted.
- ⁸ M.A. Bañares, I.E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 359
- ⁹ B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 252 (2007) 271
- ¹⁰ P. Concepción, S. Hernandez, J.M. López Nieto, *Appl. Catal. A General* 391 (2011) 92
- ¹¹ P. Botella, E. García-González, J.M. López Nieto, J.M. González-Calbet, *Solid State Sci.* 7 (2005) 507.
- ¹² M.O. Guerrero-Pérez, M.C. Herrera, I. Malpartida, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, M.A. Bañares, *Catal. Today* 126 (2007) 177-280
- ¹³ J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, *Catal. Today* 96 (2004) 241-249
- ¹⁴ P. Botella, P. Concepción, J.M. López Nieto, Y. Moreno, *Catal. Today* 99 (2005) 51-57
- ¹⁵ P. Botella, E. García González, B. Solsona, E. Rodríguez Castellón, J.M. González Calbet, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 265 (2009) 43-53
- ¹⁶ R. López-Medina, H. Golinska, M. Ziolk, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Today* 158 (2010) 139-145
- ¹⁷ P. Botella, A. Dejoz, J.M. López Nieto, P. Concepción, M.I. Vázquez, *Appl. Catal. A* 298 (2006) 16-23
- ¹⁸ D. Hong, V. P. Vislovskiy, Y. Hwang, S. H. Jung, J.S. Chang, *Catal. Today* 131 (2008) 140
- ¹⁹ G. Catana, R. Ramachandra Rao, B. M. Weckhuysen, Pascal Van Der Voort, E. Vansant, R. A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8005
- ²⁰ E.P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371
- ²¹ B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today* 49 (1999) 253
- ²² S. Khabtou, T. Chevreau, J.C. Lavalley, *Microporous Mater.* 3 (1994) 133
- ²³ M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *Catal. Commun.* 6 (2005) 215
- ²⁴ G. Busca, *Catal. Today*, 41 (1998) 191-206
- ²⁵ R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Appl. Catal. A: General* 406 (2011) 34-42
- ²⁶ V. Ermini, E. Finocchio, S. Sechi, G. Busca, S. Rossini, *Appl. Catal. A* 190 (2000) 157
- ²⁷ P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto, *Appl. Catal. A* 278 (2004) 45
- ²⁸ J.M. López Nieto, B. Solsona, P. Concepción, F. Ivars, A. Dejoz, M.I. Vázquez, *Catal. Today* 157 (2010) 291
- ²⁹ V. Sanchez Escribano, G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8939

-
- ³⁰ V. Ermini, E. Finocchio, S. Sechi, G. Busca, S. Rossini, *Appl. Catal. A* 190 (2000) 157
- ³¹ Heracleous, E., Lemonidou, A.A., Lercher, J.A., *Appl. Catal.* 264 (2004) 73
- ³² Davydov, A.A., *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, John Wiley & Sons, (2003)
- ³³ B. Solsona, F. Ivars, P. Concepción, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 250 (2007) 128
- ³⁴ M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 45, (2006) 4537-4543

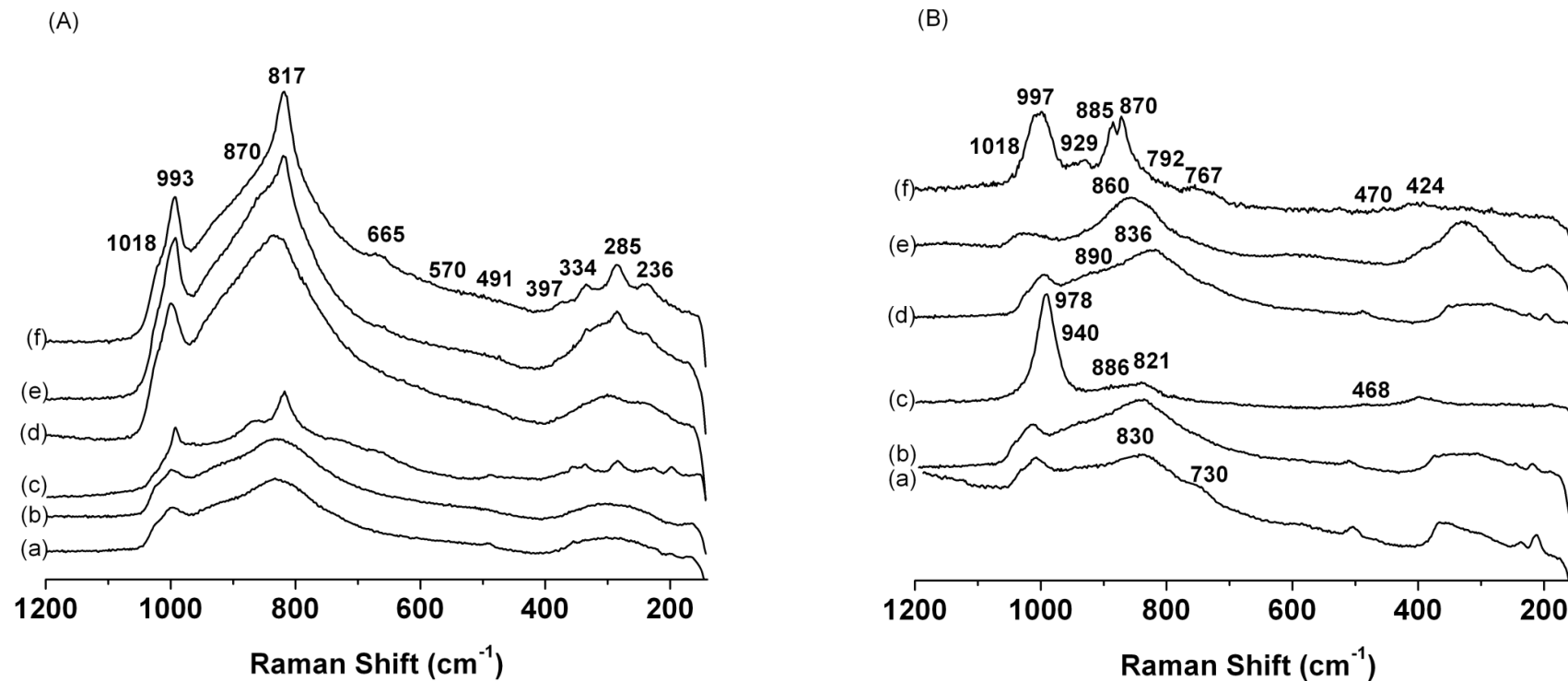


Figure 1. *In Situ* Dehydrated Raman spectra (200°C in 50ml/min of air flow) of A) Te-free catalysts; (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, (d) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, (e) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, (f) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, and B) Te-containing catalysts; (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (d) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (e) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (f) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

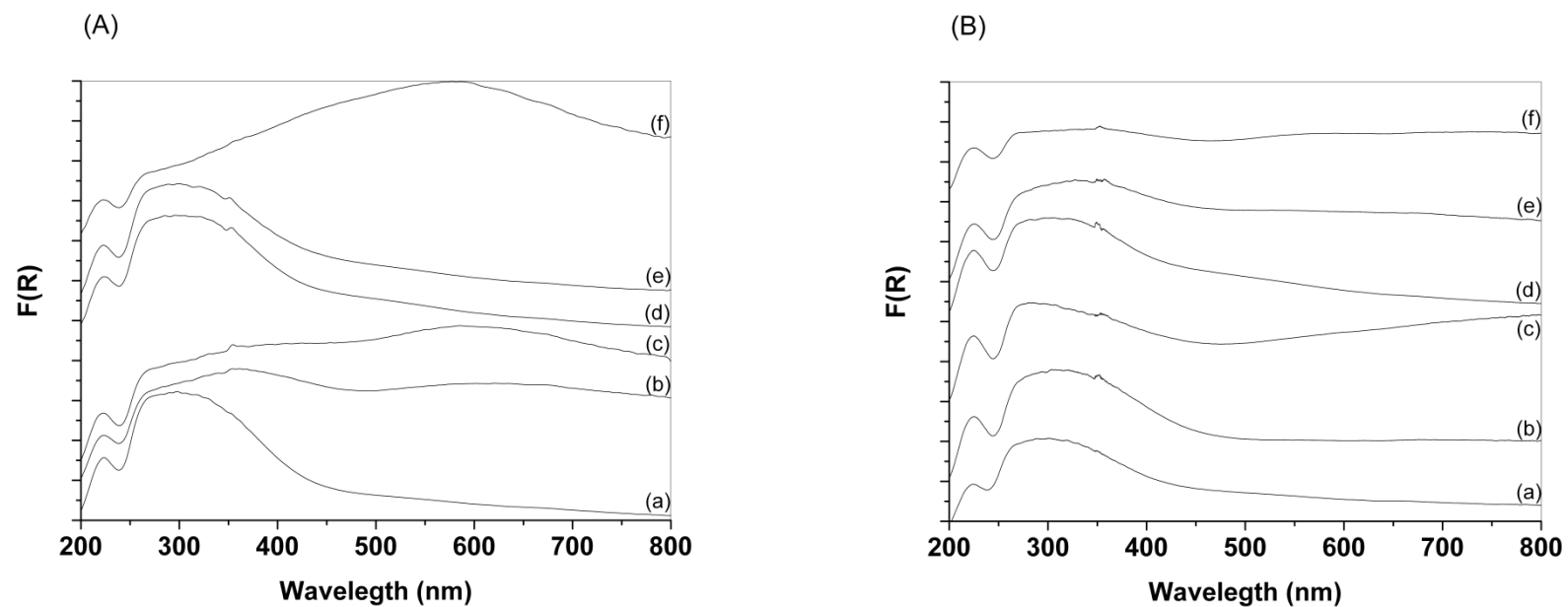


Figure 2. *UV-VIS DRS* spectrum of A) Te-free catalysts; (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, (d) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, (e) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, (f) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, and B) Te-containing catalysts; (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (d) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (e) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, (f) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$.

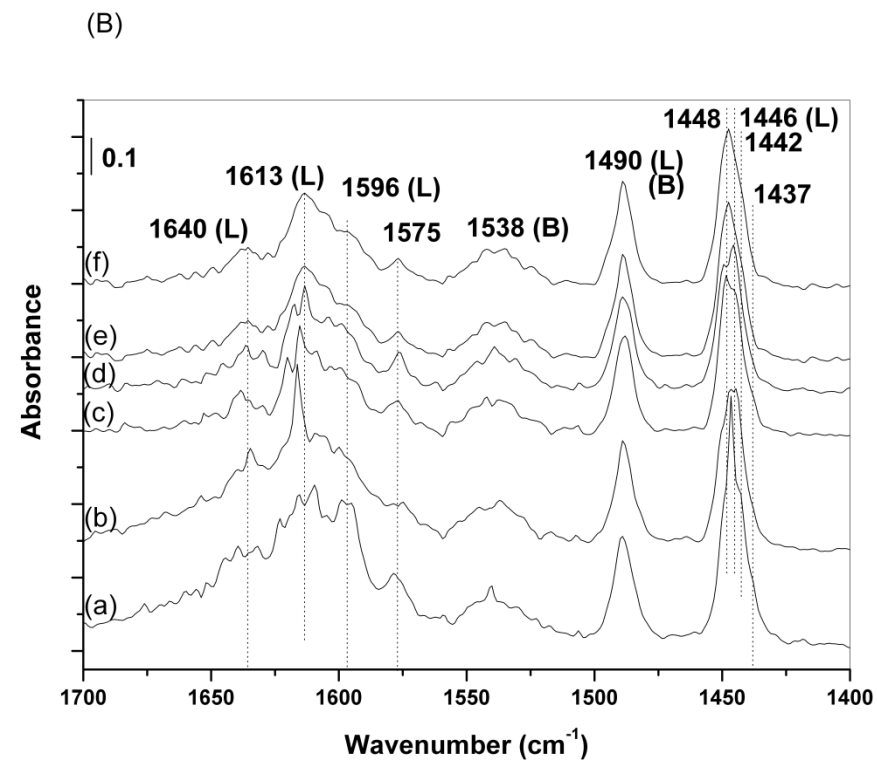
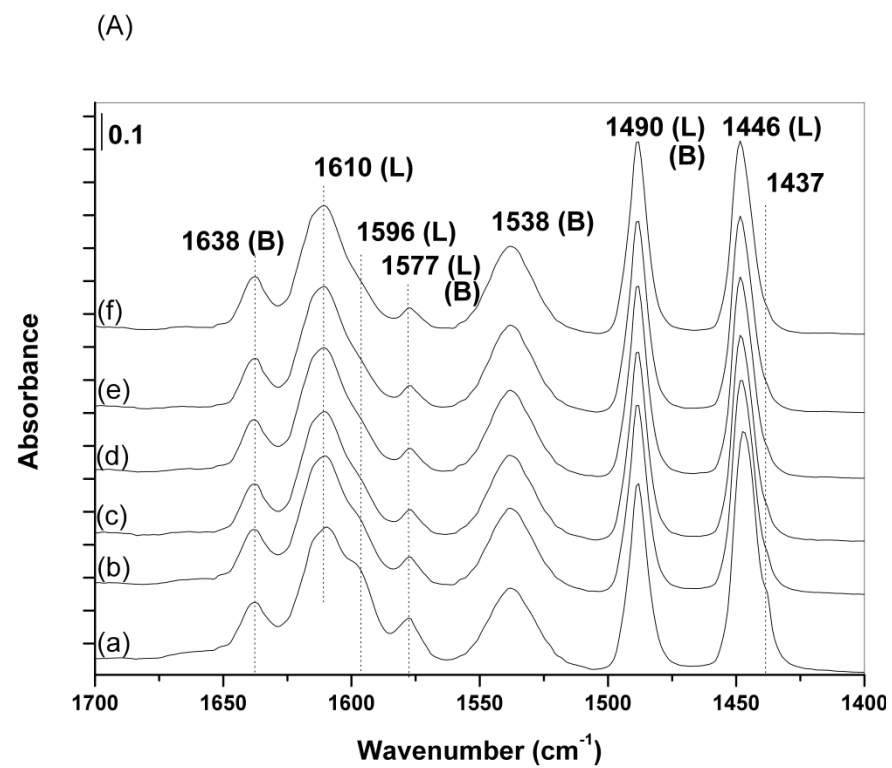


Figure 3. IR spectra after pyridine adsorption at 30 °C of A) Te-free catalyst ($8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$) and B) Te-containing catalyst ($8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$) ; (a) adsorption at 30°C, (b) desorption at 30°C, 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 150 min.

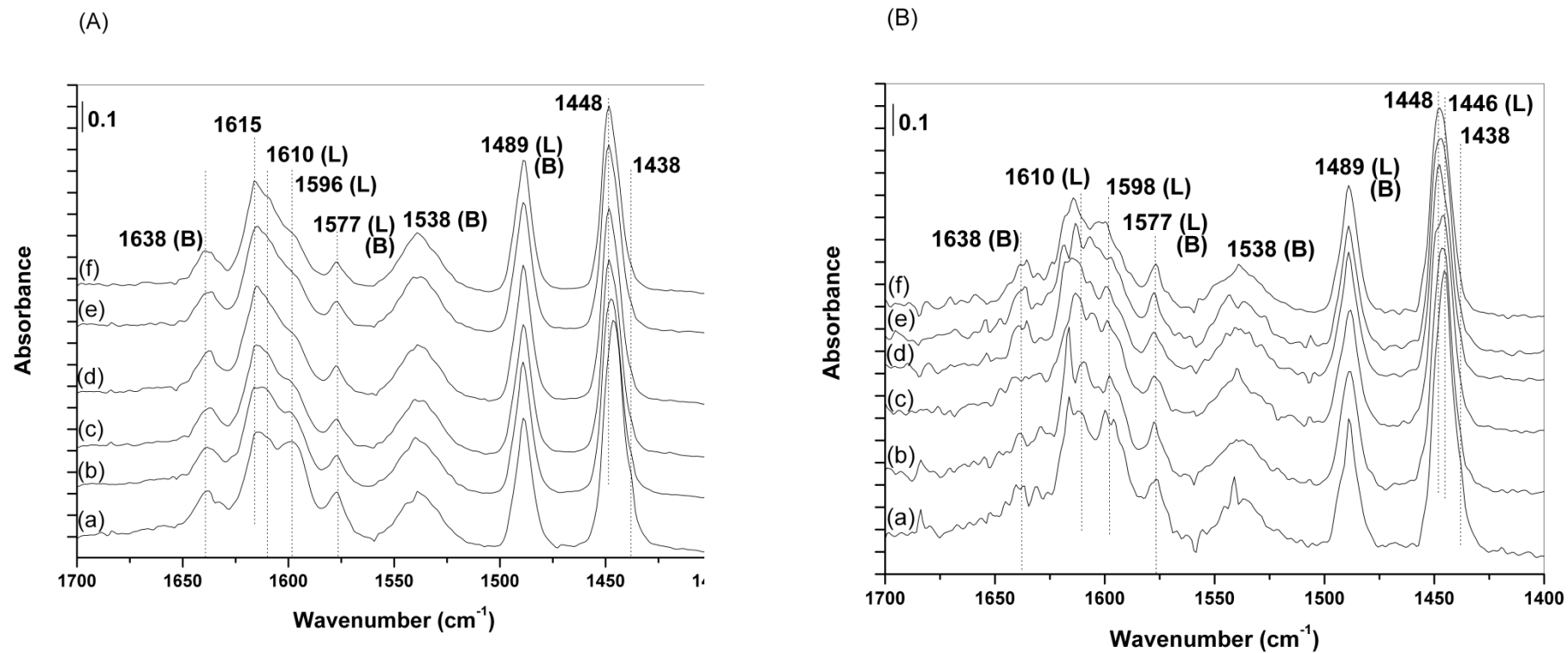


Figure 4. IR spectra after pyridine adsorption at 30°C of A) Te-free catalysts ($8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$) and B) Te-containing catalysts ($8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$) ; (a) adsorption at 30°C , (b) desorption at 30°C , 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 150 min.

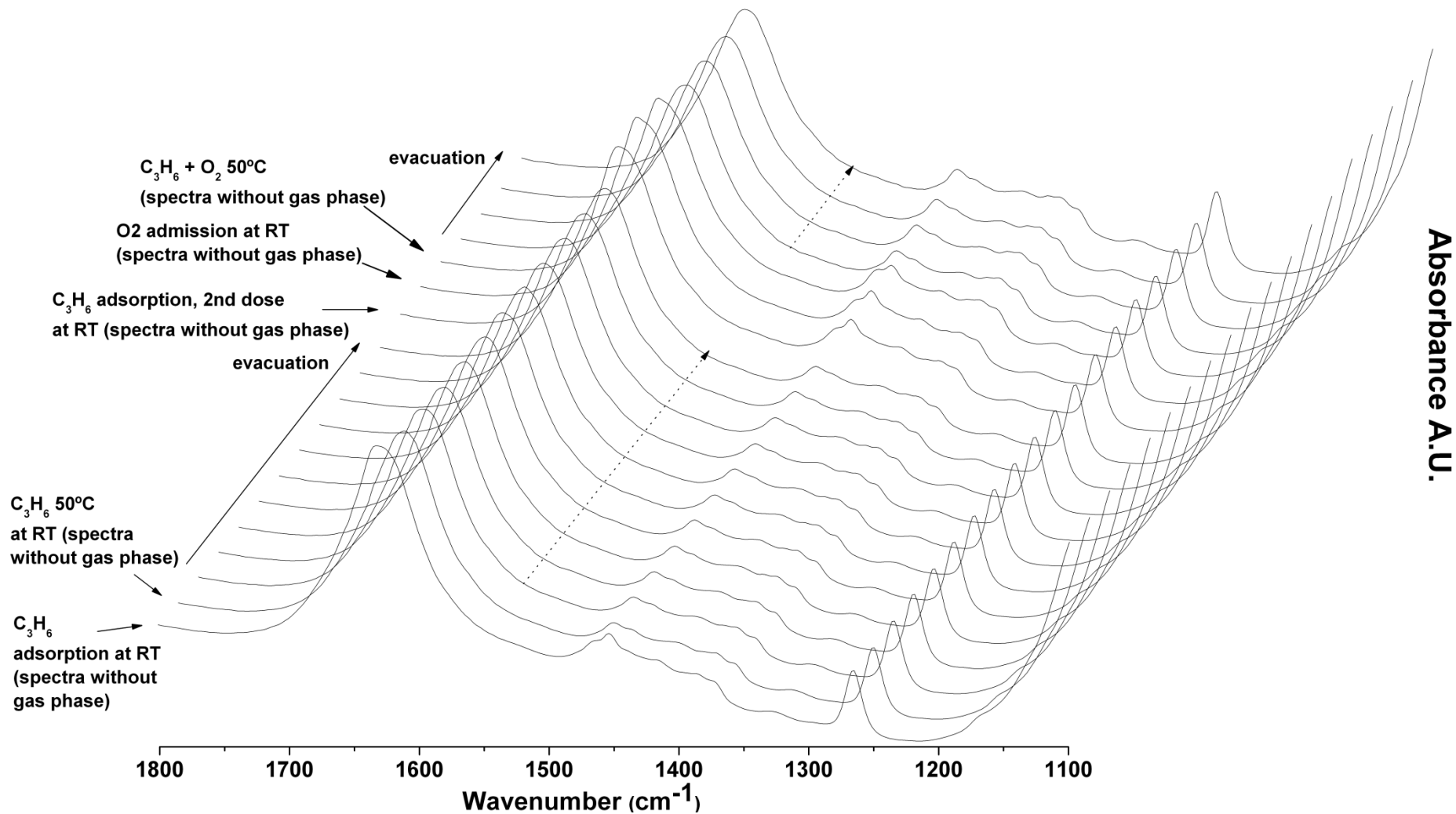


Figure 5. FTIR spectra of C₃H₆ and O₂ coadsorption and desorption at room temperature and 50°C, complete process.

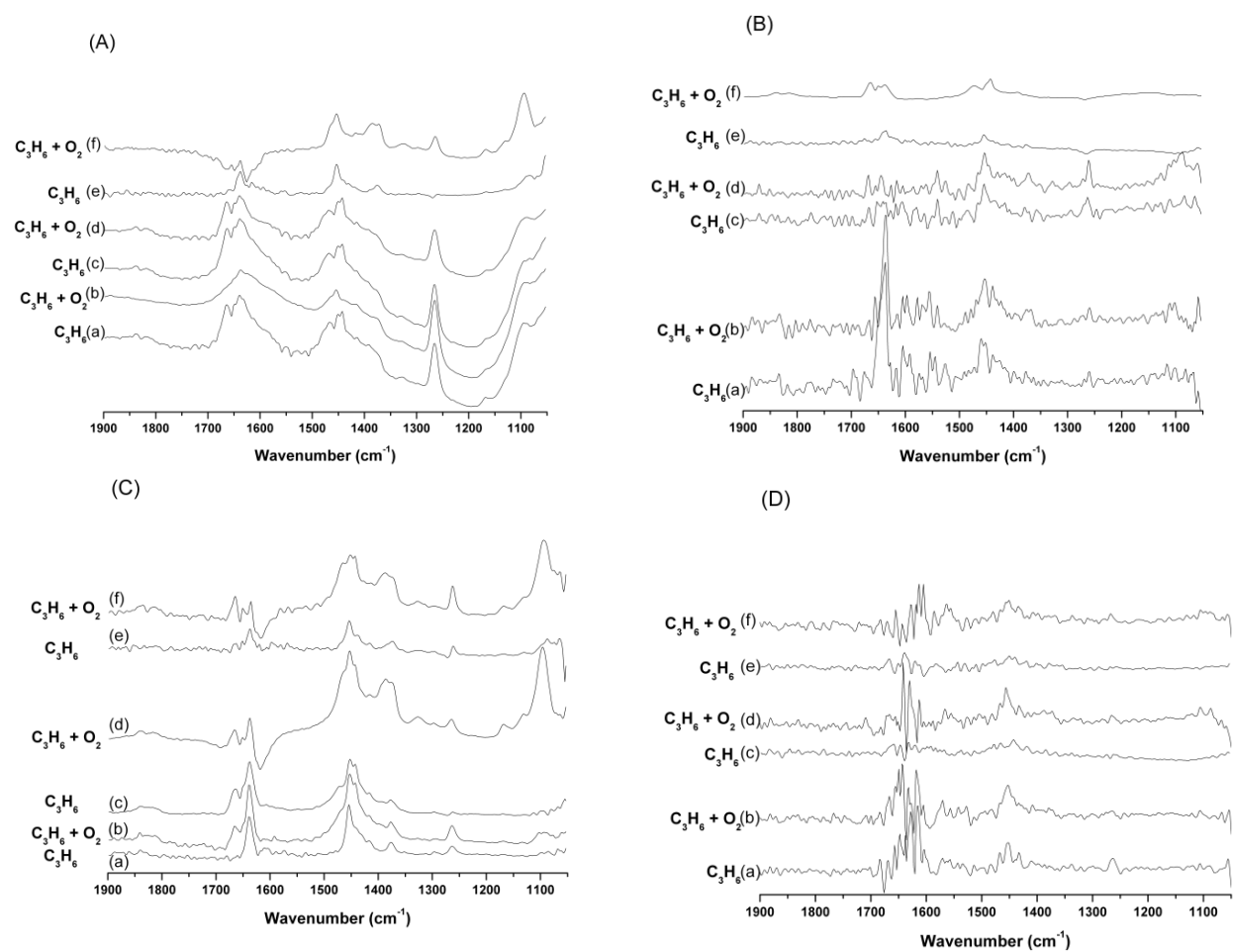


Figure 6. FTIR spectra after C_3H_6 adsorption and next O_2 admission in (A) a-b) $4Mo_6V_3Nb_1$, c-d) $8Mo_6V_3Nb_1$, e-f) $12 Mo_6V_3Nb_1$; (B) a-b) $4Mo_6V_3Nb_{0.5}Te_{0.5}$, c-d) $8Mo_6V_3Nb_{0.5}Te_{0.5}$, e-f) $12 Mo_6V_3Nb_{0.5}Te_{0.5}$; (C) a-b) $4Mo_5V_4Nb_1$, c-d) $8Mo_5V_4Nb_1$, e-f) $12 Mo_5V_4Nb_1$ and (D) a-b) $4Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}$, c-d) $8Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}$, e-f) $12 Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}$.

DISCUSIÓN INTEGRADORA

La estructura de los catalizadores Mo-V-Nb-O está fuertemente determinada por el recubrimiento y la atmósfera de calcinación. A bajos recubrimientos la superficie está compuesta por fases dispersas tipo VO_x y MoO_x , que interactúan con el soporte. Estos catalizadores no son selectivos en la oxidación de propano. El estudio de la reacción en condiciones operando mostró la formación del óxido de MoO_3 a temperaturas de reacción superiores a 375°C . En la reacción de oxidación de metanol estos catalizadores son selectivos hacia formaldehído y dimetileter, lo cual indica la presencia de sitios ácidos en la superficie de la alúmina.

A recubrimientos intermedios (8 átomos/nm^2) se observa la presencia de fases mixtas de los óxidos soportados. En el caso de los calcinados en atmósfera inerte, se detecta la presencia de centros de molibdeno reducidos tanto por XPS como por espectroscopia Raman, siendo estos catalizadores ($8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1\text{-inert}$ y $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1\text{-inert}$) los que mejor resultados dan en la transformación de propano hacia ácido acrílico, con selectividades cercanas al 40%. Se observa una disminución en la selectividad hacia dimetileter en la oxidación de metanol para los calcinados en inerte, indicativo de que los sitios ácidos de la alúmina han sido cubiertos; en su lugar, aumenta la selectividad hacia formaldehído, que evidencia la presencia de sitios redox. La acidez detectada en el caso de los calcinados en aire se debe a los sitios tipo óxido. Al igual que con los de bajo recubrimiento, los estudios operando mostraron la formación de MoO_3 durante reacción.

A recubrimientos elevados (12 átomos/nm^2) se forman agregados cristalinos, rutilo Mo-V-O, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Mo}_3\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$ y MoO_2 en el caso de los calcinados en atmósfera reductora. Estos agregados cristalinos no son selectivos en la reacción de oxidación parcial y se obtienen CO y CO_2 como productos mayoritarios. El estudio Raman-GC operando mostró que, al igual que en el caso de los de menores recubrimientos, estos catalizadores se disgregan en MoO_3 durante reacción de oxidación parcial. El estudio de la reacción de oxidación de metanol mostró diferencias importantes en la selectividad, puesto que los catalizadores en aire son selectivos a

formaldehído mientras que los tratados en atmósfera inerte lo son hacia formiato de metilo. Esto es debido a la naturaleza distinta de los agregados cristalinos; en cualquier caso, en cualquier caso estos sitios redox no son capaces de transformar el propano en ácido acrílico.

La adición de telurio en la formulación de los catalizadores es capaz de producir importantes cambios en la estructura de los catalizadores, lo cual se ve reflejado en la actividad catalítica de los mismos. La adición de telurio conduce a la presencia de fases mixtas tipo rutilo Mo-V-O y también fases con telurio, como M1, cuyos cristales, con tamaños menores a 10 nm (nanopartículas), según se ha determinado por HR-TEM y SAED. Por tanto ha sido posible la preparación de catalizadores con la fase M1 nanoescalada sobre la superficie de la Al₂O₃ soporte. Estos catalizadores presentan resultados prometedores tanto en la reacción de oxidación hacia ácido acrílico como en la reacción de amoxidación hacia acrilonitrilo. En la reacción de oxidación el rendimiento hacia ácido acrílico es superior al 25% con conversiones de propano del 50%, en el caso de la reacción de amoxidación, se obtuvieron rendimientos hacia acrilonitrilo del 50% con conversiones cercanas al 80%. Estos resultados son similares a los descritos con catalizadores máxicos en la bibliografía, con la ventaja de que la cantidad de fase tipo óxido utilizada en el caso de los catalizadores nanoestructurados es menor. Por tanto, con menor cantidad de fase activa, al estar en forma de nanopartículas dispersas sobre un soporte de área elevada, se obtienen resultados similares, siendo los catalizadores nanoestructurados más económicos y con mejores propiedades mecánicas y de transmisión de calor.

En el caso de los catalizadores con telurio, el mayor cambio en las estructuras se observa para los calcinados en inerte. En éstos se detectan, a recubrimientos elevados, las fases activas tipo M1 y rutilo Mo-V-O. Los catalizadores con alto recubrimiento que contienen telurio son selectivos hacia formaldehído y dimetileter cuando fueron estudiados en la reacción de oxidación de metanol, lo cual indica que poseen un equilibrio entre los sitios ácidos y redox que, a la vista de los buenos resultados obtenidos tanto en oxidación como en amoxidación, es fundamental para obtener ácido acrílico y acrilonitrilo. Los resultados sobre acidez superficial mostraron como la presencia de telurio se traduce en una disminución de los sitios ácidos, lo cual en la

práctica se traduce en una mayor selectividad hacia los productos de oxidación parcial, puesto que estos productos quedan fuertemente retenidos en los sitios ácidos y son totalmente oxidados a CO_x . Además, la presencia de oxigenados ha sido detectada mediante FTIR en presencia de propileno y O_2 , lo cual demuestra que ciertos catalizadores son capaces de insertar oxígeno en la molécula de propileno para así formar ácido acrílico.

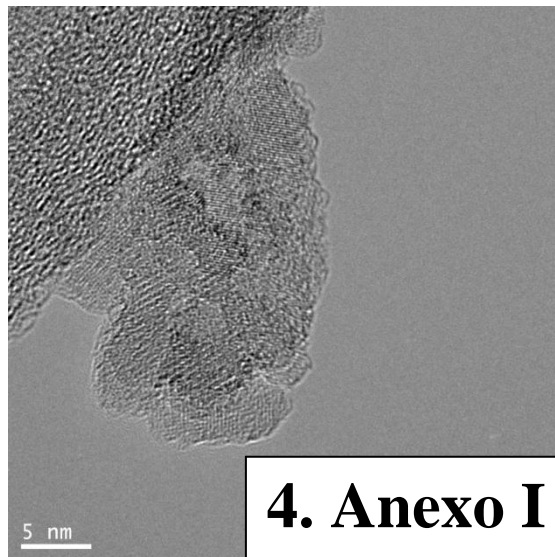
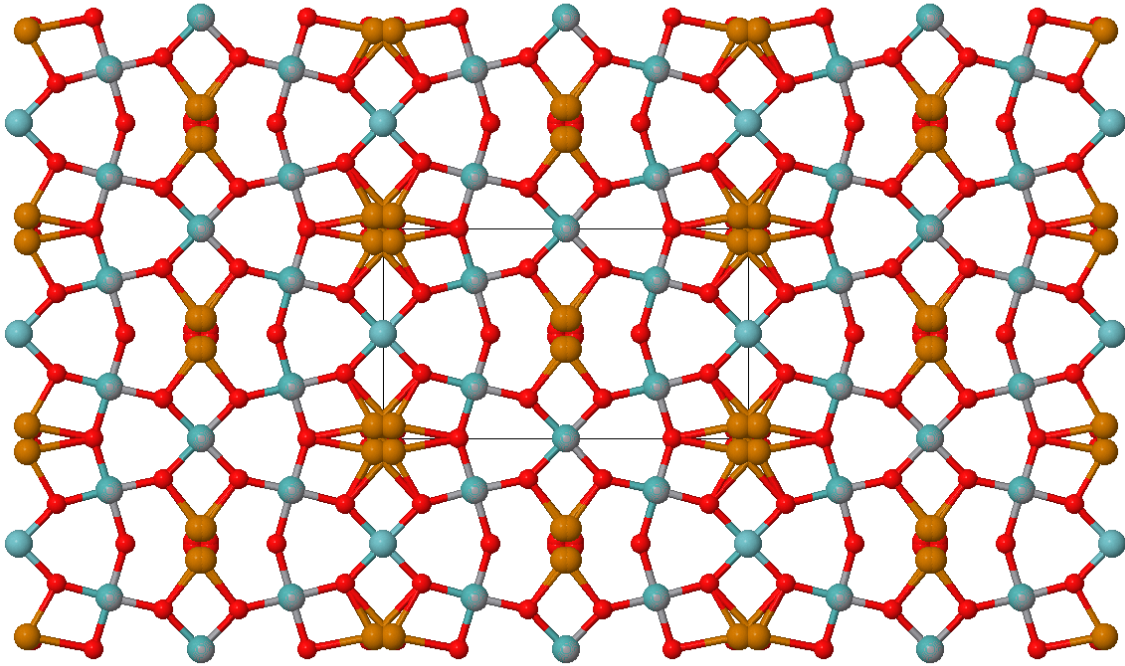
Los estudios *operando* para el catalizador que contiene telurio se realizaron durante la reacción de oxidación parcial. Se observó como en este caso no se forma el óxido inactivo MoO_3 , además, y a diferencia de los catalizadores sin telurio, no se detecta la presencia de depósitos carbonosos en condiciones de reacción. En los estudios *operando* se detecta la formación de fase mixta Mo-V-O tipo rutilo durante reacción, además, los patrones de DRX obtenidos en muestras usadas a distintos tiempos de reacción indican la formación de agregados tipo bronce, similares a los descritos por López-Nieto para catalizadores máficos. Esto indica que la presencia de telurio evita la disgregación de las fases en óxidos segregados y en su lugar se forman fases mixtas (rutilo, bronce, M1) lo cual le confiere un carácter dinámico a la superficie del catalizador puesto que las especies reducidas de molibdeno y vanadio son capaces de oxidarse. Es importante el carácter dinámico de las especies superficiales puesto que en condiciones de reacción estas fases deben de oxidar a los reactivos quedándose reducidas, para posteriormente ser oxidadas por el O_2 de la alimentación. Además, los catalizadores son estables durante al menos durante 48 horas.

CONCLUSIONES

La presencia de telurio en cantidades pequeñas en la composición del catalizador es capaz de producir cambios en la superficie de los mismos. El telurio induce la presencia de fases mixtas tipo M1 y rutilo, evitando la disgregación de las fases mixtas en óxidos sencillos, por tanto evitando la formación de MoO_3 .

Las fases óxido están altamente dispersas a recubrimientos bajos, obteniéndose catalizadores con estructuras similares a las de los catalizadores soportados, con estructuras aisladas tipo MoO_x y VO_x , los cuales no son selectivos en la formación de ácido acrílico ni de acrilonitrilo. A recubrimientos más elevados es posible la obtención de nanopartículas de óxidos mixtos en la superficie del soporte, obteniéndose catalizadores másicos-soportados nanoestructurados (bulk-supported nanosized).

Se ha conseguido la síntesis de nanopartículas tipo M1 y rutilo, (agregados menores a 10 nm) en la superficie de un soporte de alúmina. Estas nanopartículas, al estar estabilizadas en el soporte, son accesibles a los reactivos, de esta manera es posible preparar un catalizador nanoestructurado que requiere menor cantidad de fase activa tipo óxido, es por tanto, más económico, además el uso del soporte le confiere mejores propiedades mecánicas y de transferencia de calor.



4. Anexo I
Caracterización adicional.

4.- Anexo I Caracterización adicional de los catalizadores.

Se incluyen los datos de caracterización que no han sido incluidos en los artículos que aparecen en el capítulo 3.

RESULTADOS DE LA CATACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Óxidos Mixtos Mo-V-Nb-O calcinados en aire.

Tabla 2. Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Nb-O calcinados en aire.

a) Composición nominal de síntesis.

b) Análisis químico por espectroscopia de emisión atómica (AES-ICP) de los materiales activados a 600 °C en flujo de aire.

| Catalizador ^a | Carga Mo+V+Nb (átomos/nm ²) | Relación ^b Atómica ICP | Relación Atómica XPS | Área superficial BET (m ² /g) |
|--|---|--|--|---|
| 4Mo ₈ V ₁ Nb ₁ | 4 | Mo _{8.7} V _{0.9} Nb _{0.4} | Mo _{8.7} V _{0.8} Nb _{0.5} | 165 |
| 8Mo ₈ V ₁ Nb ₁ | 8 | Mo _{7.7} V _{1.9} Nb _{0.4} | Mo _{7.3} V _{1.9} Nb _{0.8} | 130 |
| 12Mo ₈ V ₁ Nb ₁ | 12 | Mo _{8.5} V _{1.0} Nb _{0.4} | Mo _{8.2} V _{1.2} Nb _{0.6} | 63 |
| 4Mo ₇ V ₂ Nb ₁ | 4 | Mo _{7.6} V _{1.8} Nb _{0.6} | Mo _{7.5} V _{1.9} Nb _{0.6} | 165 |
| 8Mo ₇ V ₂ Nb ₁ | 8 | Mo _{7.1} V _{2.4} Nb _{0.5} | Mo _{7.0} V _{2.6} Nb _{0.4} | 110 |
| 12Mo ₇ V ₂ Nb ₁ | 12 | Mo _{7.3} V _{2.2} Nb _{0.5} | Mo _{7.2} V _{2.2} Nb _{0.6} | 64 |
| 4Mo ₆ V ₃ Nb ₁ | 4 | Mo _{6.8} V _{2.7} Nb _{0.5} | Mo _{6.4} V _{3.0} Nb _{0.6} | 174 |
| 8Mo ₆ V ₃ Nb ₁ | 8 | Mo _{6.9} V _{2.7} Nb _{0.4} | Mo _{6.6} V _{3.0} Nb _{0.4} | 154 |
| 12Mo ₆ V ₃ Nb ₁ | 12 | Mo _{6.8} V _{2.8} Nb _{0.4} | Mo _{6.5} V _{2.9} Nb _{0.6} | 46 |
| 4Mo ₅ V ₄ Nb ₁ | 4 | Mo _{5.7} V _{3.8} Nb _{0.5} | Mo _{5.6} V _{3.8} Nb _{0.5} | 165 |
| 8Mo ₅ V ₄ Nb ₁ | 8 | Mo _{5.2} V _{4.2} Nb _{0.6} | Mo _{5.2} V _{4.2} Nb _{0.6} | 110 |
| 12Mo ₅ V ₄ Nb ₁ | 12 | Mo _{5.8} V _{3.7} Nb _{0.5} | Mo _{5.8} V _{3.7} Nb _{0.5} | 54 |

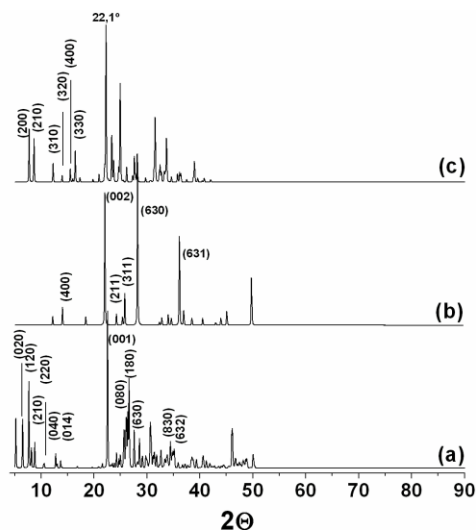


Figura 15. Patrones de Difracción de Rayos X de (a) $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ (M1), (b) $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_{3.33}$ (M2) y (c) Mo_5O_{14}

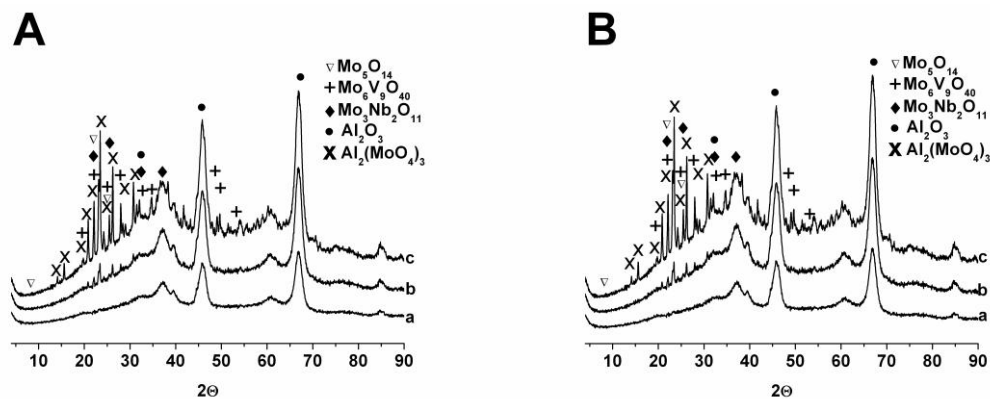


Figura 16. Patrón de difracción de rayos X de catalizadores calcinados en aire A) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -aire, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -aire y (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -aire; B) (a) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -aire, (b) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -aire y (c) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -aire.

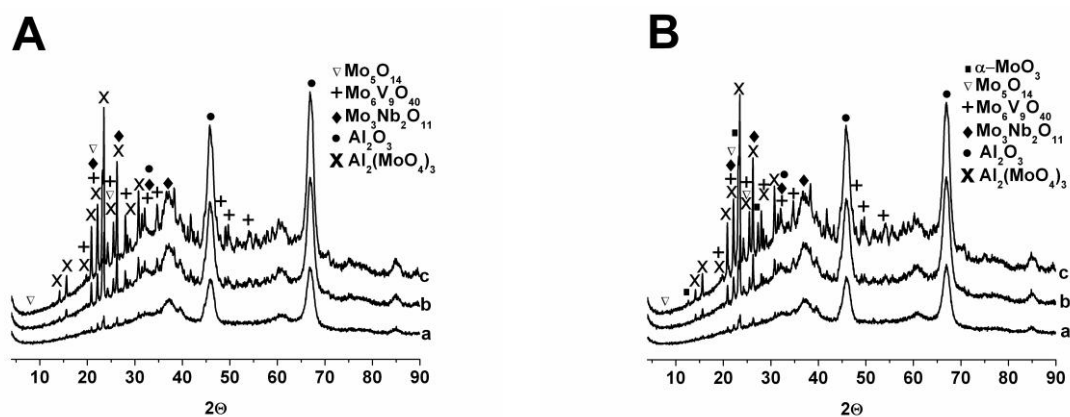


Figura 17. Patrón de difracción de rayos X de catalizadores calcinados en aire A) (a) $4\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$ -aire, (b) $8\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$ -aire y (c) $12\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$ -aire; B) (a) $4\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -aire, (b) $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -aire y (c) $12\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -aire.

4.-Anexo I: Datos de caracterización adicionales

| Catalizador | V(2p _{3/2}) | Estado de Oxidación | Mo(3d _{5/2}) | Estado de Oxidación | Nb ⁵⁺ (3d _{5/2}) |
|--|-----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| 4Mo₈V₁Nb₁ | 517.5 (100%) | 5+ | 233.0 (100 %) | 6+ | 207.1 |
| 8Mo₈V₁Nb₁ | 517.5 (100%) | 5+ | 233.0 (92.2 %) | 6+ | 207.1 |
| | | | 231.7 (7.8 %) | 5+ | |
| 12Mo₈V₁Nb₁ | 517.0 (100%) | 5+ | 232.8 (100 %) | 6+ | 206.9 |
| 4Mo₇V₂Nb₁ | 517.3 (86.4 %) | 5+ | 232.7 (100 %) | 6+ | 206.9 |
| | 516.1 (15.6 %) | 4+ | | | |
| 8Mo₇V₂Nb₁ | 517.5 (58 %) | 5+ | 233.0 (90.3 %) | 6+ | 207.1 |
| | 516.5 (42.0 %) | 4+ | 231.8 (9.7 %) | 5+ | |
| 12Mo₇V₂Nb₁ | 517.5 (88 %) | 5+ | 233.1 (100 %) | 6+ | 207.1 |
| | 516.3 (12.0 %) | 4+ | | | |
| 4Mo₆V₃Nb₁ | 517.5 (100%) | 5+ | 232.9 (90 %) | 6+ | 207.1 |
| | | | 231.8 (10 %) | 5+ | |
| 8Mo₆V₃Nb₁ | 517.2 (100%) | 4+ | 232.7 (79.9 %) | 6+ | 206.9 |
| | | | 231.6 (20.1 %) | 5+ | |
| 12Mo₆V₃Nb₁ | 517.3 (62 %) | 5+ | 232.9 (92.3 %) | 6+ | 207.0 |
| | 516.2 (38 %) | 4+ | 231.5 (7.7 %) | 5+ | |
| 4Mo₅V₄Nb₁ | 517.4 (89.2 %) | 5+ | 232.8 (85.1 %) | 6+ | 207.1 |
| | 516.1 (10.8 %) | 4+ | 231.7 (14.9 %) | 5+ | |
| 8Mo₅V₄Nb₁ | 517.6 (94.1 %) | 5+ | 232.9 (89.7 %) | 6+ | 207.1 |
| | 516.3 (5.9 %) | 4+ | 231.7 (10.3 %) | 5+ | |
| 12Mo₅V₄Nb₁ | 517.5 (100 %) | 5+ | 232.9 (90 %) | 6+ | 207.3 |
| | | | 231.8 (10 %) | 5+ | |

Tabla 3. Resultados de los análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X. Los valores entre paréntesis indican el porcentaje de cada uno.

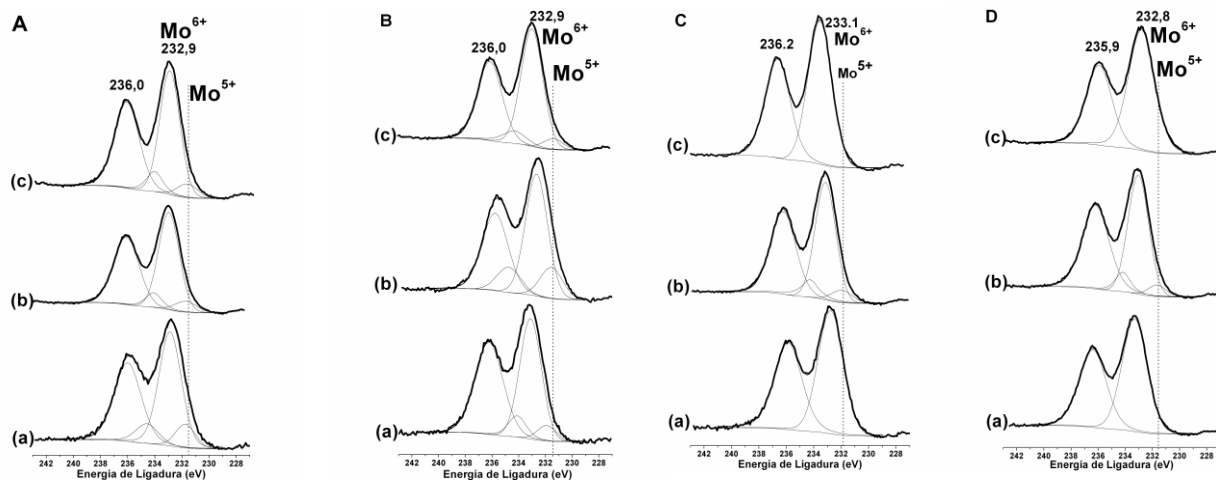


Figura 18. Resultados de los análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, deconvolución de la señal registrada para la región 3d del Mo de los catalizadores calcinados en aire; A) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, B) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, C) $\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$, D) $\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$; (a) 4 átomos/ nm^2 , (b) 8 átomos/ nm^2 y (c) 12 átomos/ nm^2 .

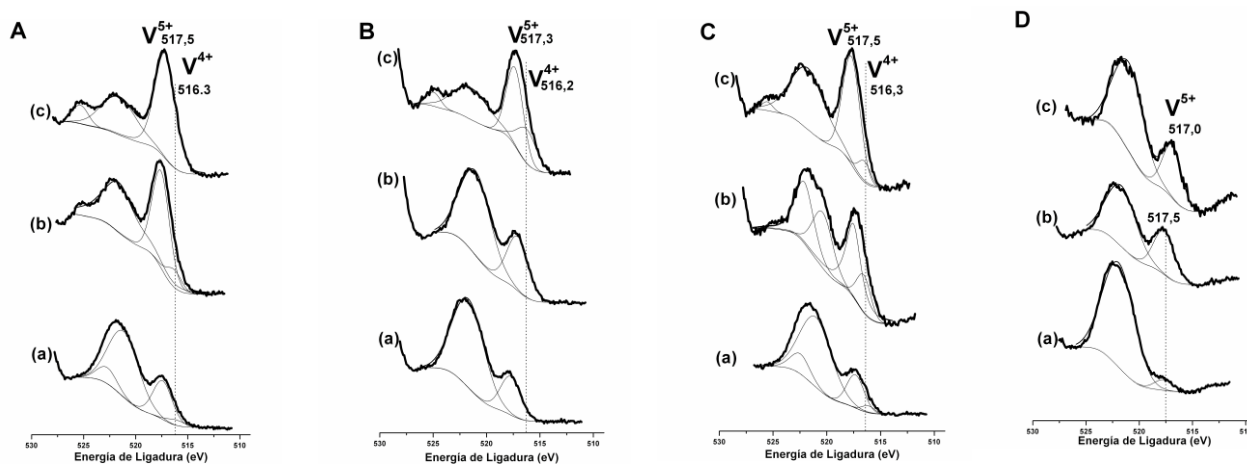


Figura 19. Resultados de los análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, deconvolución de la señal registrada para la región 2p del V de los catalizadores calcinados en aire; A) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, B) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, C) $\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$, D) $\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$; (a) 4 átomos/ nm^2 , (b) 8 átomos/ nm^2 y (c) 12 átomos/ nm^2 .

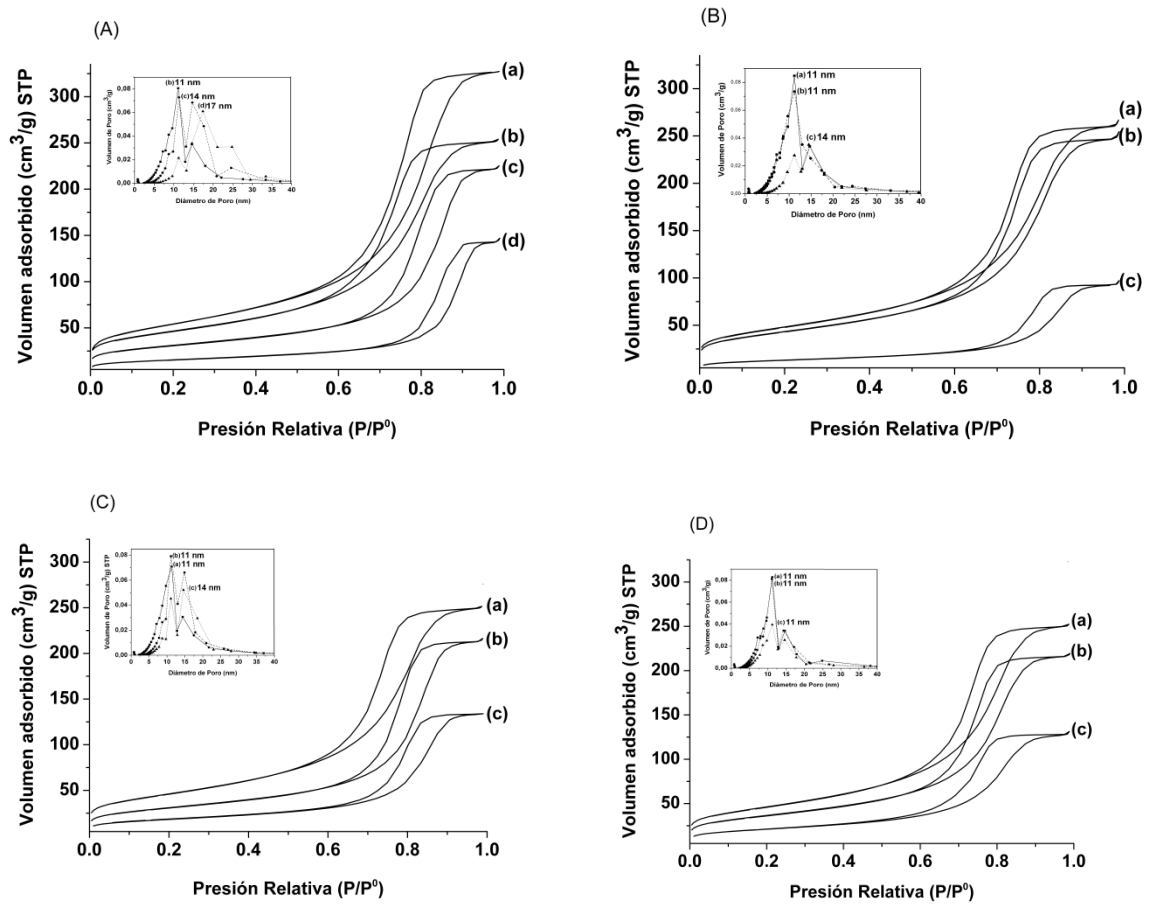


Figura 20. Isothermas y distribución de tamaño de poros de catalizadores calcinados en aire A) (a) γ - Al_2O_3 , (b) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -aire, (c) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -aire y (d) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -aire; B) (a) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -aire, (b) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -aire y (c) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -aire, C) (a) $4\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$ -aire, (b) $8\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$ -aire y (c) $12\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$ -aire; D) (a) $4\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -aire, (b) $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -aire y (c) $12\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -aire

Óxidos Mixtos Mo-V-Nb-O calcinados en nitrógeno.

Tabla 4. Características generales de los catalizadores óxidos de Mo-V-Nb-O calcinados en nitrógeno.

a) Composición nominal de síntesis.

b) Análisis químico por espectroscopia de emisión atómica (AES-ICP) de los materiales activados a 600 °C en flujo de nitrógeno.

| Catalizador | Carga Mo+V+Nb (átomos/nm²) | Relación Atómica ICP | Relación Atómica XPS | Area superficial BET (m²/g) |
|--|--|--|--|---|
| 4Mo₈V₁Nb₁ | 4 | Mo _{8,5} V _{1,1} Nb _{0,4} | Mo _{8,3} V _{1,3} Nb _{0,4} | 173 |
| 8Mo₈V₁Nb₁ | 8 | Mo _{7,5} V _{2,1} Nb _{0,4} | Mo _{7,4} V _{2,1} Nb _{0,5} | 152 |
| 12Mo₈V₁Nb₁ | 12 | Mo _{8,4} V _{1,1} Nb _{0,5} | Mo _{8,2} V _{1,2} Nb _{0,6} | 140 |
| 4Mo₇V₂Nb₁ | 4 | Mo _{7,3} V _{2,2} Nb _{0,5} | Mo _{7,4} V _{2,0} Nb _{0,6} | 170 |
| 8Mo₇V₂Nb₁ | 8 | Mo _{7,0} V _{2,6} Nb _{0,4} | Mo _{7,1} V _{2,4} Nb _{0,5} | 153 |
| 12Mo₇V₂Nb₁ | 12 | Mo _{7,0} V _{2,6} Nb _{0,4} | Mo _{7,1} V _{2,4} Nb _{0,5} | 148 |
| 4Mo₆V₃Nb₁ | 4 | Mo _{6,5} V _{3,1} Nb _{0,4} | Mo _{6,2} V _{3,4} Nb _{0,4} | 170 |
| 8Mo₆V₃Nb₁ | 8 | Mo _{6,7} V _{3,0} Nb _{0,4} | Mo _{6,8} V _{2,8} Nb _{0,4} | 153 |
| 12Mo₆V₃Nb₁ | 12 | Mo _{6,4} V _{3,2} Nb _{0,4} | Mo _{6,7} V _{2,9} Nb _{0,4} | 132 |
| 4Mo₅V₄Nb₁ | 4 | Mo _{5,5} V _{4,0} Nb _{0,4} | Mo _{6,0} V _{3,5} Nb _{0,5} | 172 |
| 8Mo₅V₄Nb₁ | 8 | Mo _{5,0} V _{4,5} Nb _{0,5} | Mo _{5,6} V _{4,0} Nb _{0,4} | 157 |
| 12Mo₅V₄Nb₁ | 12 | Mo _{5,4} V _{4,2} Nb _{0,4} | Mo _{6,0} V _{3,6} Nb _{0,4} | 128 |

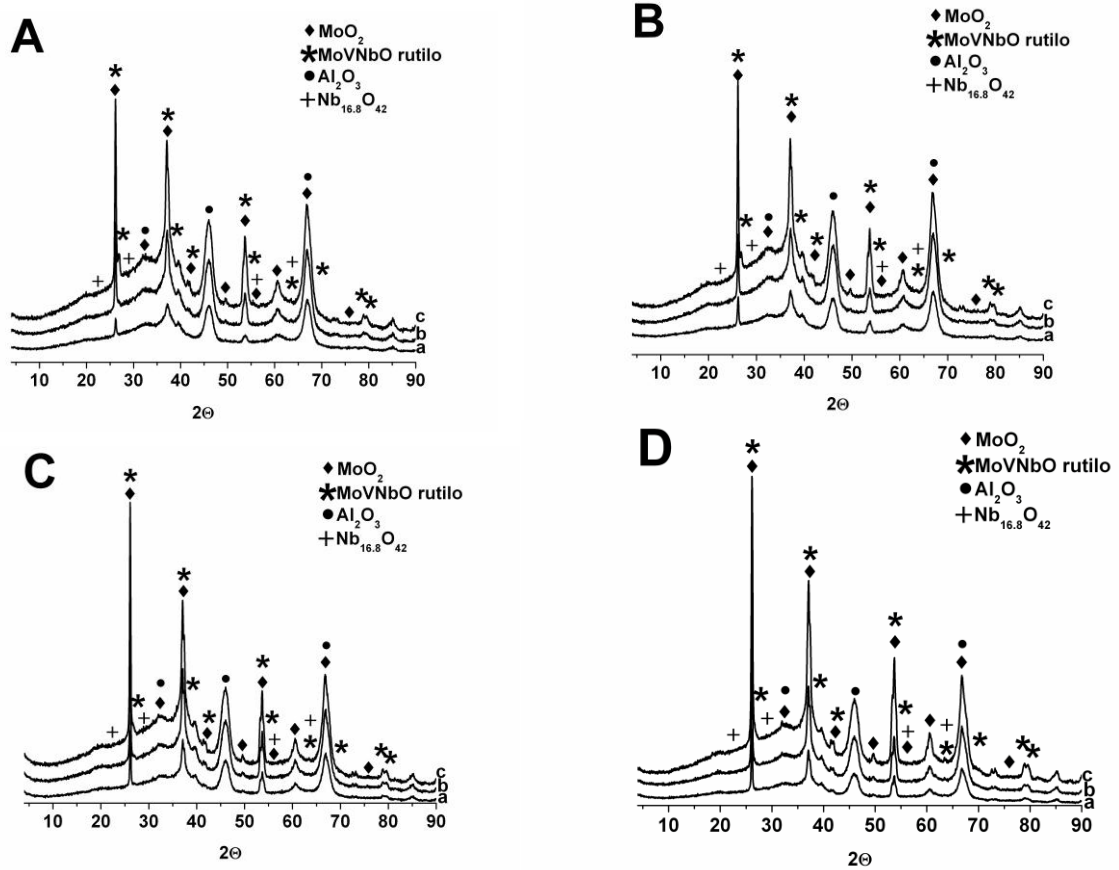


Figura 21. Patrón de difracción de rayos X de catalizadores calcinados en nitrógeno A) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$ -inerte; B) (a) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$ -inerte, C) (a) $4\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$ -inerte y D) (a) $4\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$ -inerte.

4.-Anexo I: Datos de caracterización adicionales

| Catalizador | V(2p _{3/2}) | Estado de Oxidación | Mo(3d _{5/2}) | Estado de Oxidación | Nb ⁵⁺ (3d _{5/2}) |
|--|----------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| 4Mo₈V₁Nb₁ | 517.3 (100 %) | 5+ | 233.3 (52.6 %) | 6+ | 206.8 |
| | | | 231.5 (23.2 %) | 5+ | |
| | | | 229.3 (24.0 %) | 4+ | |
| 8Mo₈V₁Nb₁ | 516.7 (100 %) | 5+ | 233.4 (52.4 %) | 6+ | 206.9 |
| | | | 231.4 (32.0 %) | 5+ | |
| | | | 229.5 (15.6 %) | 4+ | |
| 12Mo₈V₁Nb₁ | 516.9 (100 %) | 5+ | 233.2 (51.9 %) | 6+ | 207.1 |
| | | | 231.4 (28.9 %) | 5+ | |
| | | | 229.7 (19.2 %) | 4+ | |
| 4Mo₇V₂Nb₁ | 516.4 (100 %) | 5+ | 232.6 (72.9 %) | 6+ | 206.6 |
| | | | 231.3 (27.1 %) | 5+ | |
| | | | | | |
| 8Mo₇V₂Nb₁ | 516.9 (100 %) | 5+ | 233.3 (58.0 %) | 6+ | 206.9 |
| | | | 231.5 (24.8 %) | 5+ | |
| | | | 229.5 (17.2 %) | 4+ | |
| 12Mo₇V₂Nb₁ | 517.5 (100 %) | 5+ | 233.3 (56.0 %) | 6+ | 207.4 |
| | | | 231.3 (25.9 %) | 5+ | |
| | | | 229.5 (18.1 %) | 4+ | |
| 4Mo₆V₃Nb₁ | 516.9 (100 %) | 5+ | 232.8 (100 %) | 6+ | 207.0 |
| | | | | | |
| | | | | | |
| 8Mo₆V₃Nb₁ | 516.8 (100 %) | 5+ | 233.3 (63.1 %) | 6+ | 206.8 |
| | | | 231.2 (27.6 %) | 5+ | |
| | | | 229.6 (9.3 %) | 4+ | |
| 12Mo₆V₃Nb₁ | 516.1 (100 %) | 5+ | 233.3 (43.2 %) | 6+ | 206.7 |
| | | | 231.1 (30.8 %) | 5+ | |
| | | | 229.2 (26.0 %) | 4+ | |
| 4Mo₅V₄Nb₁ | 517.1 (100 %) | 5+ | 233.1 (66.2 %) | 6+ | 207.3 |
| | | | 232.0 (33.8 %) | 5+ | |
| | | | | | |
| 8Mo₅V₄Nb₁ | 516.8 (59.8 %) 515.4 (40.2 %) | 5+ 4+ | 233.2 (40.3 %) | 6+ | 206.8 |
| | | | 231.3 (34.5 %) | 5+ | |
| | | | 229.3 (25.2 %) | 4+ | |
| 12Mo₅V₄Nb₁ | 516.1 (100 %) | 4+ | 233.2 (40.8 %) | 6+ | 207.3 |
| | | | 231.0 (20.2 %) | 5+ | |
| | | | 229.1 (39.0 %) | 4+ | |

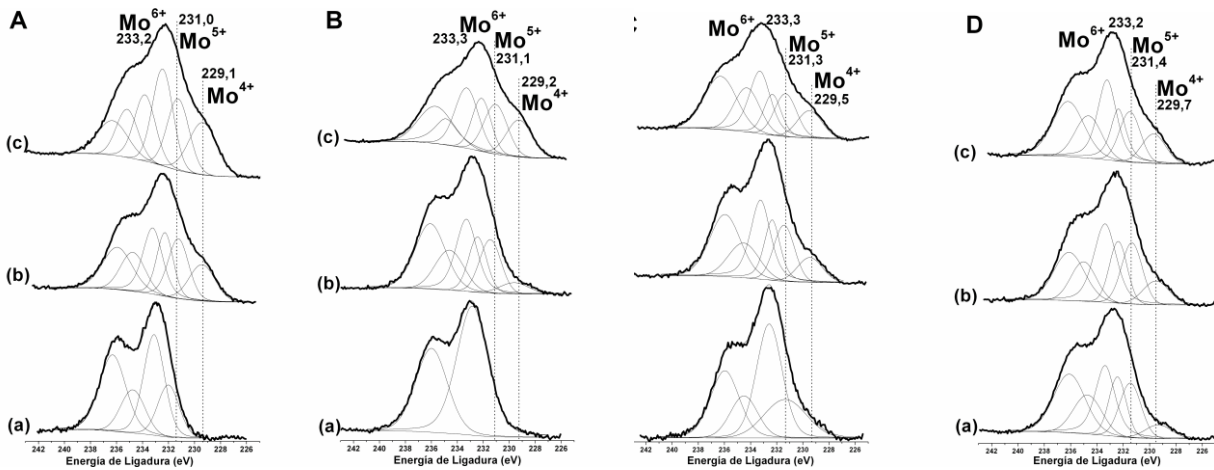


Figura 22. Resultados de los análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, deconvolución de la señal registrada para la región 3d del Mo de los catalizadores calcinados en nitrógeno; A) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, B) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, C) $\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$, D) $\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$; (a) 4 átomos/ nm^2 , (b) 8 átomos/ nm^2 y (c) 12 átomos/ nm^2 .

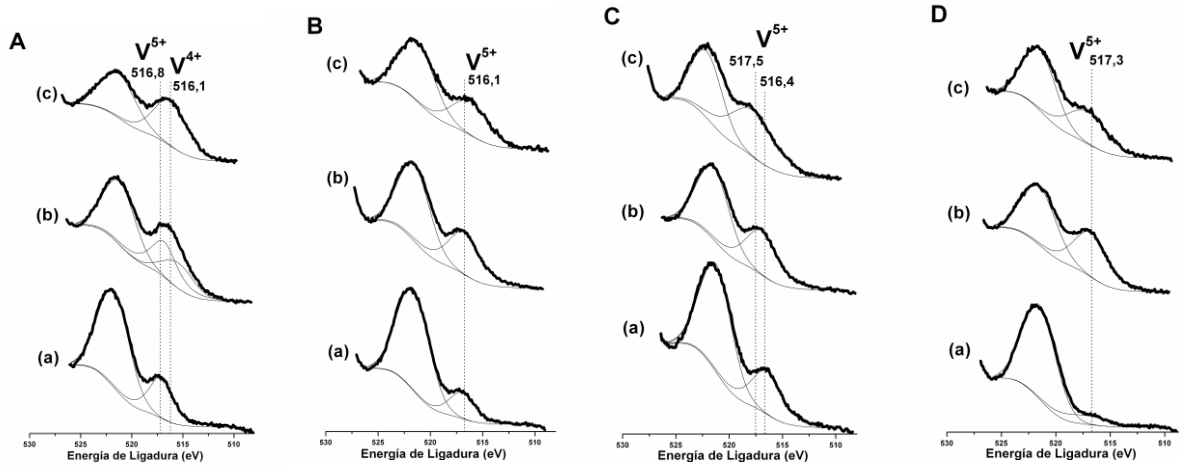


Figura 23. Resultados de los análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, deconvolución de la señal registrada para la región 2p del V de los catalizadores calcinados en nitrógeno; A) $\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_1$, B) $\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_1$, C) $\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_1$, D) $\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_1$; (a) 4 átomos/ nm^2 , (b) 8 átomos/ nm^2 y (c) 12 átomos/ nm^2 .

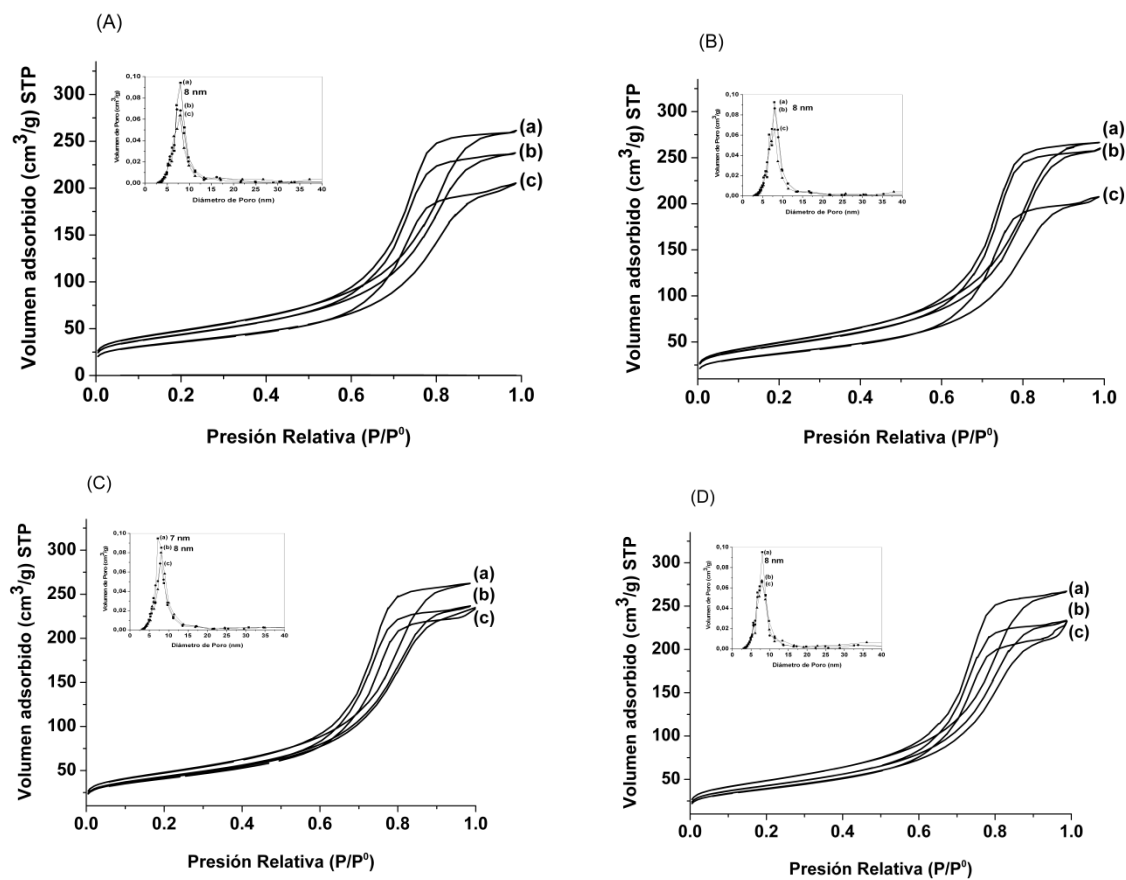


Figura 24. Isothermas y distribución de tamaño de poros de catalizadores calcinados en nitrógeno A) (a) 4Mo₅V₄Nb₁-inerte, (b) 8Mo₅V₄Nb₁-inerte y (c) 12Mo₅V₄Nb₁-inerte; B) (a) 4Mo₆V₃Nb₁-inerte, (b) 8Mo₆V₃Nb₁-inerte y (c) 12Mo₆V₃Nb₁-inerte, C) (a) 4Mo₇V₂Nb₁-inerte, (b) 8Mo₇V₂Nb₁-inerte y (c) 12Mo₇V₂Nb₁-inerte y D) (a) 4Mo₈V₁Nb₁-inerte, (b) 8Mo₈V₁Nb₁-inerte y (c) 12Mo₈V₁Nb₁-inerte.

Óxidos Mixtos Mo-V-Nb-Te-O calcinados en aire.

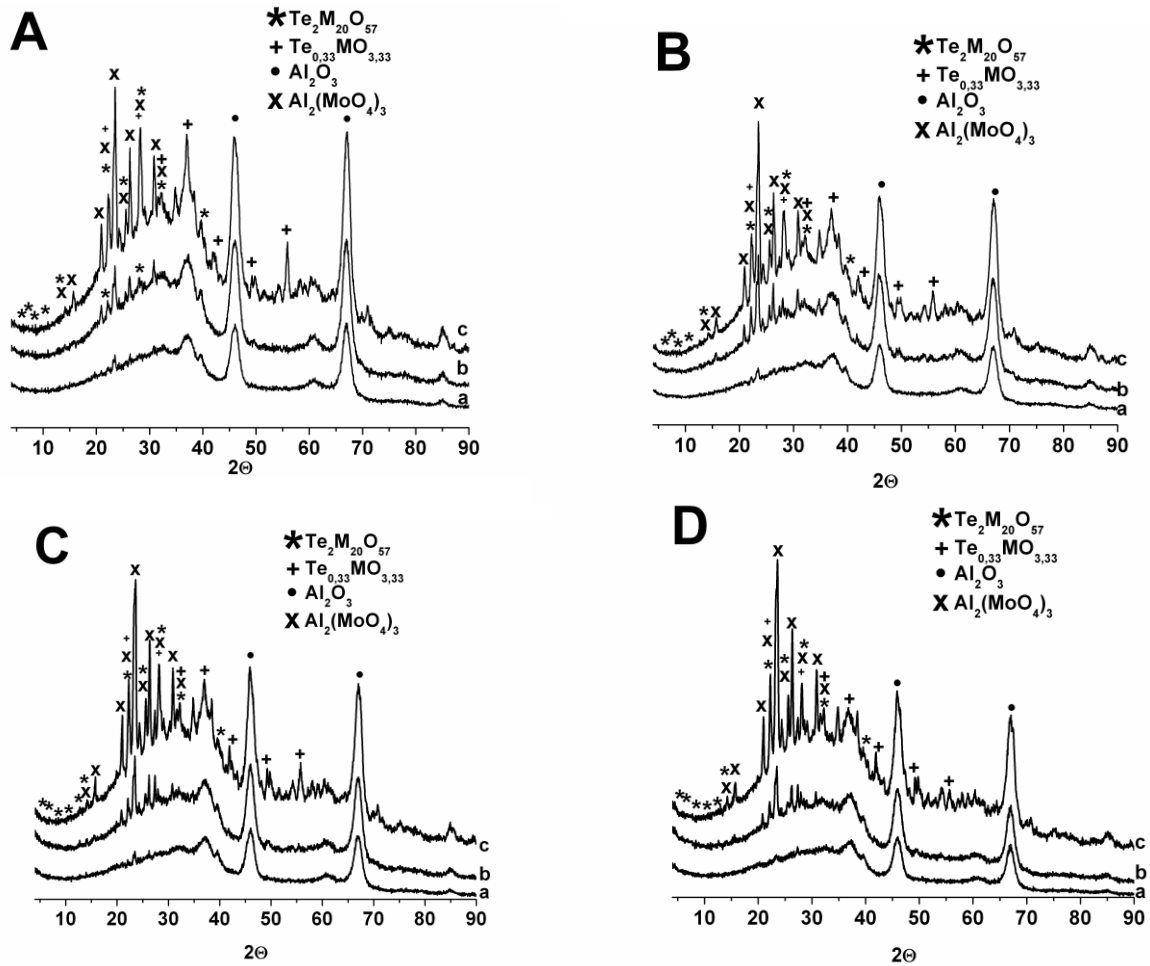


Figura 25. Patrón de difracción de rayos X de catalizadores calcinados en aire A) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire; B) (a) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, (b) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y (c) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, C) (a) $4\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, (b) $8\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y (c) $12\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y D) (a) $4\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, (b) $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y (c) $12\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire.

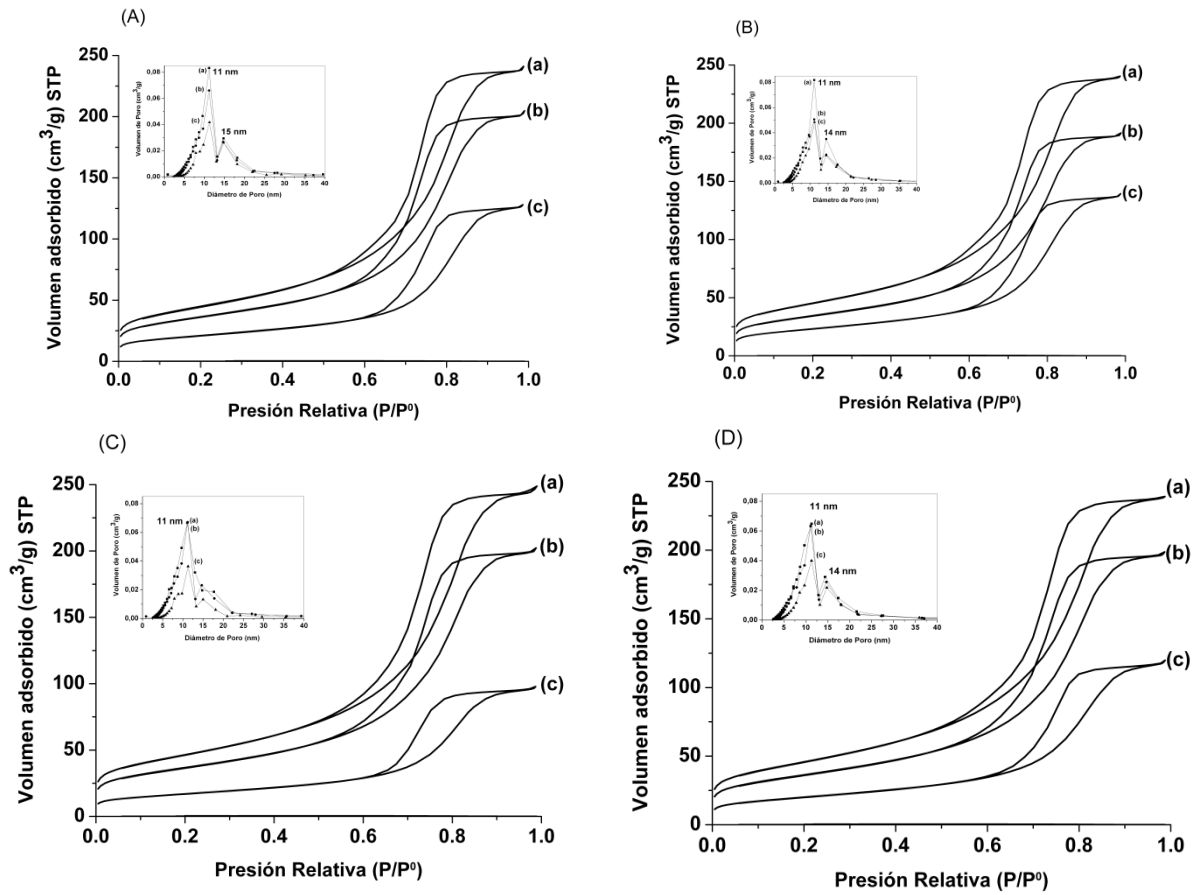


Figura 26. Isothermas y distribución de tamaño de poros de catalizadores calcinados en aire A) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire; B) (a) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, (b) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y (c) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, C) (a) $4\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, (b) $8\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y (c) $12\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y D) (a) $4\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire, (b) $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire y (c) $12\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -aire.

Óxidos Mixtos Mo-V-Nb-Te-O calcinados en nitrógeno.

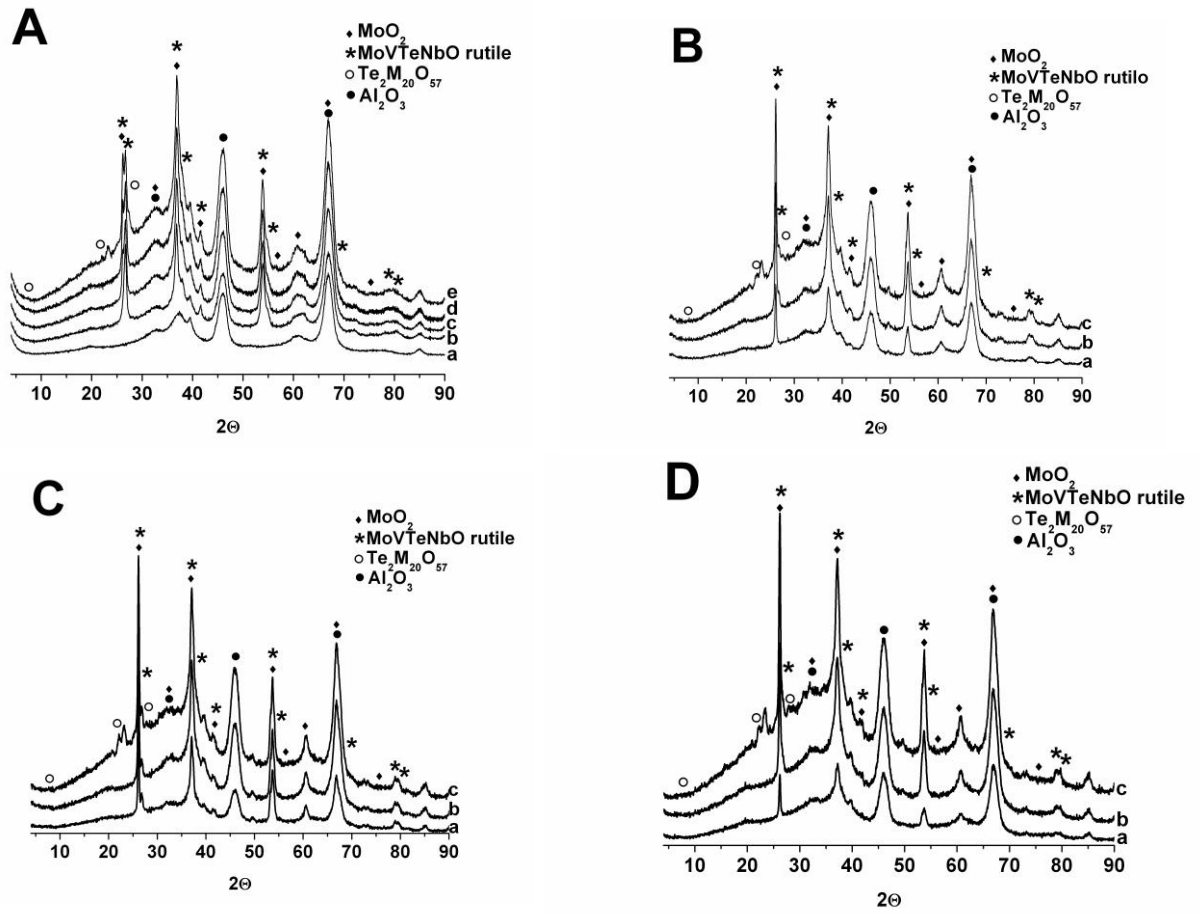


Figura 27. Patrón de difracción de rayos X de catalizadores calcinados en nitrógeno A) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte; B) (a) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, C) (a) $4\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y D) (a) $4\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte.

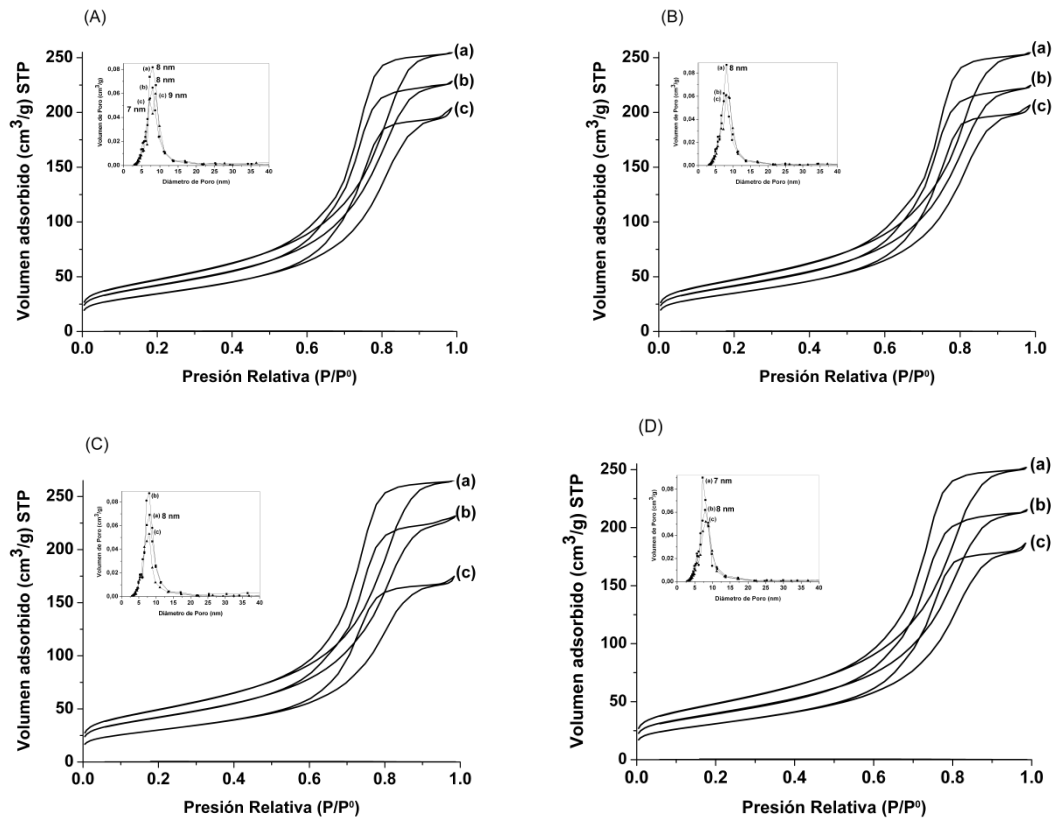
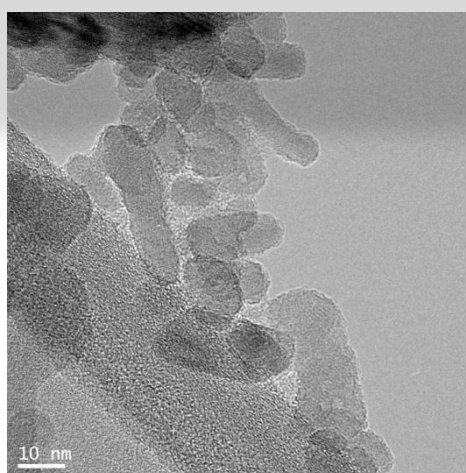
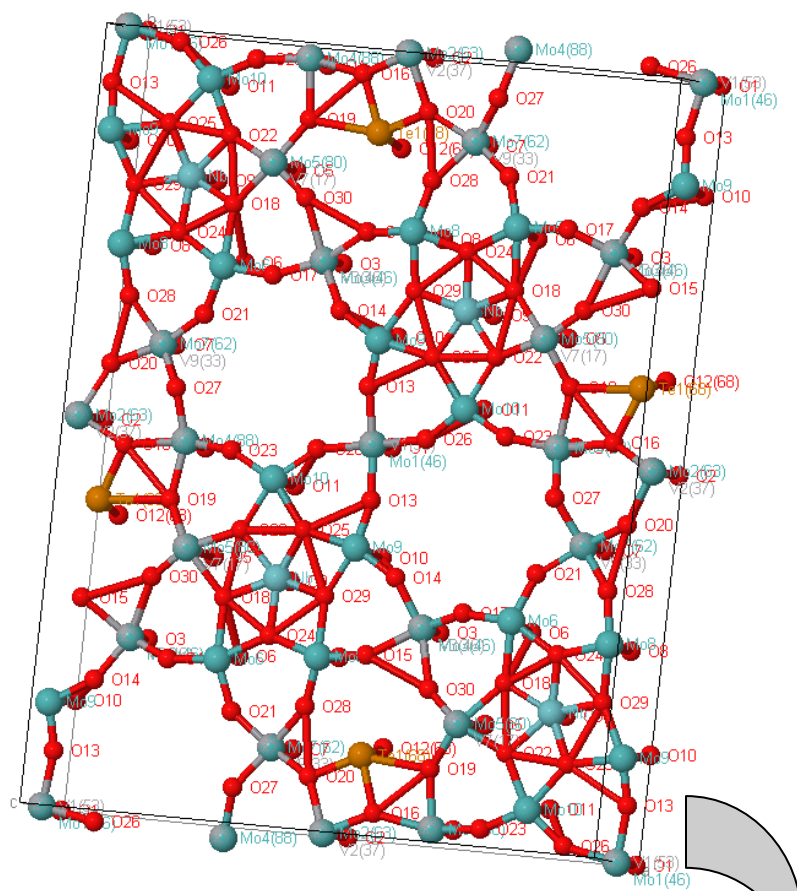


Figura 28. Isothermas y distribución de tamaño de poros de catalizadores calcinados en aire A) (a) $4\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_5\text{V}_4\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte; B) (a) $4\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_6\text{V}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, C) (a) $4\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_7\text{V}_2\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y D) (a) $4\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte, (b) $8\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte y (c) $12\text{Mo}_8\text{V}_1\text{Nb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -inerte.



6. Anexo II *Curriculum* obtenido en el periodo predoctoral

ANEXO II

***Curriculum* obtenido en el período predoctoral.**

Nombre: Ricardo LÓPEZ MEDINA

Estudios:

- 1.-Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México, Distrito Federal.
- 2.-Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, México, Distrito Federal.
- 3.-Master en Ingeniería de Procesos Industriales, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- 4.-Candidato a Doctor en Ingeniería Química por la Universidad Complutense de Madrid, España.

Publicaciones:

1. - Nanoscale Rutile Active Phase in Mo-V-Nb-O Supported Catalysts and its role during the Oxidation of Propane to Acrylic Acid, Ricardo López-Medina, J.L.G. Fierro, M. Olga Guerrero-Pérez, Miguel A. Bañares, Applied Catalysis A: General 375 (2010) 55–62
- 2.- Surface active sites in alumina-supported MoVNbTeO oxide catalysts, R. López-Medina, H. Golinska, M. Ziolek, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Catalysis Today 158 (2010) 139-145
- 3.- Structural changes occurring at the surface of alumina-supported nanoscaled Mo–V–Nb–(Te)–O catalytic system during the selective oxidation of propane to acrylic acid, Ricardo López-Medina, J.L.G. Fierro, M. Olga Guerrero-Pérez, Miguel A. Bañares Applied Catalysis A: General 406, (2011), 34-42

4. - Bulk-supported Nanosized M1 Catalytic Materials for the direct transformation of Propane into Acrylic Acid. Ricardo López-Medina, M. Olga Guerrero-Pérez, Miguel A. Bañares, ACS Catalysis 2011 ENVIADO

5. - Highly active and selective nanostructured MoVNbTeO catalysts for the propane ammoxidation process. Ricardo López Medina, M. Olga Guerrero Pérez, Miguel A. Bañares, Catalysis Today, Group V Conference 2011 Special Issue. ENVIADO

6. - Spectroscopic Surface Characterization of MoVNbTe Nanostructured Catalysts for the Partial Oxidation of Propane. R. López-Medina, I. Sobczak, H. Golinska-Mazwa, M. Ziolk, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez. Catalysis Today, COST 2011 Conference Special Issue. ENVIADO

7. - Designing new V–Sb–O based catalysts on mesoporous supports for nitriles production, H. Golinska, E. Rojas, R. López-Medina, V. Calvino-Casilda, M. Ziolk, M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, Applied Catalysis A: General, 380, (2010), 95-104

8.- Lignocellulosic-derived catalysts for the selective oxidation of propane, M. Olga, Guerrero-Pérez, Juana M. Rosas, Ricardo López-Medina, Miguel A. Bañares, José Rodríguez-Mirasol, Tomás Cordero, Catalysis Communications, 12, (2011), 989-992

9.- Alumina support-stabilized nanoscaled vanadium–phosphorous mixed oxides as new catalysts for propane ammoxidation, Ewelina Mikolajska, Elizabeth Rojas García, Ricardo López Medina, Anna E. Lewandowska, Jose Luís G. Fierro, Miguel A. Bañares, Applied Catalysis A: General, 404, (2011), 93-102

10.- Tuning of Active Sites in Ni₂Nb₂O₇ Catalysts for the Direct Conversion of Ethane to Acetonitrile or Ethylene, Fernando Rubio-Marcos, Elizabeth Rojas, Ricardo López-Medina, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, José F. Fernandez, CHEMCATCHEM, DOI: 10.1002/cctc.201100115

Contribuciones a Congresos Internacionales.

- 1.- OPERANDO III, Third International Conference on *Operando* Spectroscopy, “*Operando* Raman-GC study of Mo-V-Nb-O catalytic system during the selective oxidation of propane to acrylic acid” R. López Medina, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Rostock, Germany, April 19-23, 2009
- 2.- EUROPACAT IX, European Conference on Catalysis, “Nanoscaled Mo-V-Nb-O Rutile Active Phase during the Oxidation of Propane to Acrylic Acid”, R. López Medina, M.O. Guerrero Pérez, M.A. Bañares, Salamanca, Spain, August 30–September 4, 2009
- 3.- International Congress on G5 Elements. “Propane ammoxidation on alumina-stabilized nanoscaled MoVNbTeO oxide catalysts” R. López-Medina, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Rimini, Italy, 8-11 May, 2011
- 4.- COST Chemistry D36 3rd Workshop and 5th Management Committee Meeting “Nanostructured MoVNbTeO Oxide Catalysts for Selective Oxidation Reactions” R. López Medina, M.O. Guerrero Pérez, M.A. Bañares, Benahavís, Málaga, Spain, 21-23 October, 2009
- 5.- NANOSPAIN 2010: “New highly active and selective nanostructured oxide catalysts” M.O. Guerrero Pérez, R. López Medina, M.A. Bañares, Málaga, Spain, 23-26 March, 2010
- 6.- COST Chemistry D36 4th Workshop “Propylene and Oxygen adsorption FTIR study over Nanostructured MoVNb(Te)O catalysts” R. López Medina, M.O. Guerrero Pérez, M.A. Bañares, Fuengirola, Málaga, Spain, 18-20 May, 2011
7. - EUROPACAT X, Catalysis across the disciplines, “New Highly Active And Selective Nanosized M1 Based Catalysts” R. López-Medina, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Glasgow, Scotland, 28 August- 2 September, 2011

8. - A New and Highly Active and Selective Vanadium Carbon based Catalysts, The Annual World Conference on Carbon, Clemson University, July 11-16, 2010, M. Olga Guerrero Pérez, Ricardo López-Medina, Miguel A. Bañares.

9.- Lignocellulosic-derived mesoporous materials: an answer to manufacturing non-expensive catalysts useful for the biorefinery processes, M.O. Guerrero-Pérez, J.M. Rosas, R. López-Medina, M.A. Bañares, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, CATBIOR, Torremolinos, Málaga, España, 2-5 de Octubre de 2011

10.- “MCM-41 and MCM-48 as supports for V, Sb, Nb-oxide phases – towards attractive catalysts of propane and glycerol ammoxidation”, 16th International Zeolite Conference, H. Golinska, E. Rojas, R. López-Medina, V. Calvino-Casilda, M. A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, M. Ziolek, Sorrento (Italia), 4-9 julio, 2010

11.- Operando and in situ Raman spectroscopy during catalytic reaction in the liquid phase and for solid gas reactions, 240th ACS National Meeting, M.A. Bañares, V. Calvino-Casilda, E. Rojas-García, R. López-Medina, O. Guerrero-Pérez, Boston (MA, USA), 22-26 agosto, 2010.

12. - “Real-time Raman Spectroscopy during reaction: the Operando approach as a tool to understanding and control catalysis”, The 13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, M.A. Bañares, V. Calvino-Casilda, A.E. Lewandowska, M.O. Guerrero-Pérez, J. Prieto, C. Goberna-Selma, R. López-Medina, E. Rojas, E.J. Mikojajska, M.J. Valero-Pedraza, Taipei (Taiwan), 5-8 octubre, 2010

Contribuciones a Congresos Nacionales.

1.- Reunión de la SECAT (Sociedad Española de Catálisis) 2009, “Nuevas Fronteras de la Catálisis”, Ciudad Real, España los días 29 de Julio al 1 de Julio, “Oxidación parcial de propano utilizando catalizadores nanoestructurados MoVNbTeO soportados en γ -Al₂O₃”

2.- Reunión de la SECAT (Sociedad Española de Catálisis) 2011, “La Catálisis ante la crisis energética y ambiental” Zaragoza, España los días 29 de Junio al 1 de Julio, “Catalizadores Nanoestructurados MoVNbTeO soportados en γ -Al₂O₃ para la reacción de oxidación parcial de propano” R. López-Medina, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares.

3.- Carbón activado como soporte catalítico capaz de modular la estructura de especies de óxido de vanadio, M.O. Guerrero-Pérez, J.M. Rosas, R. López-Medina, M.A. Bañares, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Reunión del Grupo Español del Carbón, Gerona (España), 9-12 mayo, 2010

4.- Obtención de la Homologación de TITULO UNIVERSITARIO Oficial Español de Ingeniero Químico el día 20 de Septiembre de 2010, requisito necesario para la obtención del Título de Doctor en Ingeniería Química por la Universidad Complutense de Madrid.

SOLICITUD DE PATENTES

“Procedimiento de obtención de catalizadores VPO sobre soporte carbonoso biomásico”
P201030506 (7 de Abril de 2010)

Inventores: Miguel Ángel Bañares González, Ricardo López Medina, Tomás Cordero Alcántara, María Olga Guerrero Pérez, José Rodríguez Mirasol y Juana María Rosas Martínez.

Solicitante: Universidad de Málaga y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)