

I(CM)UV Institut de Ciència dels Materials



VNIVERSITATIS VALÈNCIA

**Deshidrogenación oxidativa de propano  
sobre molibdatos mixtos de cobalto y níquel  
nanoestructurados**

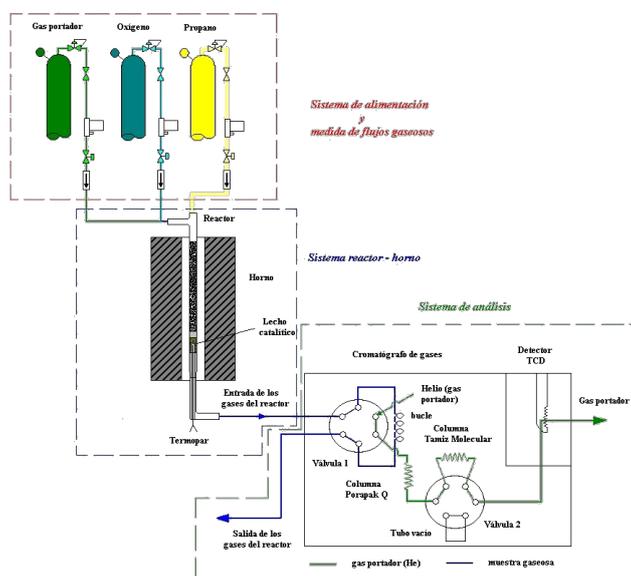
Memoria que presenta

**D. Jaume Vila Gómez**

para optar al Grado de

Doctor en Ciencias Químicas





## Deshidrogenación oxidativa de propano sobre molibdatos mixtos de cobalto y níquel nanoestructurados

Memoria que presenta

**D. Jaume Vila Gómez**

para optar al Grado de

Doctor en Ciencias Químicas



**D. FERNANDO SAPIÑA NAVARRO**, Profesor titular del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de València

**D. EDUARDO MARTÍNEZ TAMAYO**, Profesor titular del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de València

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta **D. Jaime Vila Gómez** en esta memoria, bajo el título "Deshidrogenación oxidativa de propano sobre molibdatos mixtos de cobalto y níquel nanoestructurados" ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al título al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, expedimos la presente, que firmamos en Paterna, a.....de 2008.

Dr. Fernando Sapiña Navarro

Dr. Eduardo Martínez Tamayo



El presente trabajo ha sido realizado en la Unidad de Nanomateriales Inorgánicos del Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València y en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, gracias a la beca predoctoral de Formación de Personal Investigador (FPI) BES-2004-5597 asociada al proyecto MAT2003-01696 del Ministerio de Ciencia y Tecnología y al proyecto "Coordination of Nanostructured Catalytic Oxides Research and Development in Europe" (CONCORDE), ref. NMP-CT-2004-505834 (VI Framework Programme).

**A mi Madre**



## **Agradecimientos**

En primer lugar, quiero agradecer la ayuda y la guía de mis directores, Fernando y Eduardo, así como la ayuda ofrecida por Vicente para llevar a cabo el trabajo desarrollado en el ICP (Madrid).

Gracias a Abel, Pablo y Nuria, por su inestimable amistad. Gracias también al resto de compañeros y amigos del ICMUV: Andrés, David, Pedro, Vicky, Jose, Regina, Paula, Lorenzo y Mónica (esa ayuda con el TPR...), Guille y Jordi.

M<sup>a</sup> Ángeles, Pilar, M<sup>a</sup> José, Pili, Toni, Julián, Luismi y Sergio, por vuestra colaboración.

A los compañeros del ICP en Madrid: Andrés, Paloma, Raqueles, Cristina, Fran, Ana Paula...

A mis padres y hermanos.

A Ana.

## Índice

**ÍNDICE DE CONTENIDOS**

<b>1.- Introducción</b>	<b>1</b>
1.1.- Perspectiva histórica: de la deshidrogenación a la deshidrogenación oxidativa	3
1.2.- Reactividad de los alcanos ligeros	9
1.3.- Características de un catalizador activo en la ODH de alcanos ligeros	12
1.4.- Sistemas catalíticos empleados en la ODH de alcanos ligeros	14
1.4.1.- Catalizadores basados en óxidos de vanadio	17
1.4.2.- Catalizadores basados en óxido de molibdeno	19
1.4.3.- Sistema $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$	20
1.5.- Sistema Co-Ni-Mo en la ODH de alcanos ligeros	27
1.6.- Mecanismo de reacción de la ODH de alcanos ligeros	33
1.7.- Métodos de preparación de catalizadores heterogéneos	39
1.8.- Bibliografía	48
<b>2.- Objetivos y técnicas</b>	<b>55</b>
2.1.- Objetivos	57
2.2.- Técnicas de caracterización empleadas	59
2.2.1.- Difracción de Rayos X (DRX)	59
2.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (MEB)	60
2.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión (MET)	60
2.2.4.- Espectroscopía Fotoelectrónica (XPS)	61
2.2.5.- Medidas de área superficial (BET)	61
2.2.6.- Medida del tamaño de partícula	62
2.2.7.- Espectroscopía Raman	63
2.2.8.- Medidas de Reducción a Temperatura Programada (TPR)	63
2.3.- Nomenclatura y composiciones estudiadas	64

---

2.4.- Bibliografía	64
<b>3.- Síntesis y caracterización</b>	<b>65</b>
3.1.- Síntesis	67
3.1.1.- Preparación de las disoluciones	67
3.1.2.- Liofilización	68
3.1.3.- Tratamientos térmicos	69
3.2.- Caracterización de los materiales de la serie $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$	70
3.2.1.- Caracterización de la Superficie	77
3.2.2.- Espectroscopía Raman	80
3.2.3.- Medida de la reducibilidad	88
3.3.- Resumen de resultados	98
3.4.- Bibliografía	99
<b>4.- Actividad catalítica</b>	<b>101</b>
4.1.- Equipo y reactivos empleados	103
4.2.- Parámetros utilizados en la medida de la actividad	106
4.3.- Condiciones de trabajo	108
4.4.- Resultado de los ensayos catalíticos	110
4.5.- Discusión de los resultados	116
4.5.1.- Tipo y naturaleza de los productos	119
4.5.2.- Influencia de la composición en la selectividad a olefina	124
4.5.3.- Estabilidad de los catalizadores	128
4.6.- Caracterización post – catálisis	129
4.7.- Resumen de resultados	133
4.7.- Bibliografía	135

---

<b>5. Estudio cinético</b>	<b>137</b>
5.1.- Experimentos cinéticos	139
5.2.- Modelos cinéticos	147
5.2.1.- Modelo de Langmuir - Hinshelwood	147
5.2.2.- Modelo de Rideal – Eley	160
5.2.3.- Modelo de Mars – van Krevelen	151
5.3.- Análisis cinético	156
5.4.- Estudio de la formación de propeno: influencia de la presión parcial de propano	161
5.4.1.- Discusión de los resultados	161
5.5.- Cinética de formación de los productos secundarios	168
5.5.1.- Estudio de la formación de CO	169
5.5.2.- Estudio de la formación de CO <sub>2</sub>	179
5.7.- Resumen de resultados	180
5.8.- Bibliografía	183
<b>6.- Conclusiones</b>	<b>185</b>
<b>7.- Anexos</b>	<b>189</b>
Anexo 1	191
Anexo 2	296
Anexo 3	199
Anexo 4	204
Anexo 5	207
Anexo 6	209
Anexo 7	211
Anexo 8	213
Anexo 9	214
Anexo 10	219

---

Anexo 11	216
Anexo 12	217
Anexo 13	218
Anexo 14	219
Anexo 15	220
Anexo 16	221
Anexo 17	222
Anexo 18	223
Anexo 19	224
Anexo 20	225
Anexo 21	226
Anexo 22	227
Anexo 23	228
Anexo 24	229
Anexo 25	230
Anexo 26	231
Anexo 27	232
Anexo 28	234
Anexo 29	239
Anexo 30	242
Anexo 31	247
Anexo 32	250
Anexo 33	255
Anexo 34	258

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Características de las distintas estructuras $ABO_4$	21
Tabla 1.2	Características de las fases $\alpha$ y $\beta$ del $CoMoO_4$ y $NiMoO_4$	24
Tabla 1.3	Comparación de resultados obtenidos en la ODH de propano con catalizadores $Co_{1-x}Ni_xMoO_4$	30
Tabla 3.1	Valores experimentales de $x$ en la superficie de los catalizadores	78
Tabla 3.2	Valores de área superficial (BET) de los catalizadores	78
Tabla 3.3	Valores de temperatura de inicio de reducción para ambas series de muestras	90
Tabla 3.4	Relación entre las áreas de las bandas de baja (A1) y alta (A2) temperatura	95
Tabla 4.1	Catalizadores empleados en las medidas de actividad catalítica	110
Tabla 4.2	Energía de activación para los catalizadores calcinados a $400^\circ C$	117
Tabla 4.3	Energía de activación para los catalizadores calcinados a $500^\circ C$	117
Tabla 4.4	Temperatura de inicio de reducción para cada muestra	133
Tabla 5.1	Órdenes aparentes de reacción para la formación de cada producto	142
Tabla 5.2	Expresiones de velocidad de los modelos cinéticos ensayados para la formación de propeno	154
Tabla 5.3	Expresiones de velocidad de los modelos cinéticos ensayados para la formación de $CO_x$	155
Tabla 5.4	Variables de las expresiones de velocidad linealizadas para la formación de propeno, $p_o$ constante	158
Tabla 5.5.a	Variables de las expresiones de velocidad linealizadas para la formación de $CO_x$ , presión parcial de oxígeno	159
Tabla 5.5.b	Variables de las expresiones de velocidad linealizadas para la formación de $CO_x$ , presión parcial de propano constante	160
Tabla 5.6	Valores de $k$ obtenidos para cada catalizador según los modelos 1p y 2p	162
Tabla 5.7	Valores de $k_r$ y $k_{ox}$ obtenidos para el modelo 3p	163
Tabla 5.8	Valores de $k_r$ y $k_{ox}$ obtenidos para el modelo 4p	164
Tabla 5.9	Valores de $a_{C3}$ (orden aparente de reacción para el propano) y $k$ , obtenidos con la expresión potencial	165
Tabla 5.10	Modelos que presentan ajuste lineal significativo para la velocidad de formación de CO	170
Tabla 5.11	Valores de $k$ , $K_{C3=}$ y $K_o$ obtenidos para el modelo 5	172
Tabla 5.12	Valores de $k$ , $K_{C3=}$ y $K_o$ obtenidos para el modelo 6	174
Tabla 5.13	Ajuste de los datos de velocidad de formación de CO calculados con los modelos 5 y 6 frente a los experimentales	177
Tabla 5.14	Energías de activación para la formación de productos, calculadas con los modelos cinéticos más probables	178
Tabla 5.15	Modelos que presentan ajuste lineal significativo para la	

	velocidad de formación de CO <sub>2</sub>	179
Tabla 5.16	Resumen de los mecanismos de reacción obtenidos para la formación de propeno y CO en la ODH de propano sobre catalizadores Co <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> MoO <sub>4</sub>	182

### ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	a) Histórico de consumo de derivados de propeno en Europa Occidental. b) Consumo de derivados del propeno en Europa Occidental en 2005	3
Figura 1.2	a) Capacidad de producción, producción y consumo de propeno en Europa Occidental hasta 2005. b) Fuentes de obtención de propeno en 2005	4
Figura 1.3	Límites de inflamabilidad de mezclas de propano y oxígeno	8
Figura 1.4	Principales productos oxigenados de la oxidación parcial del propano y del propeno	9
Figura 1.5	Entalpías de formación de los productos de oxidación parcial del propano	10
Figura 1.6	Selectividad a propeno para diferentes sistemas catalíticos	15
Figura 1.7	Productividades máximas en propeno alcanzadas	16
Figura 1.8	Ciclo de ATD (análisis térmico diferencial) que cubre las transiciones de fase del compuesto NiMoO <sub>4</sub>	23
Figura 1.9	Esquema simplificado de la interacción entre la sílice, cationes y las unidades polinucleares a pH = 4.5	27
Figura 1.10	Espectro de TPD de amoníaco adsorbido sobre varios molibdatos metálicos	32
Figura 1.11	Velocidades de formación de propano en función de la presión parcial de oxígeno y de propano	36
Figura 1.12	Esquema de los parámetros implicados en el control de las propiedades de un material	40
Figura 1.13	Liofilizador Telstar Cryodos en funcionamiento	47
Figura 3.1	Precursor de molibdato de níquel liofilizado	69
Figura 3.2	Difractogramas de rayos X: evolución de la composición de las fases con el grado de sustitución x de las muestras tratadas a 400°C	70
Figura 3.3	Imágenes de MEB y MET de la muestra Co <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> MoO <sub>4</sub> preparada a 400°C	72
Figura 3.4	Difractogramas de rayos X: evolución de la composición de las fases con el grado de sustitución x de las muestras tratadas a 500°C	74
Figura 3.5	Volumen de celda frente a la composición para las fases α y β en las muestras Co <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> MoO <sub>4</sub>	74
Figura 3.6	Imágenes de MEB y MET de la muestra Co <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> MoO <sub>4</sub>	

	preparada a 500°C	75
Figura 3.7	Distribución de tamaños de partícula de la serie $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$	76
Figura 3.8	Valores de área superficial (BET) de los catalizadores	79
Figura 3.9	Espectro Raman de $\beta$ – $\text{CoMoO}_4$	81
Figura 3.10	Espectro Raman de $\alpha'$ – $\text{NiMoO}_4$	81
Figura 3.11	Espectro Raman de las muestras calcinadas a 400°C	83
Figura 3.12	Espectro Raman de las muestras calcinadas a 500°C	83
Figura 3.13	Espectros Raman de las muestras $\text{Co}1$	84
Figura 3.14	Espectros Raman de las muestras $\text{Ni}0.25$	85
Figura 3.15	Espectros Raman de las muestras $\text{Ni}0.5$	85
Figura 3.16	Espectros Raman de las muestras $\text{Ni}0.75$	86
Figura 3.17	Espectros Raman de las muestras $\text{Ni}1$	86
Figura 3.18	Aumento lineal del desplazamiento Raman del pico más intenso, muestras calcinadas a 500°C	87
Figura 3.19	Diagramas de reducción a temperatura programada (TPR), muestras calcinadas a 400°C	89
Figura 3.20	Diagramas de reducción a temperatura programada (TPR), muestras calcinadas a 500°C	89
Figura 3.21	Temperatura de inicio de la reducción frente a la composición	90
Figura 3.22	Diagramas de TPR de patrones de los óxidos de $\text{Co}$ (II), $\text{Ni}$ (II) y $\text{Mo}$ (VI)	91
Figura 3.23	Comparación de los diagramas de TPR con la temperatura de calcinación de las muestras	92
Figura 3.24	Difractograma de RX de la muestra de $\text{CoMoO}_4$ totalmente reducida	94
Figura 3.25	Difractograma de RX de la muestra de $\text{CoMoO}_4$ parcialmente reducida	94
Figura 3.26	Difractograma de la muestra de $\text{NiMoO}_4$ parcialmente reducida	97
Figura 3.27	Difractograma de la muestra $\text{NiMoO}_4$ totalmente reducida.	97
Figura 4.1	Esquema detallado del reactor catalítico empleado	104
Figura 4.2	Esquema del sistema de alimentación, reactor y cromatógrafo empleados	105
Figura 4.3.a	Rendimiento en cada producto para los catalizadores sintetizados a 400°C en función de la temperatura de reacción y de la conversión total de propano ( $x \leq 0.5$ )	112
Figura 4.3.b	Rendimiento en cada producto para los catalizadores sintetizados a 400°C en función de la temperatura de reacción y de la conversión total de propano ( $x \geq 0.75$ )	113
Figura 4.4.a	Rendimiento en cada producto para los catalizadores sintetizados a 500°C en función de la temperatura de reacción y de la conversión total de propano ( $x \leq 0.5$ )	114
Figura 4.4.b	Rendimiento en cada producto para los catalizadores sintetizados a 500°C en función de la temperatura de reacción y de la conversión total de propano ( $x \geq 0.75$ )	115

Figura 4.5	Conversión total de propano en función de la temperatura de reacción	116
Figura 4.6	Comparación de la selectividad a productos en función del tratamiento térmico de cada catalizador	118
Figura 4.7.a	Selectividad a cada producto en la ODH de propano para cada catalizador ( $x \leq 0.5$ )	122
Figura 4.7.b	Selectividad a cada producto en la ODH de propano para cada catalizador ( $x \geq 0.75$ )	123
Figura 4.8	Posibles esquemas reactivos	123
Figura 4.9	Selectividad a propeno frente a conversión, catalizadores calcinados a 400°C	124
Figura 4.10	Selectividad a propeno frente a conversión, catalizadores calcinados a 500°C	125
Figura 4.11	Velocidades intrínsecas en función de la temperatura	126
Figura 4.12	Velocidad intrínseca de formación de productos frente a la temperatura de reacción, para cada serie de catalizadores	127
Figura 4.13	Prueba de estabilidad de la muestra (Ni0.5, 500)	128
Figura 4.14	Difractogramas de RX de los catalizadores empleados en las medidas catalíticas	129
Figura 4.15	Área BET de las muestras empleadas en las medidas de actividad catalítica y cinética	131
Figura 4.16	Diagrama de reducción a temperatura programada (TPR) de las muestras calcinadas a 500°C antes (negro) y después (rojo) de los ensayos catalíticos y cinéticos	132
Figura 5.1	Variación de la velocidad inicial de formación de productos sobre (Ni0.5, 500) en función de la presión parcial de: oxígeno y propano	141
Figura 5.2	Variación de la velocidad de formación de productos a 450°C con la presión parcial de oxígeno y propano	143
Figura 5.3.a	Velocidad de formación de productos frente a la presión parcial de reactantes para cada catalizador, a 450°C	144
Figura 5.3.b	Velocidad de formación de productos frente a la presión parcial de reactantes para cada catalizador, a 450°C	145
Figura 5.4	Valores de k aparente para la formación de propeno a las 3 temperaturas de trabajo frente a x	166
Figura 5.5	Comparación de la velocidad de formación de CO calculada con los modelos 5 y 6 con la experimental, $x = 0.25$	175
Figura 5.6	Comparación de la velocidad de formación de CO calculada con los modelos 5 y 6 con la experimental, $x = 0.5$	175
Figura 5.7	Comparación de la velocidad de formación de CO calculada con los modelos 5 y 6 con la experimental, $x = 0.75$	176
Figura 5.8	Comparación de la velocidad de formación de CO calculada con los modelos 5 y 6 con la experimental, $x = 1$	176
Figura 5.9	Esquema de la ODH de propano sobre los catalizadores $Co_{1-x}Ni_xMoO_4$ preparados a 500°C	177



## **1.- Introducción**



## 1.- INTRODUCCIÓN

### 1.1.- Perspectiva histórica: de la deshidrogenación a la deshidrogenación oxidativa

Las olefinas ligeras y, en especial, el eteno y el propeno, constituyen una de las bases de la industria petroquímica, pues son las materias primas para la obtención de numerosos productos de importancia industrial y doméstica. La demanda de propeno está aumentando a mayor velocidad que la de eteno y la de otras olefinas obtenidas por procesos tradicionales debido, principalmente, a que es el compuesto de partida en la producción de polipropileno, acroleína, ácido acrílico, acrilonitrilo, óxido de propileno, etc.<sup>1</sup> (figura 1.1).

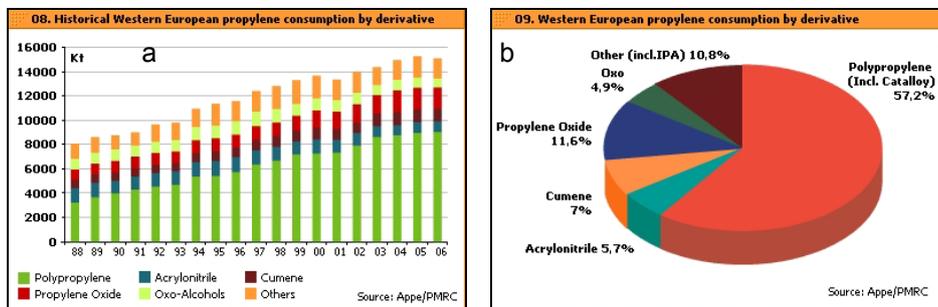


Figura 1.1.- a) Histórico de consumo de derivados de propeno en Europa Occidental. b) Consumo de derivados del propeno en Europa Occidental en 2005.

El aumento sostenido de la demanda actual de estas olefinas y de sus derivados hace que se esté alcanzando rápidamente la capacidad máxima de producción disponible<sup>2</sup>, especialmente en Europa occidental<sup>3,4</sup> (figura 1.2.a). Con el fin de superar este problema y de rebajar los costes de producción, se están comenzando a emplear materiales de partida más baratos que las olefinas, como los alcanos, presentes principalmente en el gas natural<sup>5</sup>, y se están usando catalizadores más sofisticados<sup>6</sup>.

Los procesos industriales más empleados en la actualidad para la obtención de olefinas son el craqueo con vapor de agua, el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) y la deshidrogenación catalítica<sup>7</sup>. En 2005 se produjeron unas 951.000 toneladas de propeno en Europa, de las que un 70 % fueron obtenidas por craqueo por vapor de agua, mientras que el restante 30 % fue obtenido por deshidrogenación de propano (figura 1.2.b). Los productos obtenidos mediante estos procesos deben ser separados y purificados para su posterior tratamiento, y la oferta y la demanda de los distintos coproductos raramente están compensadas, lo que evidencia la necesidad de cubrir esta creciente demanda de olefinas mediante su producción directa empleando procesos selectivos.

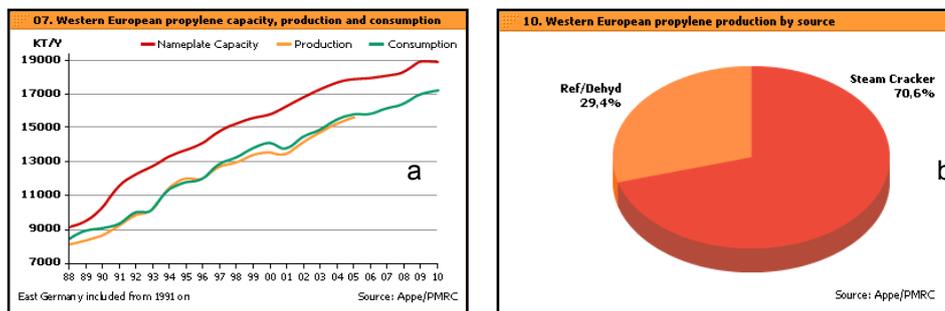
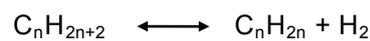


Figura 1.2. a) Capacidad de producción, producción y consumo de propeno en Europa Occidental hasta 2005. b) Fuentes de obtención de propeno en 2005; el obtenido por medio de FCC se engloba en el 29.4 % de refino/deshidrogenación.

Los productos más habituales de la deshidrogenación (DH) industrial de hidrocarburos alifáticos de bajo peso molecular son: propeno, buteno, butadieno, isobuteno e isopreno<sup>8</sup>:



La deshidrogenación de alcanos para producir olefinas se usa desde el final de la década de 1930. Durante la Segunda Guerra Mundial se empleó la deshidrogenación catalítica de butanos sobre un catalizador de cromia-alúmina

para la obtención de butenos, que eran dimerizados a octenos y posteriormente hidrogenados a octanos para su uso como combustible en aviación. Este proceso de DH de butanos fue desarrollado y comercializado de forma independiente por Leuna (Alemania) y por la UOP (Universal Oil Products) en los Estados Unidos, junto con ICI (Imperial Chemical Industries) en Inglaterra<sup>9</sup>.

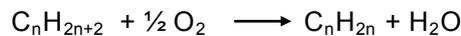
Los procesos industriales de deshidrogenación empleados en la actualidad<sup>10</sup> son el Star (Phillips Petroleum, catalizador de Pt soportado y lecho fijo), Catofin (Lummus, catalizador de cromia-alúmina en lecho fijo), Oleflex (UOP, catalizador de Pt y lecho móvil), Linde-BASF (cromia-alúmina en lecho fijo) y Snamprogetti-Yarsintez (cromia-alúmina dopada en lecho fluidizado). La principal ventaja de los procesos de deshidrogenación catalítica comerciales es la obtención de hidrógeno como subproducto. Sus principales inconvenientes son las siguientes:

- i) Limitaciones termodinámicas, que afectan a la conversión del hidrocarburo. Éstas son reacciones reversibles y muy endotérmicas, tanto más cuanto más corta es la cadena del alcano. Por tanto, requieren el aporte de una gran cantidad de calor, con lo que el proceso es poco eficiente energética y económicamente. Por ejemplo, para el propano, a 298 K,  $\Delta H^0 = 111.56 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta G^0 = 86.15 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- ii) Reacciones paralelas. Las altas temperaturas requeridas (550 - 650°C) provocan la aparición de reacciones paralelas, como el craqueo térmico, que disminuyen la selectividad de la reacción.
- iii) Formación de coque en el catalizador. Como consecuencia de las reacciones paralelas comentadas en el punto anterior, puede depositarse coque sobre la superficie del catalizador, lo que disminuye su actividad y hace que se requiera su frecuente regeneración.

Con el objetivo de superar estas limitaciones se han estudiado diferentes soluciones, como:

- i) Optimizar las tecnologías actuales de deshidrogenación. Para ello, será necesario desarrollar catalizadores más selectivos, estables, respetuosos con el medio ambiente y de menor coste<sup>2,11,12,13</sup>.
- ii) Deshidrogenación asistida por oxígeno. Consiste en acoplar la reacción de deshidrogenación con la oxidación de hidrógeno para aportar, dentro del lecho catalítico, el calor necesario para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos deseados. Además, el oxígeno puede quemar el coque, evitando que se deposite sobre la superficie del catalizador<sup>14,15</sup>.
- iii) Deshidrogenación a través de membranas. Ello permitiría obtener mayores conversiones a temperaturas menores además de conseguir, en el mismo equipo, la separación de los productos<sup>16</sup>.

Hasta el momento, ninguna de estas posibles soluciones ha resultado satisfactoria, por lo que los esfuerzos se han centrado en los últimos años en la deshidrogenación oxidativa (ODH). Para un alcano de fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ , esta reacción es la siguiente:



Mientras que la DH es una reacción endotérmica, la ODH es un proceso exotérmico e irreversible. Así, para el propano,  $\Delta H^\circ(420^\circ C) = -116.72 \text{ KJmol}^{-1}$  y  $\Delta G^\circ(420^\circ C) = -176.09 \text{ KJmol}^{-1}$ . Esto hace que las temperaturas a las que se debe llevar a cabo la reacción sean menores, disminuyendo la probabilidad de formación de coque y reduciendo, por tanto, la necesidad de regenerar frecuentemente el catalizador<sup>17</sup>.

Al permitir la conversión del hidrocarburo a menor temperatura, la ODH es potencialmente más eficiente que la DH. Sin embargo, el único proceso industrial actual basado en la vía oxidativa es la producción de anhídrido maleico por oxidación de n-butano<sup>18</sup>. Ello es debido a que la ODH tiene una importante limitación que dificulta enormemente su implantación en la industria petroquímica en sustitución de las tecnologías actuales. Se trata de la formación de productos secundarios, no siempre de interés económico, debido a la presencia de oxígeno en el medio de reacción. La oxideshidrogenación de alcanos produce normalmente una gran cantidad de óxidos de carbono: estos procesos son los termodinámicamente más favorecidos, lo que conlleva una disminución de la selectividad a alquenos.

Un aspecto importante de la oxidación selectiva y de la ODH de alcanos ligeros es que estos son menos reactivos que los productos de reacción -olefinas y compuestos oxigenados-. A la temperatura necesaria para activar el alcano, la olefina obtenida puede reaccionar rápidamente con oxígeno para formar los productos de combustión,  $\text{CO}_x$ . Por ello es necesario encontrar un catalizador capaz de activar el enlace C-H del alcano y de suministrar oxígeno superficial de energía lo suficientemente baja como para evitar la combustión total<sup>19</sup>. Otra posibilidad es el uso de oxidantes alternativos al oxígeno, con menor poder oxidante y, por tanto, más selectivo a los productos de la oxidación parcial, como el  $\text{CO}_2$ . Si embargo, su baja reactividad dificulta su activación, que requiere elevadas temperaturas de reacción. Por ello se está empleando más en reacciones con etano, que sólo tienen lugar a altas temperaturas<sup>20</sup>.

Una última dificultad inherente a la vía oxidativa es que las mezclas de hidrocarburos y aire u oxígeno son inflamables y pueden detonar cuando su composición se encuentra dentro de unos intervalos determinados. Esto debe ser tenido en cuenta a la hora de trabajar, puesto que las mezclas de propano y

aire son inflamables en una gama relativamente amplia de composiciones ( $0.1 < C_3H_8/O_2 < 0.49$ ), como se observa en la figura siguiente<sup>21</sup>.

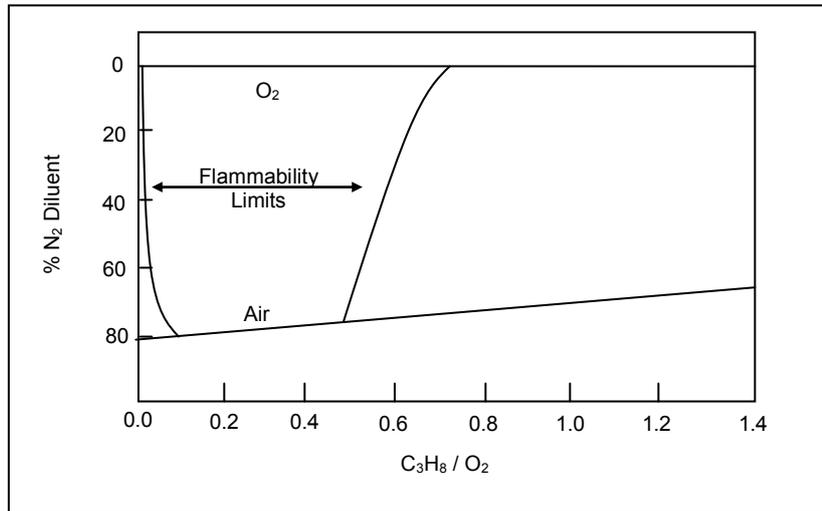


Figura 1.3.- Límites de inflamabilidad de mezclas de propano y oxígeno.

Conforme disminuye la proporción de gas inerte, el intervalo de inflamabilidad se amplía. Las mezclas de propano y oxígeno son inflamables en proporciones C<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> comprendidas entre de 0.02 hasta 0.72, con lo que hay que tener la precaución de permanecer fuera de estos límites y trabajar en condiciones de alta dilución.

## 1.2.- Reactividad de los alcanos ligeros.

La baja selectividad de los catalizadores empleados hasta ahora en la oxidación parcial del propano hace que podamos encontrar un gran número de productos en estas reacciones<sup>22</sup>:

- Propeno, como producto de la ODH.
- Acroleína, propanal y acetona como productos de oxidación selectiva. También se pueden detectar ácido acrílico y propanoico.
- Ácido acético, acetaldehído, metanol y formaldehído como productos de la rotura de enlaces C-C.
- Metano y etileno como resultado del craqueo del propano.
- CO y CO<sub>2</sub> por la oxidación total.

Las secuencias reactivas teóricas implicadas en la formación en fase gas de estos productos están descritas en la figura 1.4.

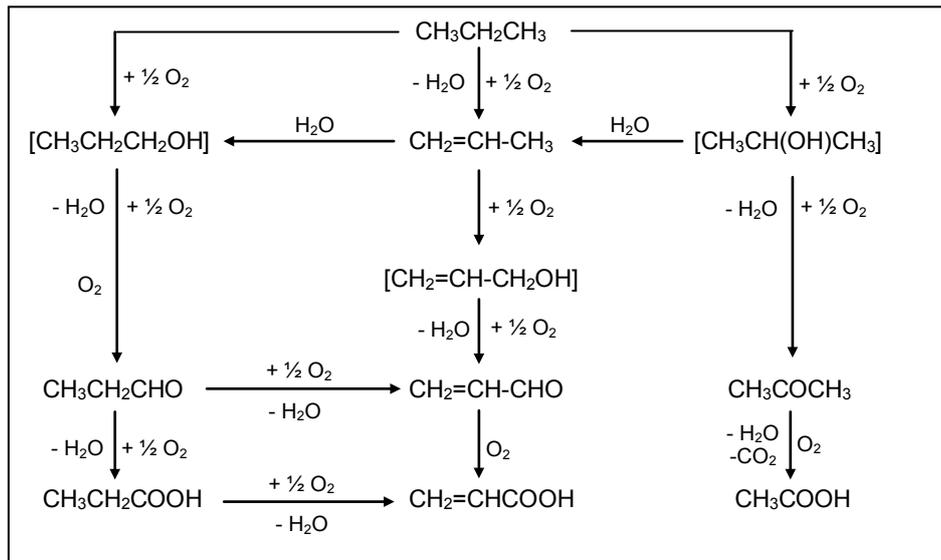


Figura 1.4.- Principales productos oxigenados de la oxidación parcial del propano y del propeno. Se ha omitido los productos de oxidación total, CO<sub>x</sub>.

Las entalpías estándar de reacción, calculadas a partir de las entalpías estándar de formación de los productos, se encuentran en la figura 1.5.

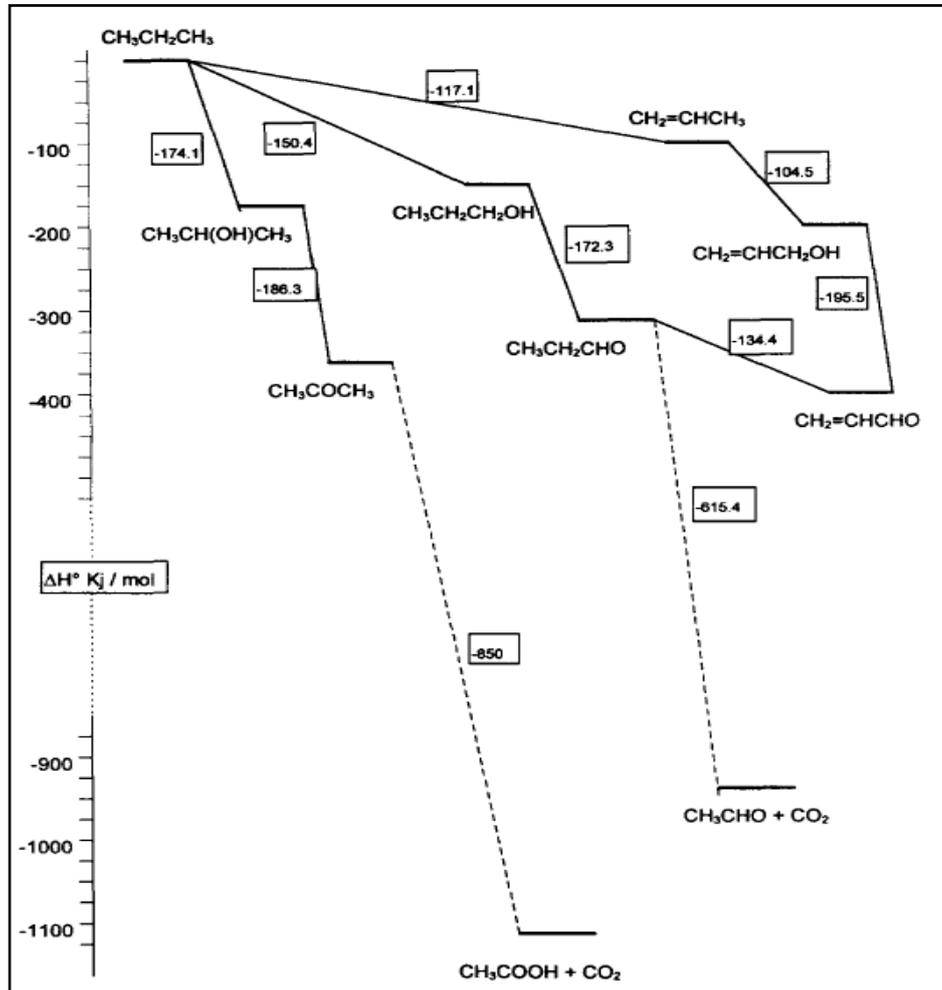


Figura 1.5.- Entalpías de formación de los productos de oxidación parcial del propano.

Estos datos nos permiten establecer un mapa de reactividad de los diferentes compuestos implicados en los procesos de interés en el presente trabajo.

En el caso de otros alcanos ligeros, la situación es la que se describe a continuación.

De todas las reacciones de deshidrogenación, la menos favorable es la del etano, debido a limitaciones termodinámicas severas. En principio, la ODH de etano podría constituir una alternativa válida a la deshidrogenación, pero la baja selectividad a eteno alcanzada, la gran producción de  $\text{CO}_x$ , que incrementa el coste de purificación del eteno, y la formación de pequeñas cantidades de productos oxigenados condensables, que provocan problemas de corrosión, dificultan seriamente su implantación a escala industrial. No obstante, se han realizado importantes avances en este sentido<sup>2,23</sup>.

Madeira y Portela<sup>24</sup> han destacado el interés de la conversión del n-butano, por la importancia de los butenos y del butadieno en el mercado internacional. Los butenos han sido usados como combustibles, así como en las síntesis de anhídrido maleico y butadieno. Al aumentar la longitud de la cadena del alcano aumenta la distribución de posibles productos. Así, la complejidad del mecanismo de la ODH de butano, en el que pueden tener lugar diferentes reacciones -consecutivas o paralelas- hace que la obtención de productos oxigenados sea muy común, por lo que los rendimientos máximos se encuentran todavía lejos de los obtenidos por medio de procesos de deshidrogenación directa.

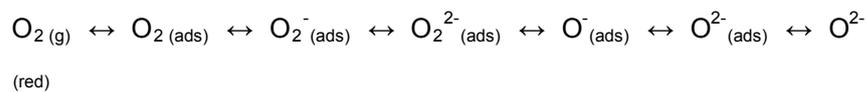
Todas las dificultades expuestas hasta este momento nos llevan a concluir que la única manera de aumentar la selectividad a alqueno en la ODH de alcanos es mediante el control cinético de la reacción, es decir, mediante el empleo de catalizadores. El futuro de la industria petrolífera ligera parece que estará basado en el uso directo de alcanos en lugar de alquenos como materia prima. Por tanto, el desarrollo de catalizadores capaces de activar únicamente los enlaces C-H de la molécula del alcano en un flujo de oxígeno debe ser el principal objetivo en este área.

### 1.3.- Características de un catalizador activo en la ODH de alcanos ligeros.

Las principales características de los óxidos mixtos implicados en procesos catalíticos son<sup>25</sup>:

- Propiedades rédox. Son el reflejo de la capacidad de transferencia electrónica desde el catalizador hasta el oxígeno molecular. Los catalizadores más selectivos a propeno se caracterizan por contener cationes de bajo potencial rédox, pues una baja reducibilidad de los cationes  $M^{n+}$  disminuye la capacidad de los oxígenos de red ( $O^{2-}$ ) de actuar como especies electrófilas ( $O$ ), favoreciendo la oxidación parcial del hidrocarburo. Las especies oxigenadas electrófilas son las responsables del ataque a las zonas ricas en electrones de la molécula reactiva, mientras que las especies nucleófilas necesitan que la molécula a atacar esté activada. La reducibilidad del catión  $M^{n+}$  determina la facilidad con que un oxígeno de red puede ser extraído de la misma, siendo reemplazado por un átomo de oxígeno procedente de la fase gaseosa. Algunos autores<sup>26</sup> prefieren hablar de energía de ionización, con el argumento de que ésta está más directamente relacionada con la polarización del enlace  $M - O$  en la red y, por tanto, con la nucleofilia de los oxígenos de red. En presencia de elementos de baja afinidad electrónica, la nucleofilia de los oxígenos de red aumenta, aumentando la selectividad a productos de oxidación parcial.
- Propiedades ácido-base. La selectividad a propeno se ve favorecida en ausencia de centros ácidos fuertes en la superficie catalítica. Estos anclan el propeno obtenido, dificultando su desorción y facilitando su oxidación a  $CO_x$ . Por otro lado, un ácido de Lewis duro interaccionará más fuertemente con el alcano de partida que uno blando, favoreciendo su activación, debido a la presencia de enlaces  $C - H$  sigma, muy poco polarizables, maximizando la selectividad a propeno.

- Coordinación de los cationes superficiales. Cuanto más insaturado coordinativamente se encuentran los iones metálicos, mayor es su acidez.
- Topología superficial. La naturaleza de los átomos de la segunda esfera de coordinación de los elementos de transición determinan la reactividad de los enlaces M-O-M' y, por tanto, la nucleofilia de los oxígenos de red.
- Presencia de defectos capaces de activar el oxígeno molecular. Un cambio en la presión parcial de oxígeno puede inducir cambios en la estequiometría del óxido, debido a que ésta depende del equilibrio que tiene lugar entre el oxígeno de red y el oxígeno gaseoso en presencia de defectos en la red del sólido<sup>27</sup>:



Entre todas las especies formadas en la superficie catalítica por las transferencias electrónicas entre el catalizador y el oxígeno, los iones  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  y  $\text{O}^-$  muestran propiedades electrófilas, mientras que únicamente el oxígeno de red ( $\text{O}^{2-}$ ) muestra carácter nucleófilo. De acuerdo con la bibliografía, los catalizadores que favorecen la oxidación total se caracterizan por un elevado contenido de oxígeno activado en su superficie, mientras que los que favorecen la oxidación parcial se caracterizan, principalmente, por la intervención en la reacción del oxígeno de red. Los datos de conductividad eléctrica de los molibdatos después de ser empleados en la ODH de propano indican la existencia de vacantes aniónicas, por lo que se ha propuesto

un mecanismo de formación de propeno por reacción del propano con aniones  $O^{2-}$  de la superficie<sup>28,29,30</sup>.

Según Kung et. al<sup>31</sup>, un catalizador apropiado para la ODH de alcanos debe proporcionar una fuente de oxígeno reactivo que active el alcano a una temperatura lo suficientemente baja como para que los productos de la ODH reaccionen lo más lentamente posible con el oxígeno para formar los productos de combustión. También debe reducir el tiempo de residencia de estos compuestos en la superficie catalítica, para disminuir su reactividad y evitar la formación de óxidos de carbono y coque. Sin embargo, como la energía de activación de la deshidrogenación gaseosa es mayor que la de la combustión heterogénea, la temperatura de reacción no debe ser demasiado baja para favorecer la desorción del producto y evitar su hiperoxidación. Hay que tener también en cuenta que, al aumentar la temperatura de la reacción, aunque disminuye la cantidad de oxígeno sobre la superficie catalítica, éste es principalmente oxígeno electrófilo, ya que los defectos de  $O^{2-}$  generados en la superficie son reemplazados, mayoritariamente, por oxígeno adsorbido, lo que favorece la oxidación total del hidrocarburo.

#### **1.4.- Sistemas catalíticos empleados en la ODH de alcanos ligeros**

La ODH tiene lugar en presencia de moléculas de oxígeno que actúan como sumidero de hidrógeno. Aunque este proceso permite superar los principales problemas técnicos asociados con la deshidrogenación, surgen otros problemas relacionados con la eliminación del calor de reacción, con el control de la selectividad para evitar la formación de productos oxigenados no deseados, como el CO y el CO<sub>2</sub>, y con la inflamabilidad de las mezclas de reactivos. Esto hace que la tarea de encontrar un catalizador idóneo para la ODH de propano sea complicada: muchos sistemas catalíticos han sido

propuestos como activadores del alcano, pero ninguno de ellos es capaz de preservar completamente a la olefina de una oxidación posterior.

Los catalizadores más activos en la ODH de etano o propano no lo son para las parafinas más pesadas. Ello es debido a que las características de los diferentes alcanos y de las olefinas formadas hacen que los mecanismos de la formación de las mismas y de su degradación sean diferentes. Un problema común a todos los sistemas catalíticos activos en la ODH de propano es que la selectividad a propeno disminuye rápidamente con el aumento en la conversión de propano (figura 1.6). Esto se debe, por un lado, a que el propeno posee átomos de hidrógeno alílicos, lábiles, que actúan como centros susceptibles de ser atacados en posteriores oxidaciones. Por otro lado, al aumentar la temperatura, también lo hace la proporción de oxígeno electrófilo adsorbido, responsable de la oxidación completa a óxidos de carbono.

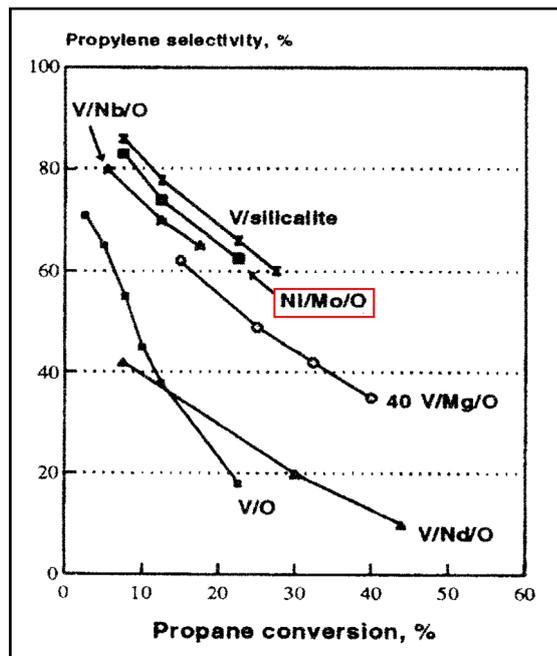


Figura 1.6.- Selectividad a propeno para diferentes sistemas catalíticos.

En el caso de la ODH de propano, los sistemas catalíticos propuestos van desde óxidos muy básicos, como el Li/MgO, hasta zeolitas muy ácidas. La mayor parte de los catalizadores descritos en la literatura están basados en óxidos de vanadio<sup>31,32,33,34,35,36</sup>, entre ellos, los vanadatos de magnesio han sido muy estudiados. En la figura 1.7 se resume los mejores rendimientos encontrados en la literatura para diferentes sistemas catalíticos, en nuestra reacción.

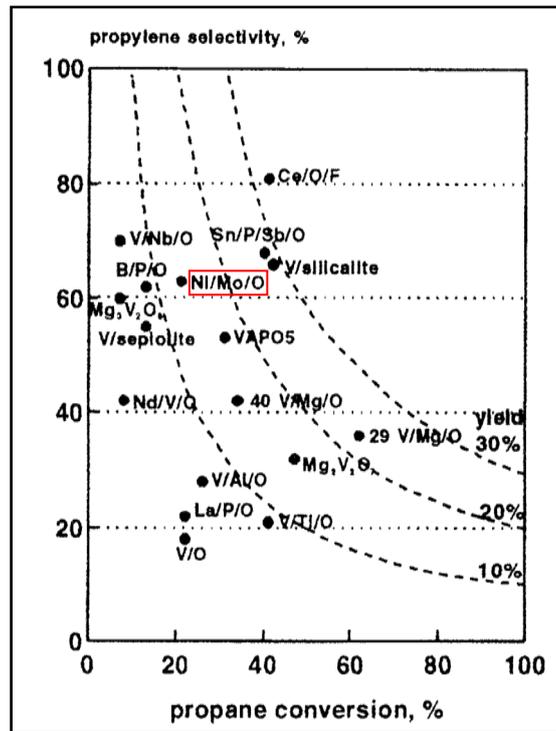


Figura 1.7.- Productividades máximas en propeno alcanzadas.

#### 1.4.1.- Catalizadores basados en óxidos de vanadio

Existe abundante bibliografía acerca de estos sistemas y su actividad en la ODH de alcanos<sup>37-58</sup>. Algunos puntos significativos son:

1. Existe una relación entre la actividad de las especies  $VO_x$  superficiales y su accesibilidad por los reactivos. La mayor selectividad a olefinas se obtiene con valores intermedios de carga de fase activa, cuando ésta forma una monocapa que cubre toda la superficie del soporte<sup>38,39,40,41,42</sup>.
2. La temperatura de trabajo habitual está comprendida entre 500 y 550°C. Por debajo se favorece el ataque al propeno formado, debido a la labilidad del enlace C – H alílico y a la menor energía de activación de la combustión del propeno frente a la del propano. Por encima de ese intervalo de temperaturas aumenta la probabilidad de que tengan lugar reacciones homogéneas y la deshidrogenación catalítica, especialmente en condiciones pobres en oxígeno<sup>39,43</sup>. En la bibliografía se pueden encontrar resultados contradictorios, especialmente en óxidos de vanadio soportados sobre  $TiO_2 - ZrO_2$ : se ha sugerido que estas discrepancias pueden ser debidas a diferencias en la estructura local de las especies de vanadio superficiales que son, a su vez, función de las condiciones de trabajo, como la relación propano/ $O_2$  alimentado<sup>44</sup>.
3. Los resultados de las medidas cinéticas llevadas a cabo sobre catalizadores basados en óxidos de vanadio son consistentes con mecanismos en los que la etapa limitante implica la disociación de enlaces C-H y con un mecanismo redox tipo Mars – Van Krevelen, en el que el oxígeno de red está implicado en la activación del enlace C – H<sup>45,46,47</sup>. La formación de  $CO_x$  procede principalmente de especies  $O^-$  adsorbidas<sup>48</sup>.
4. La electronegatividad del catión del soporte influye directamente sobre la reactividad del sitio catalítico, controlando su carácter básico<sup>49</sup>. Los

soportes con cationes más electronegativos dan lugar a las mayores actividades pues, cuanto mayor es la diferencia de electronegatividades entre el catión del metal activo o de los cationes soportados con el oxígeno, más fuerte es su enlace<sup>50</sup>. En general, los catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre SiO<sub>2</sub> son más selectivos que los soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y, éstos, más selectivos que los soportados sobre TiO<sub>2</sub>, debido a la menor incidencia de las reacciones paralelas de combustión del propano, especialmente a bajas cargas de V<sup>51,52,53,54</sup>.

5. Las velocidades relativas de combustión de propano y propeno dependen, además de las energías de los diferentes enlaces C-H, de sus respectivas entalpías de adsorción, que reflejan la acidez de Lewis de los cationes implicados en el enlace de estas moléculas con los óxidos de la superficie catalítica. Así, la diferencia en las energías de activación entre la ODH de propano y la combustión de propeno aumenta con la acidez de Lewis del catión ( $V^{5+} < Mo^{6+} < W^{6+}$ )<sup>55</sup>.
6. En ocasiones se han añadido aditivos que modifican las propiedades ácido-base y redox del óxido de vanadio soportado (P, K, Ca, Ni, Cr, Nb, Mg, Au, Zn y Mo)<sup>53,56</sup>. Si la concentración de sitios ácidos en la muestra aumenta, también lo hace la actividad total<sup>57</sup>, mientras que la adición de dopantes alcalinos disminuye la actividad y aumenta la selectividad a propeno. El mismo efecto produce la basicidad del soporte<sup>58</sup>, debido a que favorece la rápida desorción del propeno obtenido (rico en electrones) antes de que sea oxidado a CO<sub>x</sub>.

#### 1.4.2.- Catalizadores basados en óxido de molibdeno

Existen analogías entre el comportamiento de los catalizadores basados en óxidos de molibdeno soportados y los basados en óxido de vanadio soportado<sup>59,60,61,62,63</sup>. En general, los óxidos de molibdeno son menos activos que los catalizadores basados en óxidos de vanadio, independientemente del soporte empleado. Un aumento en el contenido en Mo superficial conlleva el incremento de la actividad hasta alcanzar un máximo, a partir del cual disminuye la accesibilidad de los reactivos a los átomos de Mo debido a la formación de MoO<sub>3</sub>. El tamaño de los dominios MoO<sub>x</sub> afecta a la fuerza del enlace Mo=O: cuanto más fuerte es éste, menor es la actividad en la ODH de propano. La presencia de cationes alcalinos (Cs, K, Li) influye en la estructura de los dominios MoO<sub>x</sub> y en sus propiedades ácidas y catalíticas<sup>64</sup>. La menor acidez de Lewis de los sitios Mo modificados por dopantes básicos se refleja en una mayor inhibición de la combustión secundaria del propeno.

Sin embargo, así como en la mayoría de los estudios con catalizadores basados en VO<sub>x</sub>, este se encuentra soportado para aumentar su superficie específica, en el caso de los catalizadores basados en óxido de molibdeno lo más habitual es encontrarlos como catalizadores masivos.

### 1.4.3.- Sistema $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$

Los molibdatos de metales de transición constituyen un grupo de compuestos potencialmente interesante debido a sus propiedades electrónicas, estructurales y catalíticas<sup>65</sup>, aunque fue este último punto, su aplicación en el campo de la catálisis heterogénea, el que despertó el interés en la preparación de las distintas fases existentes en los diferentes sistemas, en forma de molibdatos, tanto simples como mixtos, de diversos metales de transición. A pesar de este interés potencial, no fue hasta la década de los 60 del siglo pasado cuando se resolvieron las estructuras de las diversas fases presentes en el sistema.<sup>66</sup>

Los compuestos del tipo  $\text{AMoO}_4$  (donde A = Mn, Fe, Co, Ni o Zn) pueden presentar tres estructuras diferentes. La primera de ellas, tipo wolframita, sólo puede ser obtenida en condiciones de alta presión<sup>67</sup> ( $p > 60$  Kbar), y su estudio escapa al ámbito de nuestro trabajo. Esta fase presenta la estructura tipo  $\text{NiWO}_4$ , que consiste en un empaquetamiento hexagonal de oxígenos cercano al compacto, donde tanto los átomos A como los átomos B ocupan de forma ordenada una parte de los huecos octaédricos. Esta estructura, al igual que el resto de las que pueden adoptar los molibdatos del tipo  $\text{AMoO}_4$ , presenta simetría monoclinica.

En condiciones normales de presión y temperatura estos compuestos pueden adoptar dos estructuras diferentes que, en el caso de los molibdatos de cobalto, níquel y hierro, pueden sufrir una transición polimórfica reversible. La primera de éstas corresponde a la estructura tipo  $\alpha\text{-CoMoO}_4$ <sup>68</sup>, que puede ser descrita como un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos, con una de cada nueve posiciones aniónicas vacante. Al igual que ocurría en la estructura tipo  $\text{NiWO}_4$ , los dos tipos de átomos, A y Mo, ocupan de forma ordenada

huecos octaédricos. La segunda estructura se denomina estructura tipo  $\alpha$ - $\text{MnMoO}_4$ <sup>69</sup>; la diferencia respecto a la anterior radica en que la coordinación del Mo es tetraédrica parcialmente distorsionada. Los átomos de tipo A presentan una coordinación octaédrica altamente distorsionada. Ésta es la estructura menos compacta. Ambas estructuras presentan simetría monoclinica (grupo espacial  $C2/m$ )<sup>70</sup>.

Si comparamos los volúmenes de la celda unidad de las tres fases para un mismo compuesto observamos que, independientemente del catión A, la estructura tipo  $\text{NiWO}_4$  es entre un 13 y un 14% más densa que la tipo  $\alpha$ - $\text{CoMoO}_4$ , y casi un 20% más que la tipo  $\alpha$ - $\text{MnMoO}_4$ .

	Estructuras tipo		
	$\alpha$ - $\text{MnMoO}_4$	$\alpha$ - $\text{CoMoO}_4$	$\text{NiWO}_4$
<b>A</b>	$O_h$ dist.	$O_h$	$O_h$
<b>B</b>	$T_d$ dist.	$O_h$	$O_h$
<b><math>\rho</math> (%)<sup>*</sup></b>	84.0	88.5	100

Tabla 1.1.- Características de las distintas estructuras  $\text{ABO}_4$ . \* % en densidad respecto a la estructura de máxima densidad,  $\text{NiWO}_4$ .

En el contexto de nuestro trabajo, la estructura tipo  $\text{NiWO}_4$  no es relevante. Para facilitar la discusión, denominaremos *fase  $\alpha$*  tanto al  $\alpha$ - $\text{CoMoO}_4$  como al  $\alpha$ - $\text{NiMoO}_4$ , que presentan ambas la estructura tipo  $\alpha$ - $\text{CoMoO}_4$ , mientras que llamaremos *fase  $\beta$*  a las fases  $\beta$ - $\text{CoMoO}_4$  y al  $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$ , que presentan la estructura tipo  $\alpha$ - $\text{MnMoO}_4$ .

La fase estable a baja temperatura para el molibdato de cobalto es la  $\beta$ , que sufre una transformación polimórfica  $\beta \rightarrow \alpha$  a temperaturas superiores a 500°C. Esta fase  $\alpha$  puede ser parcialmente estabilizada a temperatura ambiente llevando a cabo un enfriamiento rápido – temple –, de forma que se

pueden encontrar mezclas de ambas fases en el material final. La temperatura alcanzada para inducir la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  tiene una influencia más acusada que la velocidad de enfriamiento sobre la relación entre ambas fases,  $\alpha / \beta$ , en el producto final, debido a su efecto sobre el grado de desplazamiento del equilibrio. Por tanto, la obtención de una u otra fase puede depender de la vía de preparación y, especialmente, del tratamiento térmico que se aplique.

También puede inducirse la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  efectuando una ligera presión sobre la muestra. En el caso del  $\text{CoMoO}_4$ , si hacemos esto se observa un cambio en el color del producto, del morado característico de la fase  $\beta$  al verde oscuro de la fase  $\alpha$ . Por difracción de rayos X se demuestra que, pese al pronunciado cambio de color, lo que se obtiene son mezclas de ambas fases. La relativa facilidad con la que se puede llevar a cabo el proceso parece indicar que la diferencia de energía entre las posiciones que ocupan los átomos de molibdeno de ambas estructuras -tetraédrica parcialmente distorsionada en la fase  $\beta$  frente a octaédrica en la fase  $\alpha$ - es muy pequeña. Algunos autores<sup>71</sup> sugieren que la transición  $\beta \rightarrow \alpha$  es un paso intermedio en la obtención de estructuras cada vez más densas, donde la estructura tipo  $\text{NiWO}_4$  sería el hipotético producto final. El cambio de fase debido a la aplicación de presión revierte si ésta se calienta a una temperatura superior a  $400^\circ\text{C}$ , y es completa a  $500^\circ\text{C}$ <sup>72</sup>. En estudios efectuados a elevada temperatura se ha observado que la descomposición del molibdato de cobalto (a estas temperaturas, en forma de fase  $\beta$ ) comienza por encima de  $760^\circ\text{C}$ , con segregación y sublimación de  $\text{MoO}_3$ .

Al contrario de lo que sucede en el molibdato de cobalto, en el molibdato de níquel la fase estable a bajas temperaturas es la  $\alpha$ . También tiene lugar una transformación  $\alpha \rightarrow \beta$ , como podemos ver en la figura 1.8 pero, a diferencia del comportamiento observado en los molibdatos de cobalto, la fase  $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$  no puede ser estabilizada a temperatura ambiente. Las temperaturas a las que tienen lugar las transformaciones  $\alpha \rightarrow \beta$  y  $\beta \rightarrow \alpha$  no coinciden en la bibliografía

consultada. Según Rodríguez et al.<sup>65,73</sup>, la transición  $\alpha \rightarrow \beta$  tiene lugar entre 500 y 670°C y sigue una cinética de primer orden, con gran dependencia de la velocidad de calentamiento empleada. Otros estudios sugieren que esta transición tiene lugar por encima de 700°C. Sin embargo, la transición  $\beta \rightarrow \alpha$  no sigue la misma cinética, sino que se ve afectada fundamentalmente por la temperatura final del proceso. Esta última transformación, según Mazzocchia et al., tiene lugar sobre los 180°C, de manera que, a temperatura ambiente, obtenemos la fase  $\alpha$  como único producto.

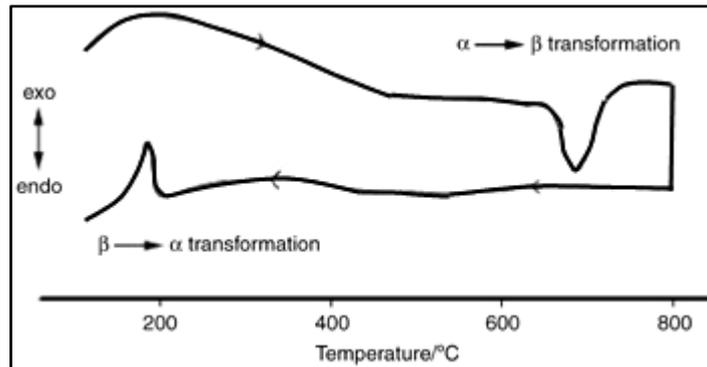


Figura 1.8.- Ciclo de ATD (análisis térmico diferencial) que cubre las transiciones de fase del compuesto  $\text{NiMoO}_4$ <sup>74</sup>.

La existencia de esta transición impide obtener la fase  $\beta\text{-NiMoO}_4$  a temperatura ambiente, por lo que se han efectuado estudios<sup>75</sup> destinados a estabilizarla, basados en la formación de disoluciones sólidas con un pequeño defecto de Mo. Según dichos estudios, con esto se dificulta la transformación  $\beta \rightarrow \alpha$  durante el enfriamiento, permitiendo la estabilización de la fase  $\beta\text{-NiMoO}_4$  a temperatura ambiente. La vía más sencilla para conseguir este efecto consiste en calentar las muestras de molibdato de níquel por encima de 800°C, de forma que se segregan pequeñas cantidades de  $\text{MoO}_3$  que subliman rápidamente, dejando zonas enriquecidas en  $\text{NiO}$ <sup>70,75,76</sup>. Sin embargo, las propiedades catalíticas de los productos obtenidos por esta vía son peores que las que exhiben los productos estequiométricos<sup>77</sup>. En nuestro grupo de

investigación se han llevado a cabo experimentos con muestras correspondientes a composiciones nominales  $\text{CoMo}_y\text{O}_4$  y  $\text{NiMo}_y\text{O}_4$  ( $0.90 \leq y \leq 1.11$ )<sup>78</sup>. En el caso de los molibdatos de cobalto preparados a 973K, el único resultado destacable es un aumento en la relación  $\alpha/\beta$  con el déficit en Co ( $y > 1$ ). En los difractogramas de los molibdatos deficitarios en Ni tratados a temperaturas comprendidas entre 673 y 773 K se encontraron picos de  $\text{MoO}_3$  (JCPDS 05-0508). En cambio, en el caso de las muestras ricas en Ni ( $y < 1$ ) no se observó segregación de fases, ni la estabilización de la fase  $\beta$  comentada anteriormente.

Comparando los dos procesos se encuentra que, en el  $\text{CoMoO}_4$ , la transición  $\alpha \rightarrow \beta$  tiene lugar a unos 370°C, mientras que en el caso del  $\text{NiMoO}_4$ , a unos 600°C. Este dato, unido a la mayor energía de activación del proceso en el caso del  $\text{NiMoO}_4$ , sugiere que la fase  $\beta$ - $\text{CoMoO}_4$  es significativamente más estable que la fase  $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$  la cual, a diferencia de lo observado en el caso del  $\text{CoMoO}_4$ , no evoluciona con la aplicación de presiones ligeras.

		Fase $\alpha$	Fase $\beta$
<b>CoMoO<sub>4</sub></b>	Estructura tipo	$\alpha$ -CoMoO <sub>4</sub>	$\alpha$ -MnMoO <sub>4</sub>
	Color	Verde oscuro	Morado
	Ficha JCPDS	25-1434	21-0868
	Parámetros de celda	a = 9.67 b = 8.85 c = 7.76 $\beta$ = 113.82°	a = 10.21 b = 9.27 c = 7.02 $\beta$ = 106.9°
<b>NiMoO<sub>4</sub></b>	Estructura tipo	$\alpha$ -CoMoO <sub>4</sub>	$\alpha$ -MnMoO <sub>4</sub>
	Color	Verde claro	Amarillo intenso
	Ficha JCPDS	33-0948	45-0142
	Parámetros de celda	a = 9.51 b = 8.76 c = 7.67 $\beta$ = 113.13°	a = 10.18 b = 9.24 c = 7.02 $\beta$ = 107.09°

**Tabla 1.2.- Características de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del  $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{NiMoO}_4$ .**

Existe abundante bibliografía acerca de la preparación de las distintas fases de los molibdatos<sup>72,79,80</sup>. Así, en las primeras referencias encontradas se aplica el método cerámico a mezclas de los óxidos de cada uno de los elementos que constituyen el producto final,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . Estos compuestos son molidos e introducidos en tubos de platino sellados que se calientan por encima de  $1000^\circ\text{C}$ . Aunque este tipo de síntesis no permite el control sobre las propiedades finales del producto, gracias a estas investigaciones se avanzó en el conocimiento de las estructuras que presentan las distintas fases.

En trabajos más recientes<sup>81,82</sup> se emplean síntesis a baja temperatura, que permiten obtener materiales con propiedades superficiales más adecuadas para su uso en catálisis. Los primeros trabajos describen la coprecipitación directa a partir de disoluciones acuosas de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  y  $\text{MCl}_2$ , donde M es Co o Ni. A  $100^\circ\text{C}$  aparece un precipitado que es filtrado, lavado y calcinado a  $400^\circ\text{C}$ . En otros trabajos se emplea la vía hidrotermal, introduciendo los mismos reactivos en tubos de oro, que son sellados y sometidos a una temperatura de  $700^\circ\text{C}$  y una presión de 300 atmósferas, aunque estas condiciones suelen conducir a estructuras tipo  $\text{NiWO}_4$ . La vía más empleada y que mejores resultados ha dado hasta el momento ha sido la coprecipitación<sup>83</sup>, partiendo del heptamolibdato amónico o ácido molíbdico y del nitrato del metal de transición. El pH y la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso varían entre los distintos trabajos, aunque las condiciones óptimas se sitúan en torno a un  $\text{pH} = 5$  y una temperatura de  $85 - 95^\circ\text{C}$ . Los precursores preparados mediante este proceso son secados de distintas formas (a vacío o por evaporación a sequedad) y calcinados a temperaturas nunca inferiores a  $500^\circ\text{C}$ .

El empleo de estas vías de síntesis ha permitido preparar materiales con propiedades texturales y superficiales mejoradas con respecto a las de los obtenidos por vías de síntesis tradicionales, aunque no superan algunas dificultades: en primer lugar, las condiciones empleadas en el tratamiento térmico aplicado condicionan la fase que se obtendrá. La mayoría de las preparaciones conducen a una mezcla de fases que se somete a molienda para obtener  $\alpha$ -CoMoO<sub>4</sub>, o a posteriores tratamientos térmicos para estabilizar la fase deseada. El caso más complejo es la preparación de  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> puro. Los mejores resultados se han conseguido mediante la formación de disoluciones sólidas con NiO, soportándola sobre SiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub> por impregnación o precipitación, o encapsulándola en una matriz de sílice en un proceso Sol - Gel<sup>77,84,85</sup>. Aunque estas vías permiten la obtención de la fase  $\beta$ , en ninguno de los dos casos se obtiene como fase única, además de que las condiciones térmicas empleadas en el primer ejemplo conducen a un producto con unas propiedades similares a las que nos proporciona el método cerámico. Mazzocchia et al. han usado  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> estequiométrico como catalizador en la ODH de propano, calentando el catalizador en el reactor hasta 700°C durante 5-15 minutos en atmósfera de oxígeno y enfriando hasta la temperatura de reacción. El problema es que a 700°C, la sinterización de las partículas de NiMoO<sub>4</sub> es importante, disminuyendo el área BET de la muestra y, por tanto, su actividad catalítica: el área BET del  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> obtenido por Brito et al. por coprecipitación y calcinación a 550°C es de 38 m<sup>2</sup>/g, mientras que el área BET del  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> obtenido por enfriamiento del  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> es de 26 m<sup>2</sup>/g. Por último, aunque hay trabajos en los que se ha abordado la preparación de fases mixtas Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub>, en ninguno se ha conseguido la obtención de materiales monofásicos. Además, el empleo de temperaturas superiores a las de transición de fase potenciará, en el caso del NiMoO<sub>4</sub>, la formación de materiales bifásicos.

Recientemente, Devillers et al.<sup>86</sup> han preparado molibdatos mixtos de cobalto y níquel por el método del citrato, pero tampoco han conseguido estabilizar la fase  $\beta$  del  $\text{NiMoO}_4$  a temperatura ambiente.

### 1.5.- Sistema Co-Ni-Mo en la ODH de alcanos ligeros

En los trabajos publicados en los que se ha estudiado la actividad de los molibdatos de metales de transición podemos encontrar dos situaciones diferentes: la fase activa se emplea bien como catalizador masivo o bien como fase soportada. En este último caso, las propiedades del catalizador difieren de las del material masivo, especialmente la actividad catalítica, lo que ha de ser tenido en cuenta a la hora de comparar resultados. Un ejemplo del empleo de molibdatos de metales de transición como fase activa soportada lo encontramos en los trabajos de Grasselli et al.<sup>72,87</sup>. En ellos se empleó sílice amorfa como soporte con elevados porcentajes de fase activa. En estos trabajos, la estabilización de la fase  $\beta$  del  $\text{NiMoO}_4$  a bajas temperaturas es debida, probablemente, a las interacciones entre los grupos silanol superficiales y los grupos  $\text{MoO}_4^{2-}$ , dando lugar a estructuras  $\text{Si-O-Mo(=O)}_2\text{-Si}$ , en las que el Mo mantiene la coordinación tetraédrica<sup>86,88</sup> (figura 1.9).

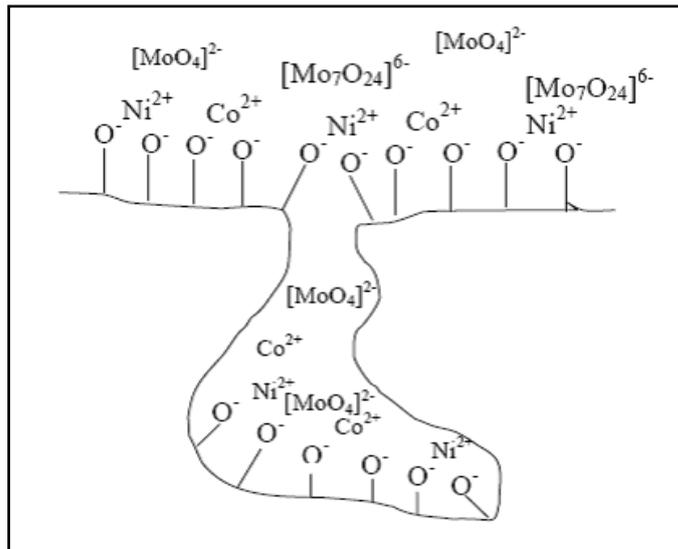


Figura 1.9.- Esquema simplificado de la interacción entre la sílice, cationes y las unidades polinucleares a pH = 4,5.

Al comparar la actividad de los molibdatos de metales de transición en la reacción de ODH de propano se ha encontrado que los valores más elevados de conversión se obtienen con los compuestos  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MoO}_4$ , mientras que la mejor selectividad hacia propeno se obtiene con el molibdato de cobalto, aunque con una baja conversión. Los molibdatos de cobalto y níquel dopados con cationes con cierto carácter básico -Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba o Zn- mejoran la selectividad, pero la conversión es demasiado baja como para ser considerados materiales activos<sup>89</sup>, si bien se sigue investigando en este campo, especialmente en el dopaje con Cs<sup>90,91,92,93,94</sup>. Los molibdatos de bismuto, hierro y cerio, que presentan la estequiometría  $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , son prácticamente inactivos para esta reacción, si bien los tres son empleados en un catalizador multifásico muy activo en la oxidación de propeno a acroleína.

Los trabajos más recientes que estudian la actividad de los molibdatos en la ODH de propano<sup>83,95</sup> se han centrado en los molibdatos de cobalto y/o níquel, pues se ha encontrado que la adición de Co y/o Ni al  $\text{MoO}_3$  provoca un

incremento en la selectividad a propeno en la ODH de propano, aunque disminuyendo la actividad total, de la que es responsable el  $\text{MoO}_3$  (enlaces  $\text{Mo=O}$ ). En los estudios sobre el molibdato de cobalto se trabaja exclusivamente con la fase  $\beta$ , estable a temperatura ambiente, independientemente del tratamiento térmico efectuado sobre la muestra. La fase  $\alpha$  no ha despertado tanto interés debido a que, a las temperaturas de trabajo del reactor, siempre superiores a  $350^\circ\text{C}$ , se produce la transición  $\alpha \rightarrow \beta$ , por lo que los esfuerzos previos para estabilizar la fase  $\alpha$  a temperatura ambiente son inútiles. En el caso del molibdato de níquel, por el contrario, la mayoría de estudios se han efectuado empleando la fase  $\alpha$ , debido a que no es posible estabilizar la fase  $\beta$  a temperatura ambiente. Sin embargo, los investigadores que lo han conseguido -soportándola sobre  $\text{SiO}_2$  o trabajando con un exceso de níquel<sup>28,77,95</sup>- apuntan que su actividad es unas tres veces superior a la de la fase  $\alpha$ , posiblemente por efecto del entorno tetraédrico del molibdeno (en la fase  $\alpha$  este entorno es octaédrico). Esta afirmación requiere, sin embargo, una cierta matización, debido a que las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso, principalmente la alimentación del reactor, que determina el carácter oxidante o reductor de la atmósfera de trabajo, pueden influir seriamente en los resultados. Lo que establecen estos estudios es que las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del  $\text{NiMoO}_4$  presentan diferencias en su actividad catalítica.

En los ensayos catalíticos realizados en estos trabajos sobre los sistemas Co-Mo-O y Ni-Mo-O se emplean temperaturas entre  $450$  y  $550^\circ\text{C}$ , consiguiéndose valores de conversión y selectividad alrededor del 15 y del 65%, respectivamente. Los resultados encontrados en la bibliografía difieren debido, posiblemente, a la distinta naturaleza de los materiales estudiados, determinada principalmente por la vía de síntesis empleada en cada caso. En la tabla 1.3 presentamos un resumen de los resultados más significativos encontrados en los diferentes estudios publicados hasta la fecha<sup>26,28,72,83,89,96,97</sup>. En las figuras 1.6 y 1.7 se puede apreciar cómo el sistema Co-Ni-Mo se encuentra entre los más activos en la ODH de propano.

Además de por las condiciones de trabajo del reactor y de la composición de los catalizadores, su actividad catalítica está fuertemente influenciada por el método de preparación. Grasselli et. al. observaron que, para materiales de la serie  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$  preparados por coprecipitación, la actividad en la ODH de propano disminuye según aumenta el contenido en cobalto en la muestra, manteniéndose constante la selectividad.

Catalizador	$T_s$ (°C)	$T_r$ (°C)	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$C_{\text{C}_3}$ (%)	$S_{\text{C}_3=}$ (%)	Ref.
$\text{CoMoO}_4$	600	500	9.3	10.9	63 <sup>a</sup>	89
$\text{Co}_{0.95}\text{MoO}_{4\pm x}$	600	500	9.3	17.3	65 <sup>a</sup>	83
$\text{Co}_{1.1}\text{MoO}_{4\pm x}$	600	500	9.4	7.7	44 <sup>a</sup>	83
$\beta\text{-CoMoO}_4^{\text{d}}$	600	560	22	15	46.4 <sup>b</sup>	72
$\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{MoO}_4^{\text{d}}$	600	560	24	15	49.7 <sup>b</sup>	72
$\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4^{\text{d}}$	600	560	33	15	71.5 <sup>b</sup>	72
$\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{MoO}_4^{\text{d}}$	500	480	332	11.5	47.4 <sup>c</sup>	26
$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{MoO}_4^{\text{d}}$	600	560	33	15	71.9 <sup>b</sup>	72
$\alpha\text{-NiMoO}_4^{\text{d}}$	600	560	39	15	66.2 <sup>b</sup>	72
$\text{NiMoO}_4$	600	432	23	12.4	35 <sup>a</sup>	89
$\text{NiMoO}_4$	500	450	58	12.8	29.7 <sup>c</sup>	
$\text{NiMoO}_4^{\text{e}}$	500	480	976	17	18.6 <sup>c</sup>	96
$\alpha\text{-NiMoO}_4$	550	500	40	9.6	49 <sup>b</sup>	28
$\beta\text{-NiMoO}_4$	700	530	-	12.5	73 <sup>b</sup>	28

Tabla 1.3.- Comparación de resultados obtenidos en la ODH de propano con catalizadores  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$ .  $T_s$  es la temperatura de síntesis de los catalizadores y  $T_r$  la temperatura de

reacción.  $C_{C_3}$  es la conversión del propano alimentado, mientras que  $S_{C_3=}$  es la selectividad a propeno. La alimentación del reactor es de <sup>a</sup> 18:7:75, <sup>b</sup> 15:15:70 y <sup>c</sup> 10:10:80. <sup>d</sup> Catalizadores soportados sobre  $SiO_2$  y <sup>e</sup> sobre MCM-41.

La gran variedad de resultados obtenidos se debe atribuir a las diferencias de actividad que presentan las distintas fases de cada uno de los molibdatos estudiados y/o a la existencia de mezclas de fases en los catalizadores sobre los que se llevan a cabo estas experiencias, dado que las vías preparativas empleadas no permiten preparar materiales monofásicos al tratar de preparar molibdatos mixtos  $Co_{1-x}Ni_xMoO_4$ . Además, las temperaturas de trabajo en el reactor catalítico suelen estar por encima de las de transición entre las dos fases. Todas estas circunstancias deben ser tenidas en cuenta durante la comparación de la actividad específica de cada una de las fases.

Se han empleado materiales de los sistemas Co-Mo-O y Ni-Mo-O como catalizadores en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) en el refinado del crudo<sup>98</sup>. A pesar de que este tipo de procesos están fuera del ámbito de nuestro estudio, el hecho de que se empleen molibdatos de cobalto o níquel como precursores de la fase activa ha recabado nuestra atención, debido a los numerosos estudios de reducibilidad que se han llevado a cabo sobre estas fases. Estos estudios<sup>95,99</sup> muestran que el  $NiMoO_4$  puede ser reducido a menor temperatura que el  $CoMoO_4$ . Además, los molibdatos de níquel y cobalto son más reactivos frente al  $H_2$  y más fácilmente reducibles que los óxidos puros de Mo en el orden siguiente:  $MoO_2 < MoO_3 < CoMoO_4 < NiMoO_4$ . Este dato explica la mayor actividad en la ODH de propano del  $NiMoO_4$ , pues ésta está determinada, entre otros factores, por la reducibilidad del catalizador, como se comentó en el apartado 1.3. Por otro lado, esta mayor reducibilidad del  $NiMoO_4$  hace necesaria una mayor proporción de oxígeno en la alimentación del reactor para mantener estable su actividad catalítica, mientras que el  $CoMoO_4$  puede operar a ratios  $O_2$  / hidrocarburos mucho menores sin ver afectada su estabilidad<sup>100</sup>.

Junto con la reducibilidad de la superficie catalítica, el carácter ácido - base de la misma es clave en la actividad de un catalizador en la ODH de propano. Las posiciones ácidas débiles favorecen la ODH a temperaturas de reacción relativamente altas, por desorción del propeno obtenido, mientras que las fuertes hacen que disminuya la selectividad a propeno, pues éste se adsorbe fuertemente y puede ser oxidado a óxidos de carbono. En este sentido, la mayor acidez del  $\text{Ni}^{2+}$  frente al  $\text{Co}^{2+}$  ha sido confirmada en numerosos estudios<sup>54,72,89,92,101,102</sup>. Por ejemplo, Yoon et al. realizaron medidas de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD) sobre una serie de molibdatos de varios metales, entre los que se encuentran el molibdato de Co y el de Ni. Así, en la figura 1.10 vemos que estos espectros de TPD están divididos en dos partes; una es un pico estrecho que aparece sobre 150 °C (posiciones ácidas débiles) y la otra es una banda muy ancha, que no desaparece hasta unos 400 °C en el caso del  $\text{CoMoO}_4$  y hasta unos 450 °C en el  $\text{NiMoO}_4$ . Como podemos apreciar en esta figura, el área de esta banda es mucho mayor en el caso del  $\text{NiMoO}_4$  que en el caso del  $\text{CoMoO}_4$ , por lo se deduce que el primero presenta una mayor concentración de sitios ácidos fuertes en su superficie que el segundo, lo cual puede ser debido al menor radio iónico del ion  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69 Å) frente al del  $\text{Co}^{2+}$  (0.75 Å)<sup>103</sup>.

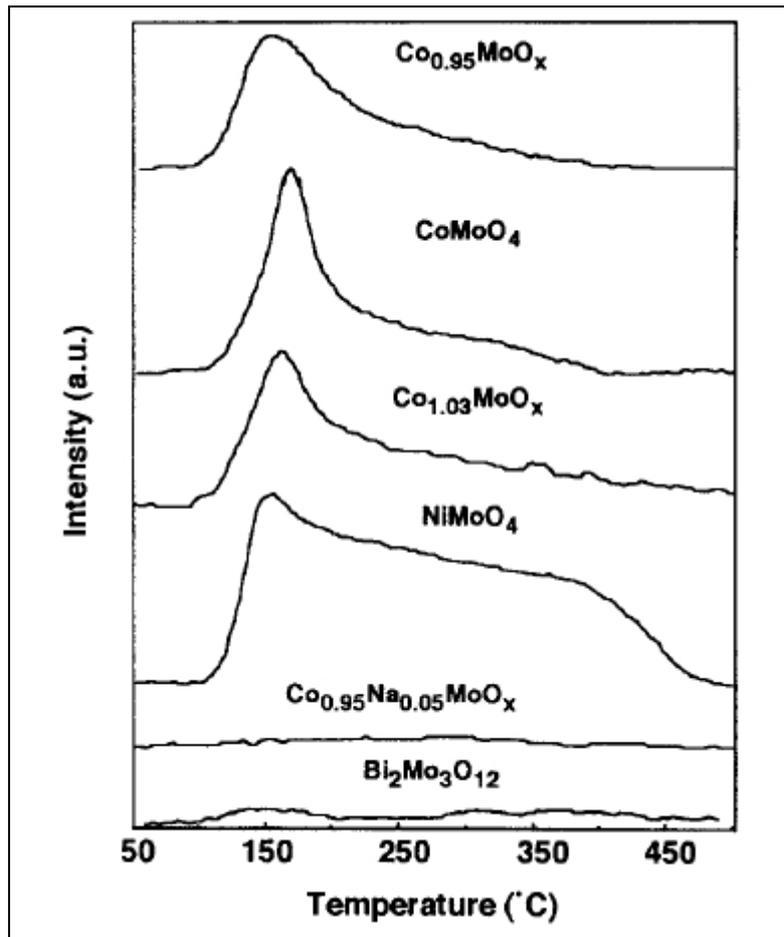


Figura 1.10.- Espectro de TPD de amoníaco adsorbido sobre varios molibdatos metálicos.

### 1.6.- Mecanismo de reacción de la ODH de alcanos ligeros

Como se ha comentado en puntos anteriores, la naturaleza y cantidad relativa de los productos formados en la reacción de ODH de alcanos ligeros no depende únicamente del catalizador, sino también de la naturaleza del alcano. Así, la selectividad a la deshidrogenación tiende a aumentar con el número de

carbonos. Esto es debido a que la facilidad de oxidación de los alcanos lineales aumenta en el mismo sentido, pues la fuerza del enlace C-H más débil disminuye con el aumento en el número de carbonos del hidrocarburo. A partir de estos datos, diversos autores han propuesto que la etapa limitante de la velocidad es la rotura del primer enlace C-H. Esta reacción puede ser heterolítica, con abstracción de un hidruro y formación de un carbocatión, u homolítica, con formación de un radical alquilo. El primer mecanismo ha sido propuesto para la ODH de propano y butano sobre catalizadores ácidos<sup>104,105</sup>, mientras que la rotura homolítica del enlace C-H es más probable sobre catalizadores con propiedades redox. Podría darse un tercer tipo de activación, consistente en la abstracción de un protón del alcano para formar un intermedio carbaniónico que podría ser transformado en un radical para ser posteriormente deshidrogenado<sup>106</sup>. Esta activación heterolítica requeriría la presencia de sitios básicos fuertes en la superficie del catalizador.

En general, el mecanismo de reacción aceptado como más probable en la ODH de alcanos ligeros es el de Mars-Van Krevelen, en el que los iones metálicos son reducidos por el hidrocarburo y reoxidados por el oxígeno alimentado<sup>107</sup>. Una característica de estos mecanismos es que la oxidación de propano a propeno es de orden cero en oxígeno<sup>108,109</sup> debido a que la etapa limitante de la velocidad de reacción implica a una molécula de hidrocarburo y a un sitio activo de la superficie catalítica. Sin embargo, los mecanismos propuestos dependen del sistema catalítico empleado. Stern y Graselli, en sus estudios sobre molibdatos mixtos de Co y Ni soportados en SiO<sub>2</sub>, han encontrado que la oxidación del propano a propeno tiene lugar a través de un mecanismo tipo Mars – Van Krevelen y han propuesto un esquema de reacciones consecutivas, en el que el propeno es el único producto primario. Parte de este propeno formado es oxidado a acroleína, que posteriormente es oxidada a CO<sub>x</sub>. Sin embargo, se forman pequeñas cantidades de CO<sub>x</sub> a partir del propeno. Las oxidaciones selectivas de propano a propeno y de propeno a acroleína son de orden cero en oxígeno, mientras que la oxidación completa

del propano hasta CO y CO<sub>2</sub> es de orden ½ en oxígeno y orden 1 en propano. Si se parte de propeno, se encuentra una dependencia del tipo  $r \propto kx/(1+Kx)$ , indicativa de que el paso determinante de la velocidad implica a una especie superficial en equilibrio de adsorción con la fase gas, con orden ½ en oxígeno. Así, la oxidación parcial de propano a propeno y de propeno a acroleína puede ser descrita, según estos autores, mediante un mecanismo tipo Mars – van Krevelen, en el que el hidrocarburo adsorbido reacciona con los oxígenos de red, nucleófilos. Por otro lado, la oxidación completa de propeno a CO<sub>x</sub> puede ser descrita por medio de un mecanismo de Langmuir – Hinshelwood, en el que el hidrocarburo reacciona con un oxígeno adsorbido y disociado (electrófilo). Se ha comprobado, por medio de estudios isotópicos de la activación de propano y propeno, que las respectivas etapas controlantes de la velocidad son la abstracción de hidrógeno de un grupo metilénico y de una posición alílica (hidrógeno  $\alpha$ ).

Sautel et al.<sup>110</sup>, en sus estudios con  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub>, en los que el catalizador es activado a 700 °C en el reactor antes de comenzar la reacción, encontraron que, al igual que en el caso anterior, los órdenes parciales de propano y oxígeno son próximos a 1 y a 0, respectivamente, por lo que el oxígeno gaseoso no es el responsable directo de la ODH, que sigue un mecanismo tipo Mars – van Krevelen (figura 1.11). Del Rosso et al. llegaron a la misma conclusión, empleando  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub><sup>111</sup>. En el caso del  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> se ha propuesto que la ODH de propano puede ser descrita en seis etapas:

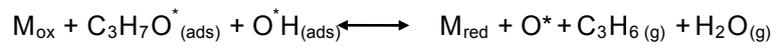
- 1) Adsorción del propano sobre la superficie catalítica, formación de un enlace con un oxígeno de red (O\*):



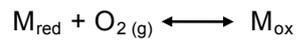
- 2) Oxidación del propano adsorbido por otro oxígeno de red:



3,4) Desorción de productos (propeno y agua):



5,6) Adsorción de oxígeno sobre la superficie catalítica y relleno de vacantes:



La etapa limitante es, o bien la adsorción del propano (etapa 1), o bien la reacción entre el propano adsorbido y el oxígeno de red (etapa 2).

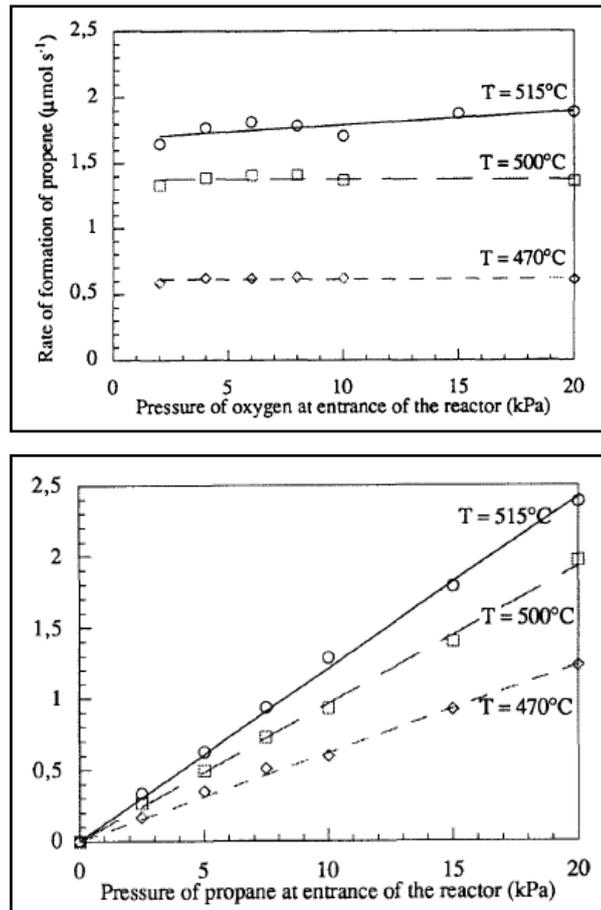


Figura 1.11.- Velocidades de formación de propano en función de la presión parcial de oxígeno y de propano.

Según Barsan et al. en su estudio de la ODH de propano sobre  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MoO}_4$ , el mecanismo más probable es también tipo Mars – van Krevelen, pero sin distinguir si está implicado un átomo o dos de oxígeno de red en la reducción de la superficie catalítica.

El papel del Mo(V) como especie activa ha sido reconocido por diferentes autores. Por ejemplo, Abello et al.<sup>112,113</sup> sugieren la implicación de especies Mo(V) en la ODH de propano para catalizadores Mg-Mo-O. La caracterización

por diferentes técnicas, particularmente XPS y EPR, han proporcionado indicios de que el sitio activo podría ser una forma no saturada coordinadamente de Mo(V), generada por la reducción de la superficie catalítica por parte del propano. Khan y Somorjai<sup>114</sup> propusieron que los sitios activos en los catalizadores basados en molibdeno son pares Mo(VI) / Mo(V), implicados en el mecanismo redox que conduce a la obtención del propeno.

Creaser y Andersson<sup>115</sup>, en sus estudios de ODH de propano sobre catalizadores V-Mg-O, consideran también que tiene lugar a través de un sistema de reacciones consecutivo que siguen un mecanismo tipo Mars – Van Krevelen. En cambio, Pantazidis y Mirodatos<sup>116</sup> sugieren que la oxidación, selectiva y no selectiva, del propano tiene lugar sobre los mismos centros activos del catalizador (también V-Mg-O), mediante un sistema de reacciones en paralelo, implicando diferentes tipos de oxígeno: oxígeno de red, nucleófilo, en la oxidación selectiva a alqueno y oxígeno adsorbido, electrófilo, en la oxidación completa del alcano.

También se han propuesto otros mecanismos, basados en la adsorción del hidrocarburo sobre la superficie del catalizador, como, por ejemplo, los mecanismos Rideal-Eley<sup>117</sup> (reacción entre propano adsorbido y oxígeno gaseoso, sobre catalizadores V/AlPO<sub>4</sub>) o Langmuir – Hinshelwood, en el que propano y oxígeno se adsorben y, luego, reaccionan entre sí (monolitos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubiertos de Pt y Cs-Cr-Mo-Al-O). Buyenskaya y Baerns, sobre catalizadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1 wt%)/TiO<sub>2</sub>, han propuesto un mecanismo basado en la reacción de radicales propilo desorbidos con oxígeno gaseoso<sup>118</sup>.

El estudio del mecanismo de activación del alcano es, como vemos, un problema abierto. La comparación detallada de las velocidades de reacción o de las conversiones de diferentes alcanos lineales en un catalizador dado es una tarea complicada, debido a las diferentes condiciones en las que se han preparado los catalizadores y se han realizado los experimentos. Según Cavani

et al., en las diferentes revisiones que se han publicado hasta la fecha falta una reinterpretación que reúna todos los factores mencionados y que proporcione una visión general del mecanismo de la ODH de propano. Estas informaciones contradictorias derivan también del empleo de diferentes condiciones experimentales en los tests catalíticos. Por ejemplo, en muchas ocasiones se emplean atmósferas pobres en oxígeno para reducir la superficie catalítica y optimizar la selectividad a olefina<sup>119</sup>, lo que puede llevar a la conversión total del oxígeno. Esto puede afectar a las propiedades redox de los cationes metálicos, modificando la superficie activa y afectando al mecanismo de la reacción. Además, dependiendo de la temperatura de la reacción, la formación de H<sub>2</sub> puede ser significativa.

La oxidación catalítica debe ser vista como un proceso dinámico, en el que las diferentes reacciones parciales pueden tener diferentes constantes de velocidad. La comprensión de los fenómenos superficiales e interfaciales que tienen lugar en los catalizadores de las reacciones de oxidación selectiva no es completa todavía.

## 1.7.- Métodos de preparación de catalizadores heterogéneos

En el diseño y puesta a punto de un proceso industrial que incluya una etapa de reacción catalizada en fase heterogénea, el control de las propiedades masivas de los catalizadores empleados es un aspecto crítico, dado que éstas inciden estrechamente en el rendimiento global del proceso y, consecuentemente, en su rentabilidad<sup>120</sup>

Limitándonos al campo de la catálisis heterogénea -área donde se centra nuestro interés- hemos de tener presente cuáles son los requisitos que, de forma genérica, debe exhibir un catalizador.

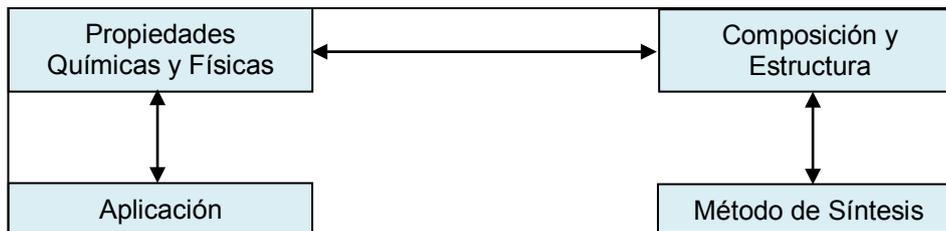
En primer lugar, es obvio que la composición del catalizador empleado tendrá una influencia crítica en su comportamiento debido a factores intrínsecos derivados de su naturaleza o de la de las especies o elementos que lo compongan. Por ejemplo, los metales de transición suelen ser buenos catalizadores en reacciones en las que interviene el  $H_2$ , mientras que muchos de los óxidos de estos mismos metales de transición son activos en reacciones de oxidación en las que interviene el  $O_2$ .

Por otro lado, una de las características de la catálisis heterogénea es que se trata de un fenómeno básicamente de superficie, dado que la interacción entre los reactivos y el catalizador se efectúa en su superficie. Por tanto, cuanto mayor sea la superficie accesible tendremos, a priori, un sistema con un rendimiento superior por unidad de masa del catalizador<sup>121</sup>.

En términos generales, el rendimiento de un determinado material en una aplicación concreta estará influenciado principalmente por sus propiedades físico-químicas que, a su vez, están marcadas por su estructura<sup>122</sup>. La relación entre la estructura de un sólido y sus propiedades físicas es un tema ampliamente estudiado desde un punto de vista tanto básico como aplicado, y

son numerosos los casos en los que se han podido realizar predicciones a partir de correlaciones entre la estructura que adopta un cierto material y las propiedades que éste va a presentar.

La estructura y la microestructura que presente un material estará determinada, además de por su composición, por el método preparativo empleado. Por ello, a través del control sobre la vía de síntesis utilizada podremos incidir sobre el rendimiento y las propiedades finales -eléctricas, magnéticas, ópticas y catalíticas- del material (ver figura 1.12).



**Figura 1.12.- Esquema de los parámetros implicados en el control de las propiedades de un material.**

La Química del Estado Sólido es una de las herramientas de las que dispone la Ciencia de los Materiales a la hora de emprender el diseño y la síntesis de nuevos materiales con propiedades predecibles y controlables<sup>123</sup>. Gracias a los avances desarrollados en este área durante las últimas décadas se han multiplicado las opciones de las que disponen los investigadores a la hora de plantearse la preparación de nuevos materiales o la revisión, con vistas a una mejora, de métodos de preparación de materiales ya conocidos.

La principal limitación que presentan las reacciones entre sólidos es la elevada distancia que han de recorrer los átomos o iones de los reactivos para redistribuirse y reaccionar, formando el nuevo compuesto<sup>124</sup>. La movilidad de un determinado átomo/ión en el seno de un sólido viene expresada por su coeficiente de difusión que, a su vez, es función de la carga y el tamaño del ión,

el tipo de material por el que difunde, su estructura -y por tanto su densidad- y la temperatura. Así mismo, existen otros factores como la concentración de defectos -vacantes, posiciones intersticiales y dislocaciones-, la presencia de impurezas o el grado de contacto en las fronteras de grano, que también influyen en la movilidad de las especies que difunden.

La primera idea que surge para incrementar la movilidad de una especie concreta en un sistema -y acelerar así la reacción- es aumentar la temperatura. Como la cinética de las reacciones en estado sólido suele estar controlada por la difusión, si se trabaja a temperaturas moderadas sus velocidades suelen ser muy bajas.

Históricamente, la filosofía que subyace en los métodos empleados a la hora de llevar a cabo una reacción entre sólidos se puede expresar como “*a temperatura lo suficientemente elevada, cualquier cosa reacciona con cualquier cosa*”. Aportando el calor necesario aumentamos las velocidades de difusión de las especies involucradas en el proceso, con lo que la velocidad a la que transcurre la reacción la hace viable dentro de una escala de tiempo razonable. Sin embargo, con esta forma de trabajo se pierde el control sobre las características finales del material, en especial sobre la microestructura y las propiedades texturales. El método cerámico<sup>125,126,127,128,129,130</sup> y algunos métodos físicos como la deposición física o química de vapor, o los métodos de “sputtering” están fundamentados en esta idea.

Hasta que no surgió la necesidad de preparar materiales con propiedades nuevas y mejoradas no se buscaron vías alternativas que, a través del control de las variables experimentales del método de preparación, permitieran controlar y optimizar las propiedades finales de los productos<sup>131</sup>.

En la última década se ha destinado un gran esfuerzo a la investigación dirigida a la preparación y procesado de nanomateriales y la fabricación de

dispositivos basados en ellos. El interés en este tipo de materiales viene dado por la aparición de propiedades nuevas cuando los tamaños de las partículas se aproximan al de la longitud crítica de los fenómenos puestos en juego. Sus aplicaciones se basan tanto en estos efectos de confinamiento como en su elevada área superficial, derivada de los bajos tamaños de partícula, y comprenden sectores tan diversos como la ingeniería optoelectrónica, el registro magnético, el procesado de cerámicas, los materiales metálicos avanzados, la bioingeniería y la catálisis heterogénea<sup>132,133,134,135</sup>. El actual desarrollo de todas estas disciplinas no habría sido posible sin el diseño y la optimización de nuevas vías de preparación a través de reacciones en estado sólido a temperaturas moderadas.

La clave de los nuevos métodos de síntesis desarrollados consiste en minimizar las distancias de difusión entre los átomos que reaccionan. De esta forma se evita el empleo de temperaturas elevadas, ya que los átomos no deben difundir a grandes distancias para ponerse en contacto. La filosofía ha pasado de ser *“aumentar la temperatura y, por tanto, la movilidad de los átomos”* a *“disminuir las distancias que separan los átomos que deben reaccionar”*. En este sentido se han desarrollado diferentes métodos químicos de preparación de materiales basados en el empleo de precursores, ordenados<sup>136,137</sup> o desordenados, que contienen los elementos necesarios para la obtención del producto final dispersos a escala atómica y en la relación estequiométrica adecuada. Estos precursores deben descomponerse a temperaturas relativamente bajas (al menos inferiores a las empleadas en el método cerámico) e, idealmente, los subproductos derivados de su descomposición deberán ser gaseosos para evitar la presencia de impurezas o de subproductos que entorpezcan el avance de la reacción. En las últimas décadas se han diseñado diversas estrategias destinadas a la preparación de precursores desordenados:

### Coprecipitación

Una de las vías clásicas para el aislamiento de estos precursores es la coprecipitación. Partiendo de disoluciones que contienen los elementos necesarios, podemos inducir su precipitación variando alguno de los parámetros del sistema: pH, temperatura o constante dieléctrica del medio, mediante la adición de agentes precipitantes o por evaporación del disolvente. De esta forma conseguimos aislar un sólido que puede ser empleado como reactivo debido a que, idealmente, contiene una mezcla a escala atómica de los elementos requeridos en la proporción adecuada.

Aunque este método ha sido empleado con éxito en multitud de sistemas simples, especialmente a la hora de preparar óxidos binarios de metales de transición<sup>138</sup>, es poco efectivo si los reactivos tienen solubilidades muy diferentes, no precipitan a la misma velocidad o si tienen tendencia a formar disoluciones sobresaturadas. Estos inconvenientes son más acusados en el caso de sistemas complejos.

### Sol-Gel

Esta vía de preparación de materiales se basa en las reacciones de hidrólisis y condensación que pueden ocurrir cuando ponemos en disolución compuestos metal-orgánicos, tales como alcóxidos, formiatos, acetatos, acetil-acetonatos u organometálicos<sup>139</sup>. Tras una hidrólisis inicial, y a través de mecanismos de polimerización, se forman soles y/o geles que, tras un secado y/o calcinación, dan lugar al óxido final<sup>140,141,142</sup>.

Las características del gel, que van a incidir estrechamente en las del material final, dependerán básicamente de cómo haya evolucionado la hidrólisis y la policondensación, procesos regidos por el pH, la temperatura, el tiempo, la naturaleza y concentración de los distintos compuestos, la relación

H<sub>2</sub>O:alcóxido y la presencia de catalizadores -hidrólisis ácida o básica-. Esto hace que la vía sol-gel pueda ser compleja y de difícil reproducibilidad, debido a que se requiere un estricto control sobre numerosos parámetros experimentales. Aunque se han obtenido muy buenos resultados en sistemas concretos, es difícil su extensión a otros más complejos o a aquellos en los que no se encuentren disponibles compuestos metal-orgánicos de todos los elementos necesarios.

#### Secado de aerosoles

Este método permite la obtención de materiales nanométricos con una homogeneidad química muy elevada mediante la proyección de una disolución nebulizada -que contiene los elementos requeridos- sobre una placa metálica caliente o un chorro de gas caliente en contracorriente, de forma que el disolvente es eliminado de forma cuasi instantánea. Gracias a ello obtenemos un sólido que contiene una mezcla de los elementos a escala atómica. Este sólido es un precursor que dará lugar al material final mediante un tratamiento térmico adecuado. Este método, a primera vista muy atractivo, requiere de un sistema experimental complejo y caro. Además, la formación de partículas tan pequeñas y dispersas dificulta el cambio de la preparación a un sistema diferente, debido a la más que posible contaminación de los nuevos productos. Es, por tanto, un sistema efectivo para la preparación en continuo de un único precursor/material, aunque de aplicabilidad limitada debido a su baja versatilidad. Empleando disoluciones de acetilacetatos de níquel, zinc y hierro en butanol, Xu et al.<sup>143</sup> han preparado fases del tipo Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tratando los precursores obtenidos a temperaturas de 500°C.

### Liofilización

Como hemos visto, las vías de síntesis descritas hasta este momento permiten, dada la disminución de las temperaturas empleadas, un buen control sobre las propiedades de los materiales finales, especialmente a nivel textural y de tamaño de partícula. Esto ha supuesto un importante avance en la Ciencia de los Materiales.

Sin embargo, a pesar de los progresos realizados, seguimos encontrando importantes limitaciones para la aplicación de la mayoría de los métodos de preparación descritos, tales como la baja versatilidad de los métodos físicos, las dificultades en la obtención de sistemas complejos que contengan más de dos cationes y las limitaciones en la cantidad de material preparado (baja productividad). Esto hace que sólo sean aplicables en la preparación de materiales con un elevado valor añadido.

A lo largo de los últimos 18 años, el Grupo de Nanomateriales del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia ha venido empleando la liofilización de disoluciones para aislar precursores desordenados, con los que se ha preparado una gran variedad de materiales: óxidos, nitruros, carburos, oxinitruros y oxicarburos<sup>78,144,145,146,147</sup>, siempre en condiciones suaves y, por tanto, con propiedades mejoradas respecto a las de los mismos materiales preparados por otras vías, especialmente en lo referente a propiedades de superficie.

Las bases del proceso están en buen acuerdo con el **objetivo genérico** que comparten todas las denominadas nuevas vías de síntesis: **disminuir las distancias que han de recorrer las diferentes especies para que la reacción pueda completarse en las condiciones más suaves posibles**. Así, la liofilización permite aislar sólidos en los que la dispersión que presentan los átomos es similar a la que existe en el seno de una disolución estable, de la que, tras ser congelada bruscamente, se elimina el disolvente. Hasta aquí,

podría compararse con vías como la precipitación o la evaporación a sequedad. La diferencia radica en que, en estos últimos métodos, durante el proceso de aislamiento del precursor, variamos el entorno y la estabilidad de las especies presentes. Sin embargo, al liofilizar eliminamos el disolvente sin introducir ninguna variación en el estado que presentaban los átomos en disolución. Por ello, finalmente conseguimos aislar un sólido en el que los elementos deseados están dispersos con una homogeneidad similar a la de la disolución inicial. De esta forma obtenemos precursores amorfos, altamente homogéneos, con distancias mínimas entre los elementos implicados en el proceso y en un estado termodinámicamente inestable, por lo que reaccionarán rápidamente en condiciones suaves.

El paso clave del proceso, la eliminación del disolvente, lo efectuamos por medio de la liofilización, es decir, mediante la sublimación del disolvente. Para ello tendremos que congelar la disolución y someterla a secado bajo condiciones de presión y temperatura inferiores de las del punto triple de su disolvente para que la sublimación esté termodinámicamente favorecida frente a la fusión. A priori, una de las ventajas más evidentes del método es que tan sólo hemos de preparar una disolución estable que contenga los elementos requeridos en la relación estequiométrica deseada, para poder preparar un precursor adecuado. El proceso detallado se puede encontrar en la Tesis doctoral de David Vie Giner<sup>148</sup>.



Figura 1.13.- Liofilizador Telstar Cryodos en funcionamiento.

## 1.8.- Bibliografía

- <sup>1</sup> D. Wolf, N. Dropka, Q. Smejkal, O. Buyevskaya, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 713.
- <sup>2</sup> F. Cavani, F. Trifirò, *Catal. Today* 24 (1995) 307.
- <sup>3</sup> <http://pubs.acs.org/cen/coverstory/83/8312petrochemicals.html>
- <sup>4</sup> <http://www.petrochemistry.net/?HID=99>
- <sup>5</sup> M. Baerns, O. Buyevskaya, *Catal. Today* 45 (1998) 13.
- <sup>6</sup> L. M. Madeira, M. F. Portela, C. Mazzocchia, *Catal. Rev.* 46 (2004) 53.
- <sup>7</sup> F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113.
- <sup>8</sup> E. A. Mamedov, V. Cortés, *Appl. Catal. A* 127 (1995) 1.
- <sup>9</sup> M. M. Bashin, J. M. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 397.
- <sup>10</sup> R. K. Grasselli, *Catal. Today* 49 (1999) 141.
- <sup>11</sup> H. H. Kung, *Adv. Catal.* 40, 1 (1994).
- <sup>12</sup> H. H. Kung, M. C. Kung, *Appl. Catal. A* 157, 105 (1997).
- <sup>13</sup> T. Blasco, J. M. López – Nieto, *Appl. Catal. A* 157, 117 (1997).
- <sup>14</sup> T. Imai, *US Patent* 4 (1983) 418, 237.
- <sup>15</sup> T. Imai, R. J. Smidt, *US Patent* 4 (1989) 886, 928.
- <sup>16</sup> J. N. Armor, *Appl. Catal.* 49 (1989) 1.
- <sup>17</sup> M. M. Barsan, F. C. Thyron, *Catal. Today* 81 (2003) 159.
- <sup>18</sup> V. Cortés Corberán, *Catal. Today* 99 (2005) 33.
- <sup>19</sup> O. Lezla, E. Bordes, P. Courtine, G. Hecquet, *J. Catal.* 170 (1997) 346.
- <sup>20</sup> R. X. Valenzuela, G. Bueno, V. Cortés Corberán, Y. Xu, C. Chen, *Catal. Today* 61 (2000) 43.
- <sup>21</sup> M. Huff, L. D. Schmidt, *J. Catal.* 149 (1994) 127.
- <sup>22</sup> M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavalley, *Appl. Catal. A* 145 (1996) 1.
- <sup>23</sup> E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *J. Catal.* 237 (2006) 175.
- <sup>24</sup> L. Madeira, M. F. Portela, *Catal. Rev.* 44 (2002) 247.
- <sup>25</sup> F. Trifirò, *Catal. Today* 41 (1998) 21.

- 
- <sup>26</sup> A. Maione, P. Ruiz, M. Devillers, *Catal. Today* 91-92 (2004) 121.
- <sup>27</sup> J. Haber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 1.
- <sup>28</sup> C. Mazzocchia, C. Aboumrad, C. Diagne, E. Tempesti, J. M. Hermann, G. Thomas, *Cat. Letters* 10 (1991) 181.
- <sup>29</sup> G. Thomas, M. Sautel, A. Kaddouri, C. Mazzocchia, *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 775.
- <sup>30</sup> A. Steinbrunn, A. Tahru, J. C. Colson, *Sol. St. Ionics* 49 (1991) 99.
- <sup>31</sup> M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, *J.Cat.* 105 (1987) 483.
- <sup>32</sup> P. M. Michalakos, M.C. Kung, I. Jahan, H. H. Kung, *J. Catal.* 140 (1993) 226.
- <sup>33</sup> M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Catal.* 134 (1992) 68.
- <sup>34</sup> A. Corma, J. López Nieto, N. Paredes, M. Pérez, Y. Shen, H. Cao and S. L. Suib, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1992) 213.
- <sup>35</sup> J. G. Eon, R. Olier, J. C. Volta, *J. Catal.* 145 (1994) 318.
- <sup>36</sup> O. S. Owen, H. H. Kung, *J. Mol. Catal.* 79 (1993) 265.
- <sup>37</sup> S. Blanco, S. R. G. Carrazán, V. Rives, *Appl. Catal. A* 342 (2008) 93.
- <sup>38</sup> T. Blasco, A. Galli, J.M. López – Nieto, F. Trifirò, *J. Catal.* 169 (1997) 203.
- <sup>39</sup> M. D. Argyle, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
- <sup>40</sup> A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 181 (1999) 205.
- <sup>41</sup> N. Steinfeldt, D. Müller, H. Berndt, *Appl. Catal. A* 272 (2004) 201.
- <sup>42</sup> E. V. Kondratenko, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 133.
- <sup>43</sup> G. Mul, M. A. Bañares, G. García Cortez, B. van der Linden, S. J. Khatib, J. A. Moulijn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4378.
- <sup>44</sup> A. Christodoulakis, M. Machli, A. A. Lemonidou, S. Bogoshian, *J. Catal.* 222 (2004) 293.
- <sup>45</sup> K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia *J. Catal.* 186 (1999) 325.
- <sup>46</sup> K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* 192 (2000) 197.
- <sup>47</sup> M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5421.
- <sup>48</sup> F. Klose, M. Joshi, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 101.

- 
- <sup>49</sup> M. A. Bañares, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 359.
- <sup>50</sup> L. J. Burcham, m. Badlani, I. E. Wachs, *J. Catal.* 203 (2001) 104.
- <sup>51</sup> E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, *Catal. Today* 112 (2006) 60.
- <sup>52</sup> N. Ballarini, F. Cavani, A. Cericola, C. Cortelli, M. Ferrari, F. Trifirò, G. Capannelli, A. Comite, R. Catani, U. Cornaro, *Catal. Today* 91/92 (2004) 99.
- <sup>53</sup> A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. A. Vasalos, *Catal. Today* 61 (2000) 333.
- <sup>54</sup> G. Martra, F. Arena, S. Coluccia, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Catal. Today* 63 (2000) 197.
- <sup>55</sup> K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1292.
- <sup>56</sup> A. Corma, J. M. López-Nieto, N. Paredes, *J. Catal.* 144, 415 (1993).
- <sup>57</sup> M. Machli, E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal. A* 236 (2002) 23.
- <sup>58</sup> R. X. Valenzuela, V. Cortés Corberán, *Top. Catal.* 11/12 (2000) 153.
- <sup>59</sup> E. Heracleous, M. Machli, A. A. Lemonidou, I. A. Vasalos, *J. Mol. Catal. A* 232 (2005) 29.
- <sup>60</sup> M. A. Bañares, S. J. Khatib, *Catal. Today* 96 (2004) 251.
- <sup>61</sup> K. Chen, S. Xie, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 198 (2001) 232.
- <sup>62</sup> K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A.T. Bell, *J. Catal.* 189 (200) 421.
- <sup>63</sup> E. Heracleous, A. A. Lemonidou, *Catal. Today* 112 (2006) 23.
- <sup>64</sup> K. Chen, S. Xie, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 195 (2000) 244.
- <sup>65</sup> J. A. Rodríguez, S. Chaturvedi, J. Hanson, A. Albornoz, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 1347.
- <sup>66</sup> A. W. Sleight, B. C. Chamberland, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1672.
- <sup>67</sup> A. P. Young, C. M. Schwartz, *Science*, 141 (1963) 348.
- <sup>68</sup> G. W. Smith, J. A. Ibers, *Acta Cryst.* 19 (1965) 269.
- <sup>69</sup> S. C. Abrahams, J. M. Reddy, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 2533.
- <sup>70</sup> C. Mazzocchia, F. DiRenzo, C. Aboumrad, G. Thomas, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 228.
- <sup>71</sup> A. W. Sleight, *Acta Cryst. B.* 28 (1972) 2899.
- <sup>72</sup> D. L. Stern, R. K. Grasselli, *J. Catal.*, 1997, 167, 550.

- <sup>73</sup> J. A. Rodríguez, J. Hanson, S. Chaturvedi, A. Maiti, J. L. Brito, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 935.
- <sup>74</sup> A. Kaddouri, R. Del Rosso, C. Mazzocchia, D. Fumagalli, *J. Therm. Anal. Calorim.* 63 (2001) 267.
- <sup>75</sup> L.M. Plyasova, M.M. Andrushkevich, B.A. Buyanov, I. Itemberg, *Kinet. Katal.* 14 (1973) 1345.
- <sup>76</sup> F. Di Renzo, C. Mazzocchia, G. Thomas, A. M. Vernay, *Reactivity of Solids* 6 (1988) 145.
- <sup>77</sup> D. Cauzzi, M. Deltratti, G. Predieri, A. Tiripicchio, A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti, A. Armigliato, C. Vignali, *Appl. Catal. A.* 182 (1999) 125.
- <sup>78</sup> D. Vie, E. Martínez, F. Sapiña, J. V. Folgado, A. Beltrán, R. X. Valenzuela, V. Cortés Corberán, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1697.
- <sup>79</sup> J. L. Brito, A. L. Barbosa, *J. Catal.* 171 (1997) 467.
- <sup>80</sup> C. Mazzocchia, F. DiRenzo, P. Centola, R. Del Rosso in *Chemistry and uses of Molybdenum* (Eds. H. F. Barry, P. C. H. Mitchell), Golden, CO, 183, p. 406.
- <sup>81</sup> F. Trifirò, G. Caputo, P. L. Villa, *J. Less-Common Met.* 36 (1974) 305.
- <sup>82</sup> J. L. Brito, A. L. Barbosa, A. Albornoz, F. Severino, J. Caine, *Catal. Lett.* 26 (1994) 329.
- <sup>83</sup> Y. S. Yoon, W. Ueda, Y. Moro-oka, *Top. Catal.* 3 (1996) 265.
- <sup>84</sup> C.R. Dias, R. Zavoianu, M.F. Portela, *Catal. Commun.* 3 (2002) 85.
- <sup>85</sup> R. Zavoianu, C. R. Dias, M. F. Portela, *Catal. Commun.* 2 (2001) 37.
- <sup>86</sup> A. Maione, M. Devillers, *J. Sol. St. Chem.* 177 (2004) 2339.
- <sup>87</sup> D. L. Stern, R. K. Grasselli, *J. Catal.* 167 (1997) 560.
- <sup>88</sup> Andrea Maione, Tesis Doctoral: Pure and Modified Nickel and Cobalt Molybdates as Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane, Université catholique de Louvain, Faculté des Sciences. 2005.
- <sup>89</sup> Y. S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-oka, K. W. Lee, *Catal. Today*, 1995 (24) 327.
- <sup>90</sup> L. M. Madeira, M. F. Portela, *Appl. Catal. A* 281 (2005) 17.

- 
- <sup>91</sup> L. M. Madeira, J. M. Herrmann, J. Disdier, M. F. Portela, F. G. Freire, *Appl. Catal. A* 235 (2002) 1.
- <sup>92</sup> L. M. Madeira, M. F. Portela, C. Mazzocchia, A. Kaddouri, R. Anuchinsky, *Cat. Today* 40 (1998) 229.
- <sup>93</sup> R. M. Martín-Aranda, M. F. Portela, L. M. Madeira, F. Freire, M. Oliveira, *Appl. Catal. A* 127 (1995) 201.
- <sup>94</sup> B. Y. Jibril, S. M. Al-Zahrani, A. E. Abasaeed, R. Hughes, *Chem. Eng. J.* 103 (2004) 59.
- <sup>95</sup> R. Zavoianu, C. R. Dias, A. P. Vieira, M. F. Portela, *Appl. Catal. A* 298 (2006) 40.
- <sup>96</sup> O. Demoulin, I. Seunier, F. Dury, M. Navez, R. Rachwalik, B. Sulikowski, S. R. González-Carrazán, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, *Catal. Today* 99 (2005) 217.
- <sup>97</sup> O. Demoulin, F. Dury, M. Navez, E. M. Gaigneaux, P. Ruiz, *Catal. Today* 91-92 (2004) 27.
- <sup>98</sup> D. Li, T. Sato, *J. Catal.* 170 (1997) 357
- <sup>99</sup> J. A. Rodriguez, S. Chaturvedy, J. C. Hanson, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 770.
- <sup>100</sup> N. V. Nekrasov, N. A. Gaidai, Yu. A. Agafonov, S. L. Kiperman, V. Cortés, M. F. Portela, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 1901.
- <sup>101</sup> F. J. Maldonado – Hódar, L. M. Madeira, M. F. Portela, R. M. Martín Aranda, F. Freire, *J. Mol. Catal. A* 111 (1996) 313.
- <sup>102</sup> T. Blasco, P. Concepción, J. M. López Nieto, J. Pérez Pariente, *J. Catal.* 152 (1995) 1.
- <sup>103</sup> N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Ed. Butterworth – Heinemann, p. 1295.
- <sup>104</sup> I. Matsuura and N. Kimura, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994) 271.
- <sup>105</sup> G. Busca, G. Centi and F. Trifirò, *Appl. Catal.* 25 (1986) 265.
- <sup>106</sup> N. D. Chuvylkin, G. M. Zhidomirov, V. B. Kazanskii, *Kinet. Katal.* 18 (1977) 610.
- <sup>107</sup> P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* 58 (2000) 1.

- 
- <sup>108</sup> J. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.* 3 (1954) 41.
- <sup>109</sup> J. Haber, W. Turek, *J. Catal.* 190 (2000) 320.
- <sup>110</sup> M. Sautel, G. Thomas, A. Kaddouri, C. Mazzocchia, R. Anouchinsky, *Appl. Catal. A* 155 (1997) 217.
- <sup>111</sup> R. Del Rosso, A. Kaddouri, R. Anouchinsky, C. Mazzocchia, P. Gronchi, P. Centola, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 135:2 (1998) 181.
- <sup>112</sup> M. C. Abello, M. F. Gómez, L. E. Cadus, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35:7 (1996) 2137.
- <sup>113</sup> L. E. Cadus, M. C. Abello, M. F. Gómez, J. B. Rivarola, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35:1 (1996) 14.
- <sup>114</sup> M. M. Khan, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 91:2 (1985) 263.
- <sup>115</sup> D. Creaser, B. Andersson, *Appl. Catal. A* 141 (1996) 131.
- <sup>116</sup> A. Pantazidis, S. A. Bucholz, H. W. Zanthooff, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Catal. Today* 40 (1998) 207.
- <sup>117</sup> S. Lars, T. Andersson, *Appl. Catal. A* 112, 1994, 209-218.
- <sup>118</sup> O. V. Buyenskaya, M. Baerns, *Catal. Today* 42 (1998) 315.
- <sup>119</sup> A. Brückner, E. Kondratenko, *Cat. Today* 113 (2006) 16.
- <sup>120</sup> J. F. LePage, "Preparation of Solid Catalysts" (Ed. By G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), John Wiley & Sons, 1999.
- <sup>121</sup> J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 477.
- <sup>122</sup> T. Okuhara, M. Misono en "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", p. 2889, John Wiley & Sons, 1994.
- <sup>123</sup> D. Beltrán, "Preparación de Materiales: Métodos Químicos". Universidad de Verano de El Escorial, 1991.
- <sup>124</sup> A. Wold, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 531.
- <sup>125</sup> A. R. West, "Solid State Chemistry and Its Applications", John Wiley & Sons, 1984.
- <sup>126</sup> H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10, 1971, 43.
- <sup>127</sup> A. L. Robinson, *Science*, 233 (1986) 25.
- <sup>128</sup> A. von Hippel, *Science*, 133 (1962) 91

- 
- <sup>129</sup> R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", Cambridge University Press, 1952.
- <sup>130</sup> C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 288.
- <sup>131</sup> J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 27 (1988) 1673.
- <sup>132</sup> C & En, 1999, June 7, 25.
- <sup>133</sup> G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* 254 (1991) 1313.
- <sup>134</sup> S. Rhee, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (2002) 1318.
- <sup>135</sup> J. D. Hopwood, S. Mann, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1819.
- <sup>136</sup> C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar, A. K. Ganduli, A. Ramanan, L. Ganapathi, *J. Mat. Res.* 1 (1986) 280.
- <sup>137</sup> C. N. R. Rao, R. Nagarajan, R. Vijayaraghavan, *Supercond. Sci. Tech.* 6 (1993) 1.
- <sup>138</sup> H. M. Jang, K. W. Moon, J. H. Moon, H. S. Shin, S. J. K. Kwon, S. Baik en "Better Ceramics through Chemistry III" (Ed. C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich) vol. 121, 1988.
- <sup>139</sup> J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259.
- <sup>140</sup> M. Dutoit, M. Schneider, R. Hutter, A. Baiker, *J. Catal.* 164 (1996) 433.
- <sup>141</sup> J. Livage en "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", p. 3836, John Wiley and Sons, 1994.
- <sup>142</sup> J. El Haskouri, Tesis doctoral, Universitat de València, 2000.
- <sup>143</sup> W. W. Xu, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Mat. Res. Bull.* 25 (1990) 1385.
- <sup>144</sup> Y. Ng-Lee, F. Sapiña, E. Martínez, J. V. Folgado, R. Ibáñez, D. Beltrán, F. Lloret, A. Segura, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1905.
- <sup>145</sup> A. González, E. Martínez, A. Beltrán, V. Cortés, *Catal. Today* 33 (1997) 361.
- <sup>146</sup> S. Alconchel, F. Sapiña, D. Beltrán, *J. Mater. Chem.* 8 (1988) 1901.
- <sup>147</sup> A. El-Himri, F. Sapiña, R. Ibáñez, A. Beltrán, *J. Mater. Chem.* 10 (1998) 2537.
- <sup>148</sup> David Vie Giner, Tesis Doctoral: Preparación y caracterización de materiales nanométricos con actividad catalítica en reacciones de oxideshidrogenación y epoxidación, ICMUV, Universitat de València, 2002.

## **2.- Objetivos y técnicas**



## 2.- OBJETIVOS Y TÉCNICAS

### 2.1.- Objetivos

Las reacciones de ODH de alcanos ligeros intervienen en diversos procesos de gran interés en la industria petroquímica que conducen a la obtención de olefinas ligeras<sup>1</sup>. Cualquier mejora que se lleve a cabo sobre los catalizadores empleados en los procesos de producción vigentes, o el desarrollo de nuevos catalizadores que permitan desarrollar procesos alternativos, se traducirá en nuevos beneficios económicos y tecnológicos a medio plazo, dado el gran volumen de producción de estos compuestos.

Estas reacciones son catalizadas por ciertos óxidos nanoestructurados (diámetro de partícula inferior a 100 nm), cuyo interés tiene su origen en sus propiedades físicas y químicas. Desde un punto de vista catalítico, la proporción de átomos superficiales, coordinativamente insaturados, es mayor cuanto menor es el tamaño de partícula. Los métodos convencionales de preparación de catalizadores presentan dos tipos de inconvenientes: un control deficiente de los parámetros físico-químicos del sólido final y una baja eficiencia energética. El paso principal de su preparación consiste en una reacción en estado sólido, la cual, debido a la baja movilidad de los átomos en un sólido, hace necesario un gran aporte energético, lo que implica temperaturas relativamente elevadas y períodos de tratamiento largos. Esto conduce a la sinterización, que da lugar a tamaños de partícula grandes y áreas superficiales relativamente pequeñas. Por tanto, estos métodos no son eficaces para la preparación de nanopartículas<sup>2</sup>.

Una alternativa para obtener materiales nanoestructurados es el uso de precursores desordenados, en los que los cationes se encuentran distribuidos homogéneamente. Se han propuesto distintas estrategias para obtener este tipo de precursores. Una de las más empleadas ha sido la técnica sol-gel<sup>3</sup> que,

sin embargo, se ve limitada por la disponibilidad de los correspondientes alcóxidos metálicos y por la dificultad de controlar las velocidades de hidrólisis si se quieren obtener óxidos multicomponente. Otras vías, que no presentan estos inconvenientes, son la evaporación del disolvente por descompresión rápida (secado de aerosoles) o por sublimación de la disolución congelada instantáneamente (liofilización), que permiten aislar precursores complejos.

En trabajos anteriores<sup>4,5</sup> se realizó la síntesis de los materiales de composición  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) por tratamiento térmico de precursores estequiométricos desordenados, aislados por liofilización de disoluciones estables, y la caracterización preliminar de la microestructura y de la superficie de dichos materiales. Asimismo, se inició el estudio de la actividad catalítica de las composiciones límite ( $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{NiMoO}_4$ ) comparándola con la de muestras de igual composición preparadas por coprecipitación, de forma que se comprobó que las primeras son más selectivas que las segundas. Este prometedor resultado llevó al planteamiento del presente trabajo, cuyos los objetivos principales son, por un lado, profundizar en la caracterización de los materiales del sistema  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) y, por otro, abordar el estudio en profundidad de la actividad catalítica de los molibdatos mixtos y el análisis de la cinética de la ODH de propano sobre estos materiales

## 2.2.- Técnicas de caracterización empleadas

### 2.2.1.- Difracción de Rayos X (DRX)

Se ha empleado la difracción de rayos X para identificar las fases cristalinas presentes en nuestras muestras. Los difractogramas de rayos X se han registrado en un difractómetro Siemens D-5000 con portamuestras automático, equipado con un monocromador secundario de grafito y empleando la radiación  $\text{CuK}_\alpha$ . Para las medidas de rutina, los difractogramas fueron registrados para valores de  $2\Theta$  comprendidos entre  $10^\circ$  y  $60^\circ$  con un paso de  $0.08^\circ$  y un tiempo de adquisición de 5 segundos. Las representaciones gráficas de los difractogramas se realizaron empleando el programa DRXWin<sup>6</sup>.

Las muestras se prepararon por deposición del material policristalino sobre láminas de vidrio previamente impregnadas con una fina capa de silicona. Con el fin conseguir una mayor homogeneidad en el tamaño de grano y, al mismo tiempo, evitar la aparición de orientación preferencial, espolvoreamos el material a través de un tamiz de  $75 \mu\text{m}$ . Conviene señalar que, dadas las características de los productos, no es posible molerlos para conseguir un polvo más fino, pues experimentarían una transformación de fase.

Ubicación del equipo: Servei Central de Suport a la Investigació i a la Experimentació (SCSIE). Universitat de València.

### **2.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Se ha estudiado la microestructura de los productos empleando un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-4100 con fuente de emisión de campo, detector BSE ATRATA y sistema de captación de imágenes EMIP 3.0, trabajando a un voltaje de 30 KV y una intensidad de 10  $\mu$ A.

Las muestras se prepararon depositándolas sobre una capa delgada de laca de plata. Para evitar que se cargaran al ser irradiadas por el haz de electrones, las muestras se sombrearon ligeramente con oro – paladio, empleando un recubridor BIORAD SC-500 Sputter Coater.

Ubicación del equipo: Servei Central de Suport a la Investigació i a la Experimentació (SCSIE). Universitat de València.

### **2.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

El estudio de la microestructura de las muestras preparadas se ha completado usando esta técnica. Se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo JEM – 1010 (100 KV) con cámara digital MegaView III y Software de adquisición de imágenes “AnalySIS”. Las muestras se dispersan en agua, son depositadas sobre el portamuestras y secadas bajo una lámpara de IR.

Ubicación del equipo: Servei Central de Suport a la Investigació i a la Experimentació (SCSIE). Universitat de València.

#### **2.2.4.- Espectroscopía Fotoelectrónica (XPS)**

Esta técnica nos ha permitido analizar la composición de la superficial de las muestras. Se ha empleado un equipo VG-Escalab 210 con un cátodo mixto de Mg-Al, en el cual se alcanza un vacío nominal de  $10^{-10}$  mbar. La potencia nominal de la fuente de RX es 300 W (15KV x 20mA). En todas las medidas se ha utilizado radiación correspondiente a la línea de emisión del Mg- $K_{\alpha}$ , cuya energía de ionización es de 1253.6 eV. El origen de energías de los espectros corresponde a la posición del nivel de Fermi de la plata, obtenido utilizando una muestra de plata monocristalina en contacto eléctrico con el analizador como referencia. Las muestras en polvo fueron compactadas en pastillas utilizando una prensa hidrostática a una presión de 10 MPa.

Ubicación del equipo: Departamento de Física Aplicada. Universitat de València.

#### **2.2.5.- Medidas de área superficial (BET)**

En la determinación del área superficial se utilizó el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET). Las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno fueron realizadas en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Para ello, se desgasificó una porción de 0.7 – 1g de muestra, calentando a vacío a 350°C durante el tiempo necesario para que la presión baje hasta los  $10^{-4}$  Torr. Posteriormente, la muestra se sometió a presiones crecientes de  $N_2$  (área efectiva =  $0.1620 \text{ nm}^2$ ), a una temperatura de 77.35 K. Una vez saturada la muestra, el proceso se invirtió para completar la isoterma correspondiente y estimar, así, el área superficial de la muestra.

Ubicación del equipo: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC). Cantoblanco, Madrid.

### 2.2.6.- Medida del tamaño de partícula

Para analizar la distribución de tamaños de partícula de las muestras obtenidas se emplearon dos equipos, ambos ubicados en el Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València, ICMUV:

- Malvern Mastersizer 2000. Se ha usado para analizar los agregados de mayor tamaño. Permite analizar la distribución de tamaños de partícula de muestras en un intervalo comprendido entre 0.06  $\mu\text{m}$  y 2000  $\mu\text{m}$  (60 nm - 2 mm). Para ello emplea dos fuentes de luz, un láser de helio-neón y un diodo emisor de luz azul. Para analizar los resultados, el programa utiliza la teoría de dispersión de Mie. El equipo posee dos accesorios que le permiten trabajar en vía seca o en vía húmeda. En el primero, la muestra se introduce directamente en forma de polvo mientras que, en el segundo, la muestra se suspende en un dispersante adecuado. La vía seca es adecuada para analizar grandes cantidades de material (análisis de materias primas, productos industriales) mientras que la vía húmeda permite trabajar con cantidades de muestra mucho menores (por debajo de 0.2 g). En nuestro caso, se ha empleado la vía húmeda, con agua como agente dispersante, en la unidad de dispersión de muestras de pequeño volumen de que consta el equipo.

- Malvern Zetasizer ZS. El equipo Malvern ZetaSizer, que tiene una única fuente de luz, permite determinar la distribución de tamaños de partícula en el intervalo 0.6 - 3000 nm. Se ha empleado para examinar los agregados de menor tamaño. Este equipo permite, además, medir Potencial Zeta. Las muestras fueron disgregadas empleando un emisor de ultrasonidos Sonic – Vibracell, en agua.

### 2.2.7.- Espectroscopía Raman

Para completar la información sobre las fases presentes en las muestras proporcionada por la difracción de RX se ha empleado un equipo FT-Raman (1064 nm) Bruker RFS100. El instrumento está equipado para la recogida de espectros Raman en el NIR con una excitación a 1.064  $\mu\text{m}$ . Se ha empleado radiación LASER de 100 mW de potencia, 1000 interferogramas por medida y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

El equipo empleado puede ser configurado opcionalmente con un segundo canal de medida para una segunda fuente de excitación. Se puede analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas y gaseosas, gracias a los accesorios que admite el gran compartimento de muestras del equipo<sup>7,8</sup>. Las muestras han sido introducidas a presión en el portamuestras.

Ubicación del equipo: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC). Cantoblanco, Madrid.

### 2.2.8.- Medidas de Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Se ha utilizado un analizador de superficies TPD/TPR 2900, de Micromeritics para llevar a cabo estas medidas y determinar, así, la reducibilidad de las muestras. El aparato consta de un microreactor de cuarzo en forma de U. La reducción se lleva a cabo bajo un caudal continuo de una mezcla gaseosa de composición  $\text{H}_2/\text{He}$  (10%  $\text{H}_2$ ), con un flujo total de 20 ml/min, mientras se incrementa la temperatura siguiendo una rampa de 10°C/min hasta 900°C. Los gases de salida son analizados en un detector TCD (detector de conductividad térmica). Para retener el agua y proteger así el detector TCD, se intercala una trampa fría.

Ubicación del equipo: el Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València, ICMUV.

### 2.3.- Nomenclatura y composiciones estudiadas

Hemos preparado materiales con distintas composiciones dentro del sistema objeto de estudio,  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$ . La relación estequiométrica entre los elementos viene expresada en tanto por uno molar. Así, se ha obtenido fases mixtas cobalto – níquel, variando el valor de  $x$  entre 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1, donde  $x$  es la razón  $\frac{\text{Ni}}{\text{Co}+\text{Ni}}$ . Desde este momento, se denominarán las muestras de composición  $x$  calcinadas a la temperatura  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), como  $(\text{Ni}_x, T)$ , excepto el molibdato de cobalto puro, que será representado como  $(\text{Co}1, T)$ . Así, la muestra  $x = 0.25$  ( $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{MoO}_4$ ) calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$  será la muestra  $(\text{Ni}0.25, 500)$ .

### 2.4.- Bibliografía

- <sup>1</sup> F. Cavani, F. Trifirò, *Catal. Today* 24 (1995), 307.
- <sup>2</sup> V. Cortés Corberán, *Catal. Today* 99 (2005) 33.
- <sup>3</sup> *Catal. Today* 35 (3) (1997) 203.
- <sup>4</sup> David Vie Giner, Tesis Doctoral: Preparación y caracterización de materiales nanométricos con actividad catalítica en reacciones de oxideshidrogenación y epoxidación, ICMUV, UV. 2002.
- <sup>5</sup> D. Vie, E. Martínez, F. Sapiña, J. V. Folgado, A. Beltrán, R. Valenzuela, V. Cortés, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1697.
- <sup>6</sup> V. Primo, DRXWin & Creafit version 2.0: graphical and analytical tools for XRD patterns, *Powder Diffraction*. 14 (1999) 70.
- <sup>7</sup> <http://www.bruker.es/productos/irtf/raman.htm#tensor>
- <sup>8</sup> Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. Marisol Faraldós y Consuelo Goberna (editoras). Biblioteca de Ciencias, CSIC.

### **3.- Síntesis y caracterización**



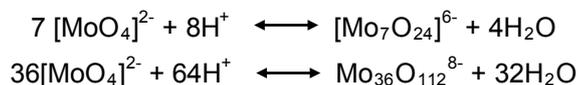
### 3.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

#### 3.1.- Síntesis

##### 3.1.1.- Preparación de las disoluciones

Las disoluciones iniciales han sido preparadas a partir de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Panreac) y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Panreac), todas ellas sales solubles en agua. Se ajustan las masas de las sales para obtener la cantidad de producto deseada y los volúmenes de las disoluciones, para que la concentración en metales,  $(M_1 + M_2)$ , sea 0.25M, donde  $M_1 = \text{Co}$  y/o  $\text{Ni}$  y  $M_2 = \text{Mo}$ .

Las disoluciones a liofilizar se preparan por adición lenta, con agitación, de la disolución de los metales de transición sobre la del heptamolibdato. Todas las disoluciones así obtenidas, independientemente de las distintas relaciones estequiométricas, son relativamente estables y exentas de precipitados. Para asegurar su estabilidad durante el tiempo de manipulación, ajustamos el pH a alrededor de 1.15 añadiendo  $\text{HNO}_3$  concentrado, con el objeto de estabilizar las especies polimolibdato, de gran tamaño en comparación con los cationes  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  hidratados presentes en la disolución, lo que impide la aparición de cualquier precipitado<sup>1</sup>:



Estas disoluciones permanecen estables por periodos superiores a 48 horas.

### 3.1.2.- Liofilización

El segundo paso consiste en la congelación de las disoluciones preparadas. Para ello, se vierten gota a gota sobre nitrógeno líquido. De esta forma conseguimos una congelación casi-instantánea de las gotas, por lo que en el sólido congelado se debe mantener la distribución al azar de los iones presentes en la disolución.

A continuación se decanta el exceso de  $N_2$  líquido y se trasvasa el sólido obtenido a matraces erlenmeyer de boca esmerilada, previamente enfriados con  $N_2$  líquido. Inmediatamente, se conectan a un liofilizador Telstar Cryodos, que previamente ha sido puesto en funcionamiento y está ya operando en las condiciones óptimas de trabajo (temperatura del condensador  $< -40^\circ\text{C}$  y  $p \approx 10^{-2}$  mbar).

Mediante este proceso, que dura entre dos y cuatro días en función de la cantidad de disolución a liofilizar, obtenemos productos secos, de aspecto poroso y de baja densidad aparente (figura 3.1). El color de estos sólidos depende de su composición, oscilando entre el color rosado del precursor del  $\text{CoMoO}_4$  y el verde claro del precursor del  $\text{NiMoO}_4$ , pasando por el marrón claro. Los precursores son altamente higroscópicos, por lo que son introducidos en frascos cerrados y almacenados en un desecador con gel de sílice.

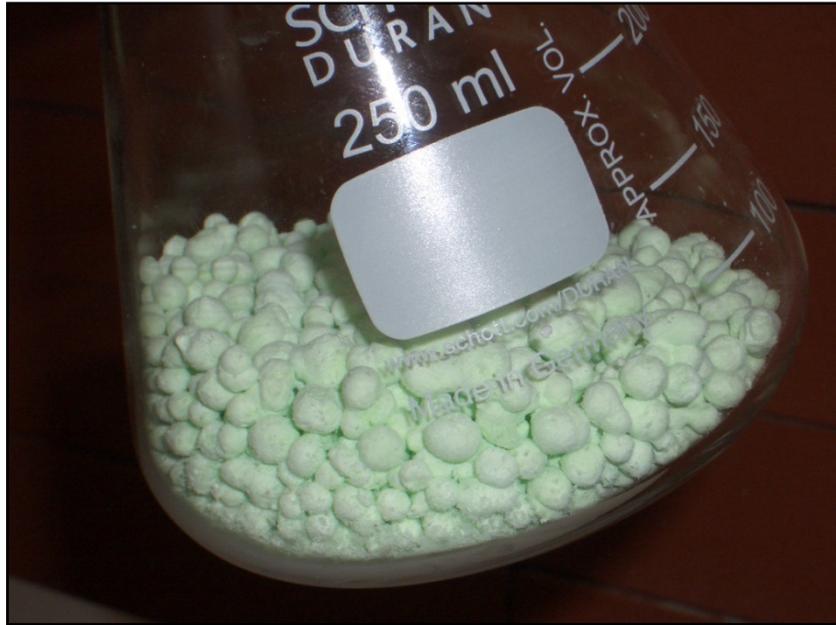


Figura 3.1.- Precursor de molibdato de níquel liofilizado.

### 3.1.3.- Tratamientos térmicos.

La descomposición de los precursores se lleva a cabo en hornos tipo mufla provistos de un programador de temperatura. En todos los casos empleamos velocidades de calentamiento de 5°C/min. No se han observado diferencias significativas en el comportamiento de los precursores calcinados a velocidades menores o mayores (entre 1 y 10°C/min). El tiempo de retención ha sido siempre de cinco horas, manteniendo una atmósfera rica en oxígeno y, en todos los casos, el enfriamiento se ha llevado dentro del horno, desconectando la calefacción del mismo, sin controlar la velocidad de este proceso. Las navecillas empleadas son de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o de porcelana.

### 3.2.- Caracterización de los materiales de la serie $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$ .

La preparación y caracterización de los materiales se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento desarrollado en nuestro grupo<sup>2,3</sup>, con los resultados que se describen a continuación.

#### Muestras preparadas a 400°C

La fase  $\beta$  es la única presente en las muestras con  $x \leq 0.5$ , mientras que las muestras con  $x \geq 0.75$  presentan una mezcla de fases, en la que la fase  $\alpha$  es mayoritaria cuya proporción aumenta con el contenido en níquel (véase la figura 3.2).

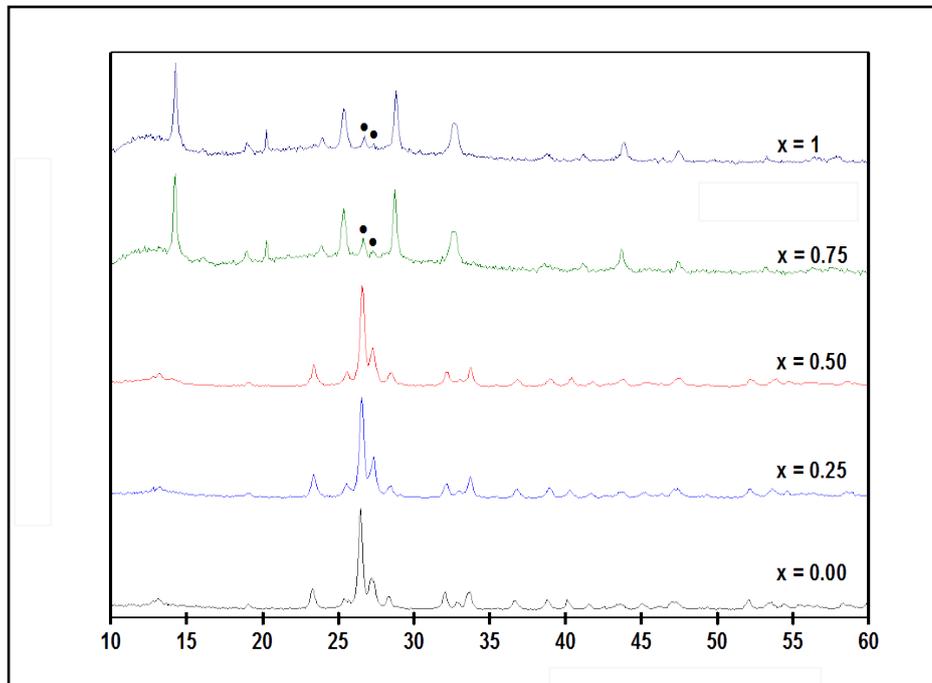


Figura 3.2.- Difractogramas de rayos X: evolución de la composición de las fases con el grado de sustitución  $x$  de las muestras tratadas a 400°C.  $\bullet$   $\beta$ - $\text{NiMoO}_4$  (JCPDS 45-0142).

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) permite estimar el tamaño medio de grano (ver ejemplo, figura 3.3), encontrándose que no depende de la composición. En todos los casos, el material está compuesto por agregados de nanopartículas de diámetro inferior a 10 nm. En las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) se pueden apreciar partículas de diámetro próximo a los 6 nm (figura 3.3). Se confirma lo observado en las imágenes de MEB, esto es, no se aprecia segregación de fases. En los anexos 1 y 2 se encuentran las imágenes de MEB y MET de las muestras preparadas a 400°C, adquiridas a diferentes aumentos.

#### Muestras preparadas a 500°C

El comportamiento del sistema  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$  cambia ligeramente cuando los precursores se calcinan a 500°C. En este caso, sigue detectándose únicamente la fase  $\beta$  para  $x \leq 0.5$ , y predomina la fase  $\alpha$  para  $x = 0.75$ . Pero para  $x = 1$  sólo está presente esta última fase, desapareciendo por completo la fase  $\beta$ , como podemos observar en la figura 3.4.

En las imágenes de MEB y MET, figura 3.6, podemos observar cómo, al igual que con las muestras calcinadas a 400°C, la superficie de los materiales está constituida por nanopartículas de tamaño inferior a 10 nm que forman a su vez agregados de tamaño variable, entre 20 y 100 nm. En los anexos 3 y 4 se encuentran las imágenes de MEB y MET de las muestras preparadas a 500°C, adquiridas a diferentes aumentos.

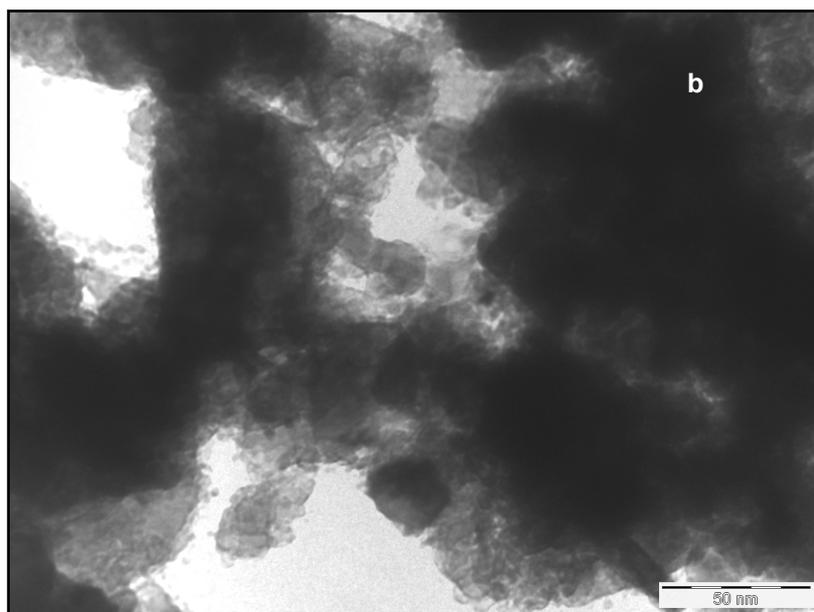
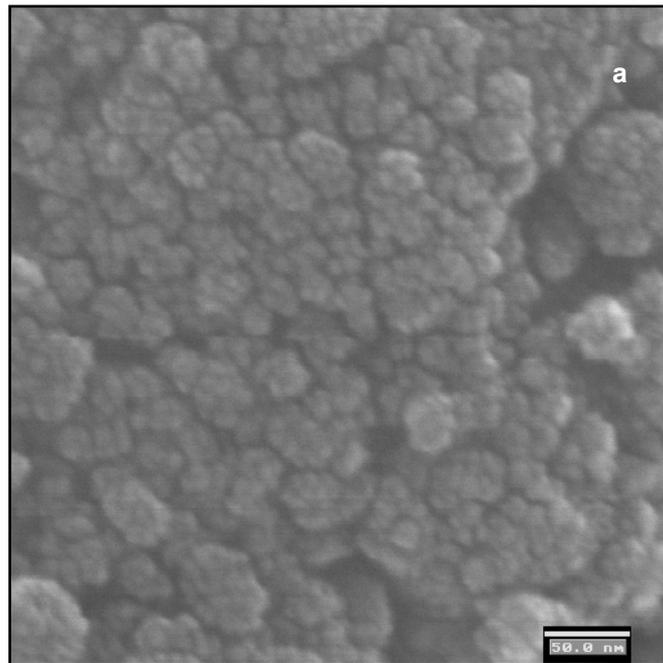


Figura 3.3.- Imágenes de MEB (a) y MET (b) de la muestra  $\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{MoO}_4$  preparada a 400°C. Barra de aumentos: 50 nm.

Un resultado relevante de este trabajo, que confirma el obtenido en los estudios previos<sup>2,3</sup> es que el empleo de estos precursores amorfos, debido a su elevada reactividad y homogeneidad química, permite emplear bajas temperaturas para su descomposición, lo que conduce a la obtención, en un solo tratamiento térmico, de materiales nanoestructurados en todo el intervalo de composiciones estudiado. Así, para  $x \leq 0.5$ , la descomposición del precursor permite obtener la fase  $\beta$  como único producto cristalino. Para  $x > 0.5$ , la descomposición del precursor también conduce a la obtención de la fase  $\beta$ , pero ésta evoluciona al elevar la temperatura para transformarse rápidamente en fase  $\alpha$ <sup>2,3</sup>. En las muestras (Ni0.75, 400), (Ni0.75, 500) y (Ni1, 400) se obtiene una mezcla de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , con predominio de la primera, mientras que para (Ni1, 500) se vuelve a obtener la fase  $\alpha$  únicamente (figuras 3.2 y 3.4).

De acuerdo con la ley de Vegard, en una disolución sólida el volumen de celda cambia linealmente con la composición. En la figura 3.5 vemos la dependencia del volumen de celda con la composición para las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en las muestras de composición  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$ . La variación lineal en ambos casos confirma la distribución homogénea de los cationes Co y Ni en las muestras.

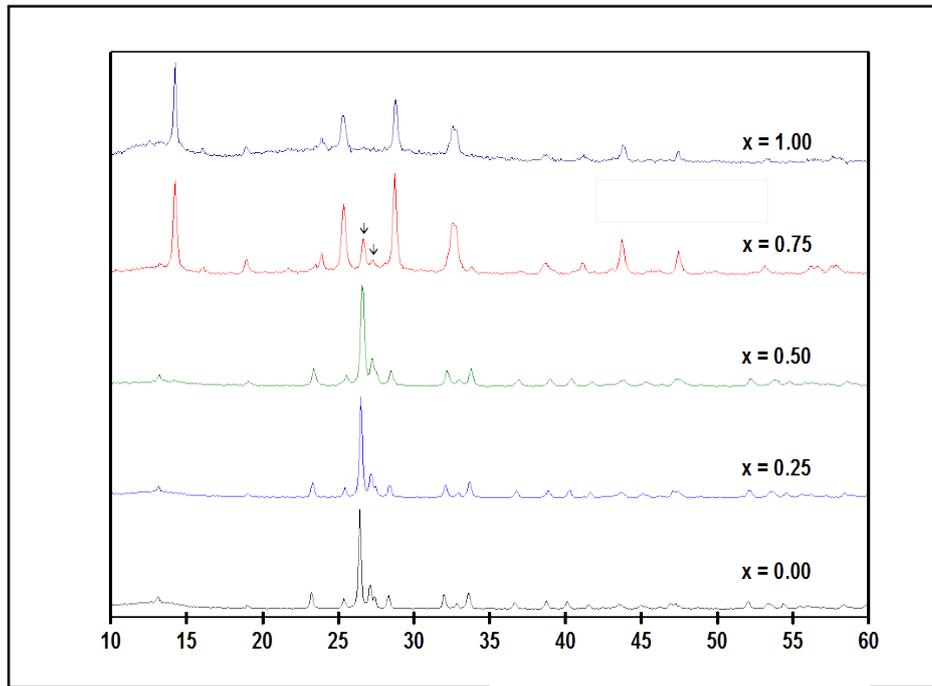


Figura 3.4.- Difractogramas de rayos X: evolución de la composición de las fases con el grado de sustitución x de las muestras tratadas a 500°C. ↓ β-NiMoO<sub>4</sub> (JCPDS 45-0142).

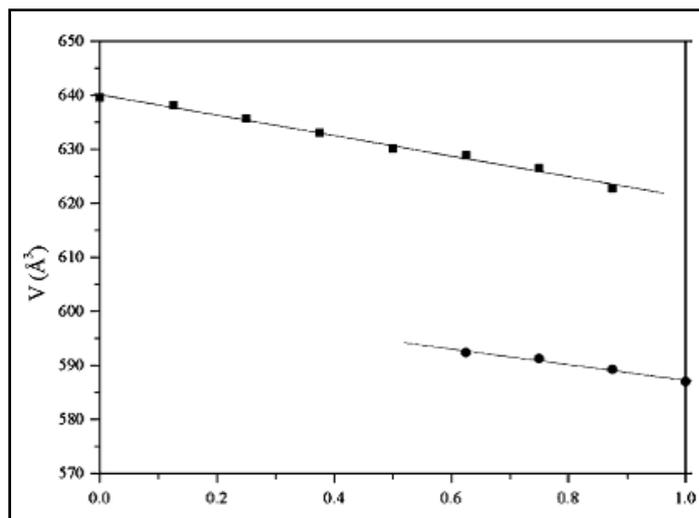


Figura 3.5.- Volumen de celda frente a la composición para las fases α (círculos) y β (cuadrados) en las muestras Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub>. La línea representa el mejor ajuste de los datos.

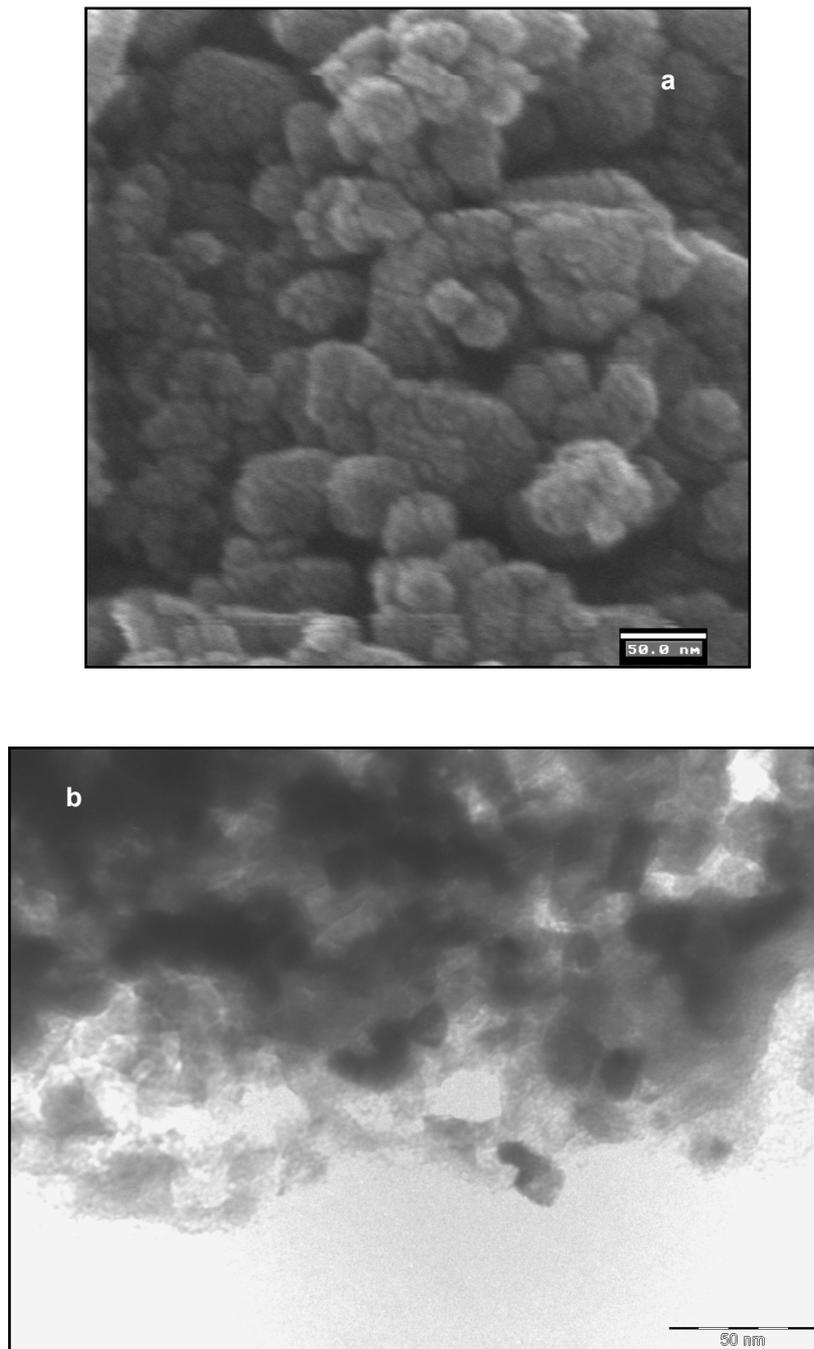


Figura 3.6.- Imágenes de MEB (a) y MET (b) de la muestra  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MoO}_4$  preparada a  $500^\circ\text{C}$ . Barra de aumentos: 50 nm.

La medida del tamaño de los agregados de partículas de mayor tamaño revela que, no hay diferencias apreciables entre las muestras preparadas a 400 y 500°C. En cambio, los agregados de menor tamaño de las muestras preparadas a 500°C son mayores, en general, que los de las muestras calcinadas a 400°C, como vemos en la figura 3.7. Las muestras han sido dispersadas en agua con ultrasonidos. El empleo de Nonidet P40, un surfactante no iónico de uso común, como agente dispersante, no ha mejorado los resultados.

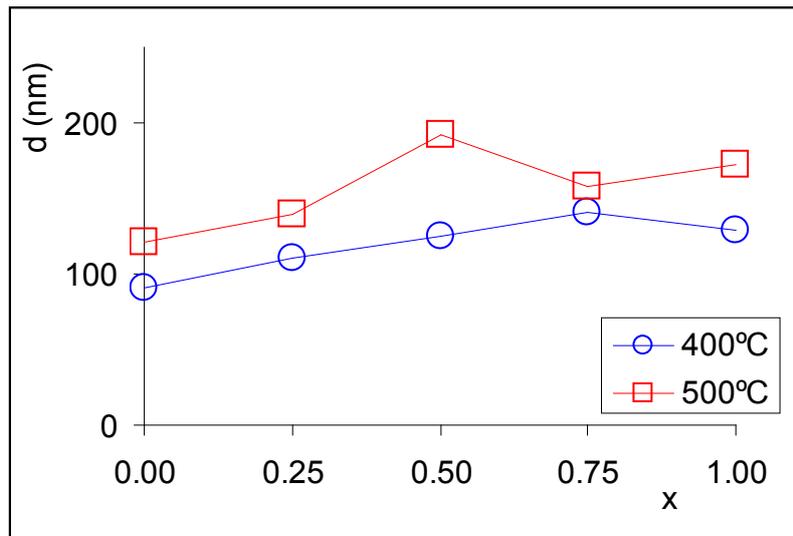


Figura 3.7.- Distribución de tamaños de partícula de la serie  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$ . d es el diámetro, en nm.

### 3.2.1.- Caracterización de la Superficie

La superficie de los materiales ha sido analizada por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Debido a su bajo poder penetrante, el análisis por XPS aporta información sobre las capas más externas de las muestras. Se han obtenido los espectros correspondientes a los orbitales 2p del cobalto y del níquel, así como a los de los orbitales 3d del molibdeno. En ninguno de los casos se aprecia la presencia de carbono contaminante. Todos los espectros están referidos a energía de enlace con respecto al nivel de Fermi, y se ha tomado el orbital 1s del O como referencia (530.1 eV). Los espectros han sido normalizados a fondo constante, lo que permite apreciar cómo varía la intensidad de las bandas con la composición.

La posición de las bandas se corresponde con la que aparece en la bibliografía<sup>4</sup>. Tanto en las bandas del Co como en las del Ni la separación entre las dos componentes debidas al acoplamiento spin-órbita permanece constante y las bandas correspondientes al Co y al Ni están a la misma energía con respecto al orbital 1s del O en todas las muestras, lo que indica que la naturaleza de las especies químicas presentes en los productos permanece inalterada. Se observa, además, un satélite en los picos principales situado a mayor energía (+6.5 eV). Este satélite, denominado “shake up”, se debe a un proceso multi-electrón que se suele observar en los iones  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  cuando están en un estado de oxidación +2<sup>5</sup>.

Se ha determinado la proporción Co/Ni en la superficie de los catalizadores a partir de las intensidades de las componentes  $j = 3/2$  (tabla 3.1). Vemos que el valor de  $x$  en la superficie, donde se puede encontrar un mayor número de defectos, es igual al valor teórico, dentro del error experimental. También se ha determinado el valor de  $y = n_{\text{Mo}}/(n_{\text{Co}} + n_{\text{Ni}})$ , encontrándose un enriquecimiento superficial en molibdeno en todas las muestras analizadas, excepto (Ni0.75, 500), especialmente en las composiciones más ricas en Co.

$x_{\text{nominal}}$	400°C		500°C	
	x	y	x	y
0	0.00	1.39	0.00	1.38
0.25	0.30	1.01	0.25	1.28
0.5	0.54	1.06	0.54	1.16
0.75	0.75	1.15	0.73	0.84
1	1.00	1.08	1.00	1.03

**Tabla 3.1.- Valores experimentales de x en la superficie de los catalizadores.**

Los valores del área superficial de los materiales sintetizados se presentan en la tabla 3.2 y la figura 3.8. El área superficial aumenta con el contenido en níquel y es menor, lógicamente, en las muestras obtenidas a 500°C que en las obtenidas a 400°C.

x	área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	
	400°C	500°C
0	17	12
0.25	20	11
0.5	30	17
0.75	40	32
1	45	31

**Tabla 3.2.- Valores de área superficial (BET) de los catalizadores.**

Como se puede observar en la figura 3.8, la variación del área BET de las muestras calcinadas a 400 °C es más lineal que la de las calcinadas a 500°C.

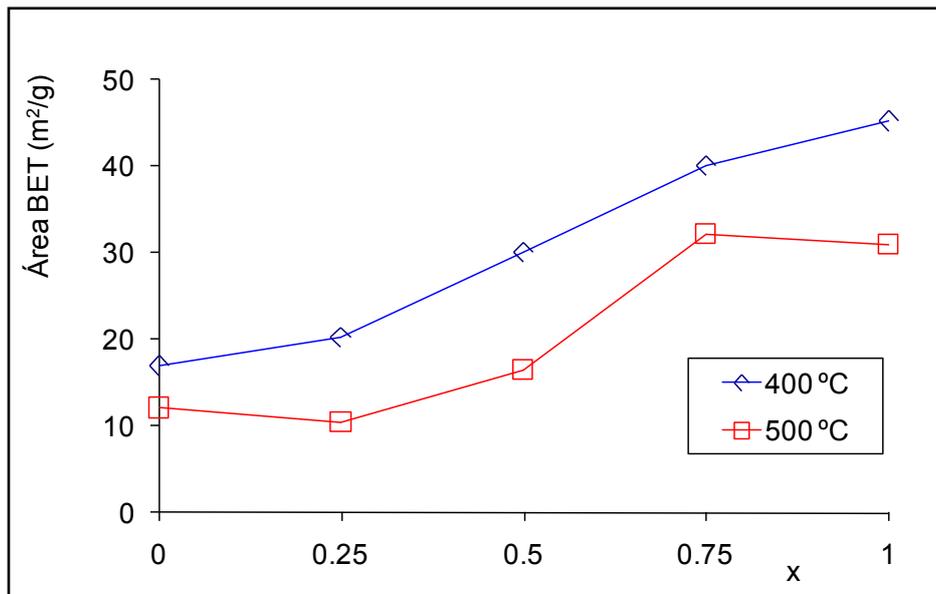


Figura 3.8.- Valores de área superficial (BET) de los catalizadores.

Se puede generalizar el comportamiento del sistema diciendo que, cuanto mayor sea  $x$ , mayor es el área superficial del producto. Por otro lado, los catalizadores preparados a partir de precursores liofilizados presentan valores de área superficial mayores (para  $0 \leq x \leq 0.5$ ) o similares (para  $x > 0.5$ ) a los preparados por otras vías.

### 3.2.2.- Espectroscopía Raman

Todas las muestras han sido analizadas mediante espectroscopía Raman. Los datos obtenidos (anexo 5) han sido comparados con los disponibles en la bibliografía<sup>6,7,8,9</sup> y con los de las fases puras obtenidas en este trabajo (anexo 6). En las muestras ricas en Co, hasta  $x = 0.5$ , se observa que el espectro característico de todos los compuestos corresponde fundamentalmente al de la fase  $\beta$ , mientras que para  $x \geq 0.75$ , predomina el de la fase  $\alpha$ , lo que es consistente con los difractogramas de RX. De acuerdo con la bibliografía, las muestras de fase  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> aparecen en forma de la fase llamada  $\alpha'$ , que es una forma distorsionada de la anterior<sup>7,9</sup>. Se asume que la formación de esta fase  $\alpha'$  debe responder a de las condiciones de preparación de la muestra<sup>6,10</sup>.

#### Coordinación tetraédrica del Mo (fase $\beta$ )

Los modos internos del ion molibdato aparecen en la región comprendida entre 800 y 900 cm<sup>-1</sup> (tensión de enlaces Mo=O) y 275 – 400 cm<sup>-1</sup> (flexión de enlaces Mo-O-Mo). Hay hasta 4 bandas de vibración de tensión simétricas,  $\nu_1$  (2Ag + Au + Bu), y hasta 12 asimétricas  $\nu_3$  (3Ag + 3Bg + 2Au + 4Bu). En la figura 3.9 se representa el espectro Raman de una muestra de  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub>.

#### Coordinación octaédrica del Mo (fase $\alpha$ )

La banda observada a 938 cm<sup>-1</sup> en los molibdatos puros de Co y Ni ha sido asignada a la vibración de tensión  $\nu_1$ . Las frecuencias localizadas en la región 700 – 920 cm<sup>-1</sup> han sido asignadas a tensiones asimétricas. Por último, las frecuencias observadas en la región 310 – 480 cm<sup>-1</sup> han sido asignadas a modos de vibración de flexión. En la figura 3.10 tenemos el espectro Raman de una muestra de  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub>.

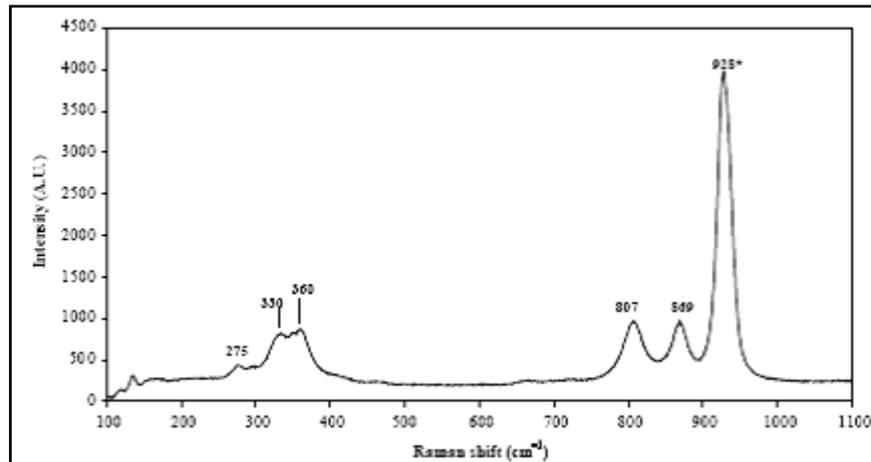


Figura 3.9.- Espectro Raman de  $\beta$  -  $\text{CoMoO}_4$ .

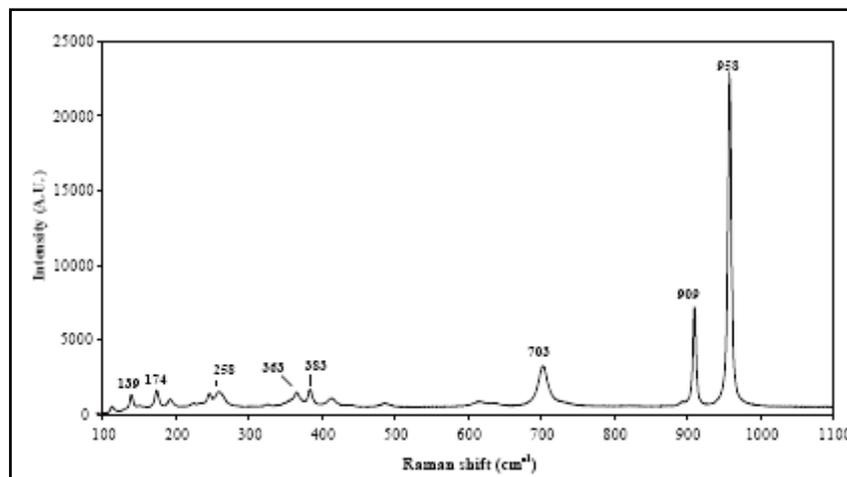


Figura 3.10.- Espectro Raman de  $\alpha$  -  $\text{NiMoO}_4$ .

Las medidas realizadas confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos X, con la excepción de que en algunas muestras donde no hay fase  $\alpha$  en los difractogramas de RX sí aparece en los espectros Raman, debido, probablemente, a que durante la preparación de las muestras para las medidas de Raman se aplica una cierta presión, lo que no es necesario para su

preparación para las medidas de DRX. Así, por ejemplo, la presencia de la fase  $\beta$ , ya detectada inequívocamente por DRX, se confirma por la presencia de dos bandas vecinas en el rango 935-951  $\text{cm}^{-1}$ , que dan lugar a una banda ancha mal resuelta, y de otra, menos intensa, a alrededor de 817  $\text{cm}^{-1}$ . En las figuras siguientes se muestran los espectros Raman obtenidos para cada muestra. Las bandas detectadas están resumidas en el anexo 1.

La espectroscopía Raman es, además, especialmente útil para detectar  $\text{MoO}_3$  presente en cantidades no detectables por DRX y cuyas bandas más intensas se encuentran a unos 994  $\text{cm}^{-1}$  (vibración Mo=O simétrica) y a unos 824  $\text{cm}^{-1}$  (vibración Mo-O-Mo antisimétrica)<sup>6,11</sup>. En la bibliografía consultada, la presencia de  $\text{MoO}_3$  se infiere por la aparición de la banda a 994  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la banda a unos 820  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida normalmente a la fase  $\beta\text{-Co/NiMoO}_4$ , con la excepción de Kaddouri et al.<sup>12</sup>. La presencia de dominios ricos en  $\text{MoO}_3$  en la superficie de las muestras puede explicar los valores de contenido en Mo obtenidos por XPS, pues si la medida se ha realizado en una zona enriquecida en  $\text{MoO}_3$ , el valor del coeficiente estequiométrico del Mo obtenido por esta técnica se ve alterado. Sin embargo, en algunos casos un valor de  $y$  (contenido en Mo) medido por XPS no se corresponde con la aparición de la banda característica de  $\text{MoO}_3$  en Raman. En las figuras 3.11 y 3.12 tenemos los espectros Raman correspondientes a cada composición, calcinadas a 400 y 500°C, respectivamente.

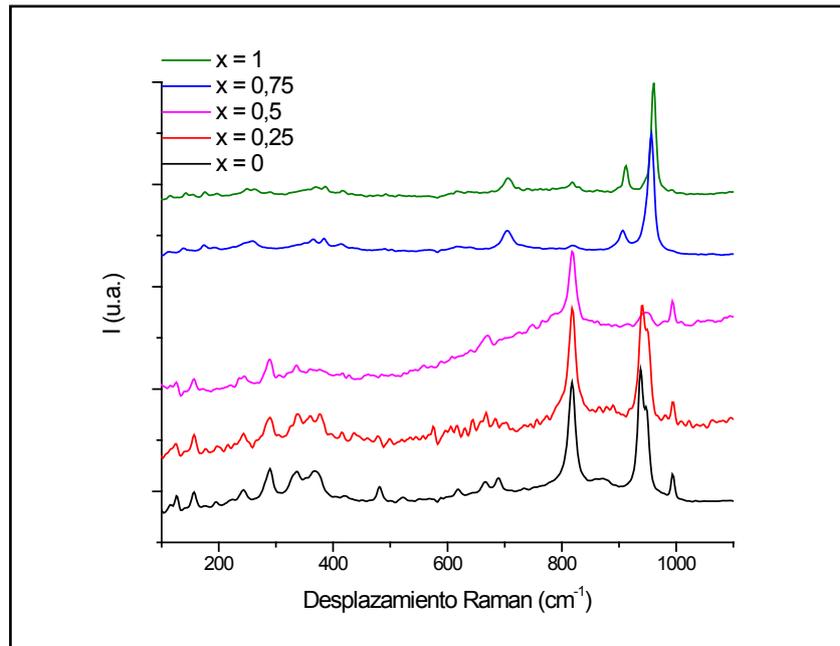


Figura 3.11.- Espectro Raman de las muestras calcinadas a 400°C.

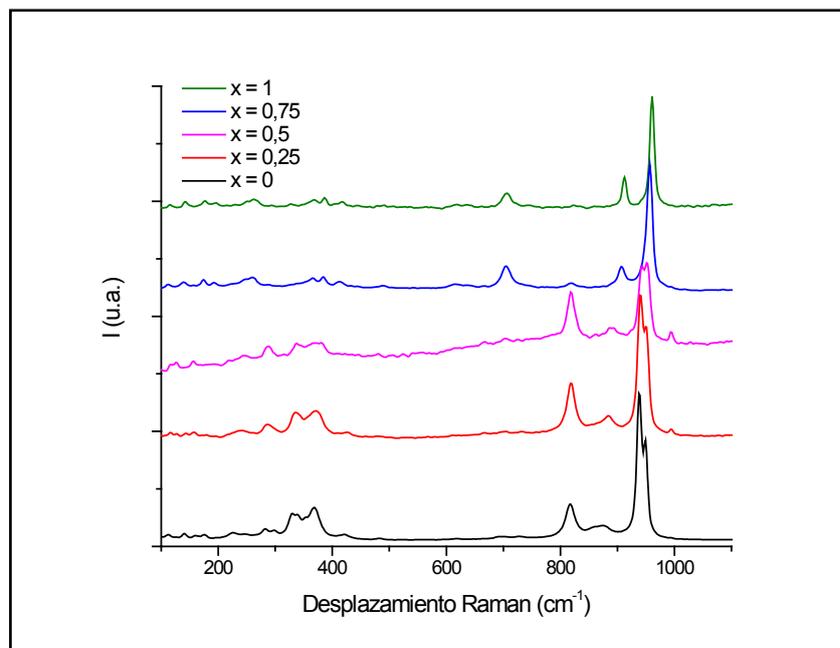


Figura 3.12.- Espectro Raman de las muestras calcinadas a 500°C.

En las figuras 3.13 a 3.17 hemos representado los espectros Raman de muestras con la misma composición calcinadas a 400 y 500°C respectivamente. En las muestras en las que predomina la fase  $\beta$  (hasta  $x = 0.5$ ) se observa que, en las muestras calcinadas a 500°C, las bandas situadas entre 300 y 400  $\text{cm}^{-1}$  y la banda a 950  $\text{cm}^{-1}$  son considerablemente más intensas con respecto a la banda situada en 817  $\text{cm}^{-1}$ , cuya intensidad permanece constante. En las muestras en las que predomina la fase  $\alpha$  ( $x > 0.5$ ), en cambio, no se observa este hecho. Por ello, este fenómeno se relaciona, probablemente, con una mayor cristalinidad de las muestras calcinadas a mayor temperatura, en las que predomina la fase  $\beta$  ( $x \leq 0.5$ ). En las muestras en las que predomina la fase  $\alpha$  no se aprecia esta diferencia de cristalinidad entre las muestras calcinadas a 400 y a 500°C, por lo que se puede deducir que la estructura de la fase  $\alpha$  se estabiliza a menor temperatura que la de la fase  $\beta$ .

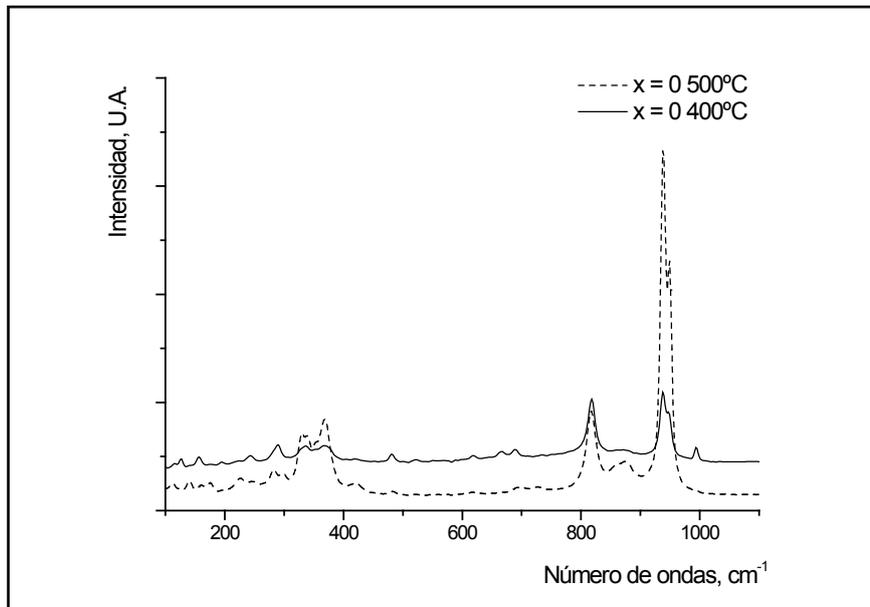


Figura 3.13.- Espectros Raman de las muestras Co1.

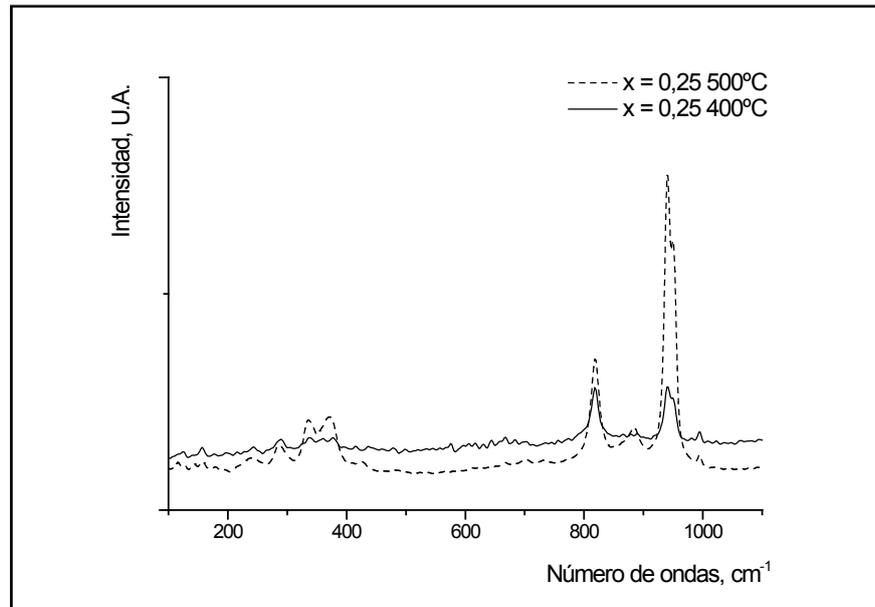


Figura 3.14.- Espectros Raman de las muestras Ni<sub>0.25</sub>.

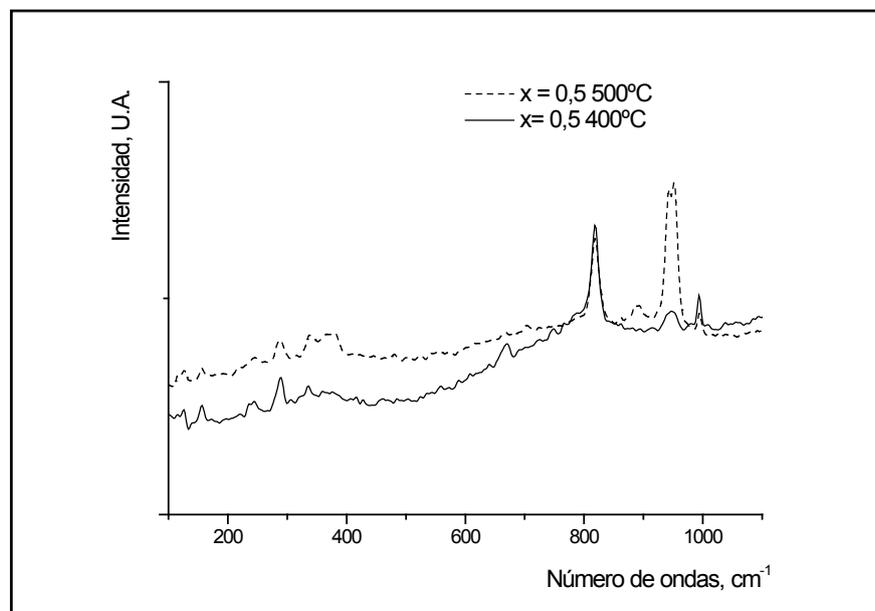


Figura 3.15.- Espectros Raman de las muestras Ni<sub>0.5</sub>.

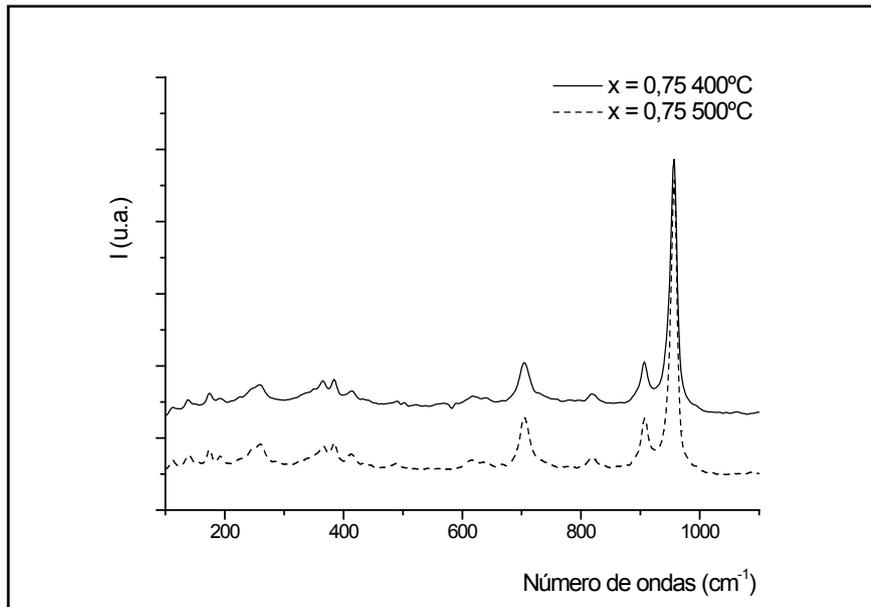


Figura 3.16.- Espectros Raman de las muestras Ni<sub>0.75</sub>.

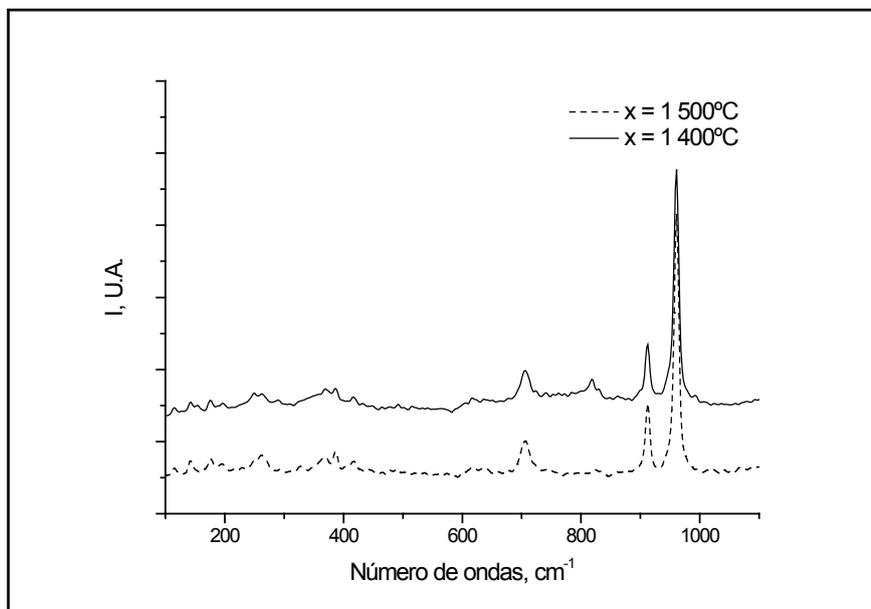


Figura 3.17.- Espectros Raman de las muestras Ni<sub>1</sub>.

Se ha observado un aumento lineal del desplazamiento Raman del pico más intenso hacia números de ondas superiores, en los espectros de todos los molibdatos mixtos de Co y Ni con el aumento del contenido en Ni de los mismos. Este aumento tiene lugar desde  $937\text{ cm}^{-1}$  hasta  $943\text{ cm}^{-1}$  en las muestras en las que predomina la fase  $\beta$  ( $x \leq 0.5$ ) y desde  $957\text{ cm}^{-1}$  hasta  $961\text{ cm}^{-1}$  en las que predomina la fase  $\alpha$  ( $x > 0.5$ ), como vemos en la figura 3.18. Esto complementa los resultados obtenidos por DRX: los cationes Co y Ni se distribuyen homogéneamente en las muestras de composición  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$ , dando lugar a una disolución sólida.

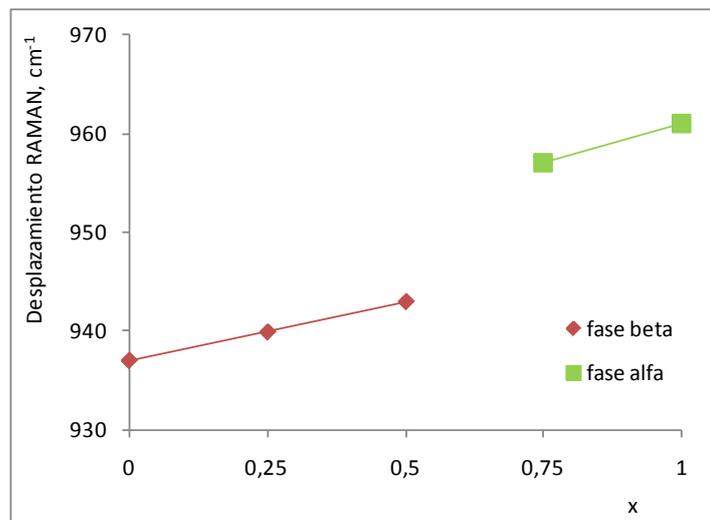


Figura 3.18.- Aumento lineal del desplazamiento Raman del pico más intenso, muestras calcinadas a  $500^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2.3.- Medida de la reducibilidad

Se han llevado a cabo medidas de reducción a temperatura programada, TPR, con el doble objetivo de establecer cómo varía la reducibilidad de las muestras con su composición y determinar si hay diferencias entre las muestras calcinadas a 400 y 500°C. Según Madeira et al.<sup>13</sup>, la actividad catalítica en la ODH de alcanos ligeros está relacionada con la reducibilidad de la muestra, mientras que la selectividad a alqueno viene determinada por la basicidad de la superficie catalítica. En este sentido, una reducibilidad más alta del catalizador implicaría una mayor conversión del propano. Existe abundante bibliografía que relaciona las propiedades redox de los catalizadores con su actividad catalítica en reacciones de ODH<sup>14,15,16,17</sup>.

En las figuras 3.19 y 3.20 se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores calcinados a 400°C y 500°C, respectivamente. En estas gráficas se observa que la temperatura a la que comienza la reducción, medida como la intersección de las tangentes a la línea base y al primer pico principal, disminuye con el aumento en el contenido en Ni de las muestras. La temperatura a la que termina la reducción presenta la misma tendencia, excepto en las ricas en Ni ( $x \geq 0.75$ ), en las que permanece constante.

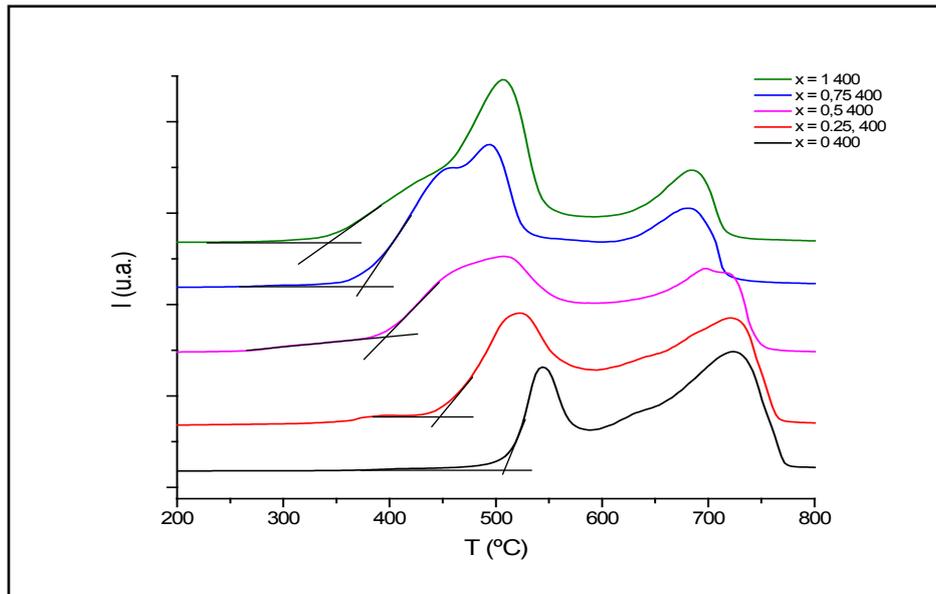


Figura 3.19.- Diagramas de reducción a temperatura programada (TPR), muestras calcinadas a 400°C.

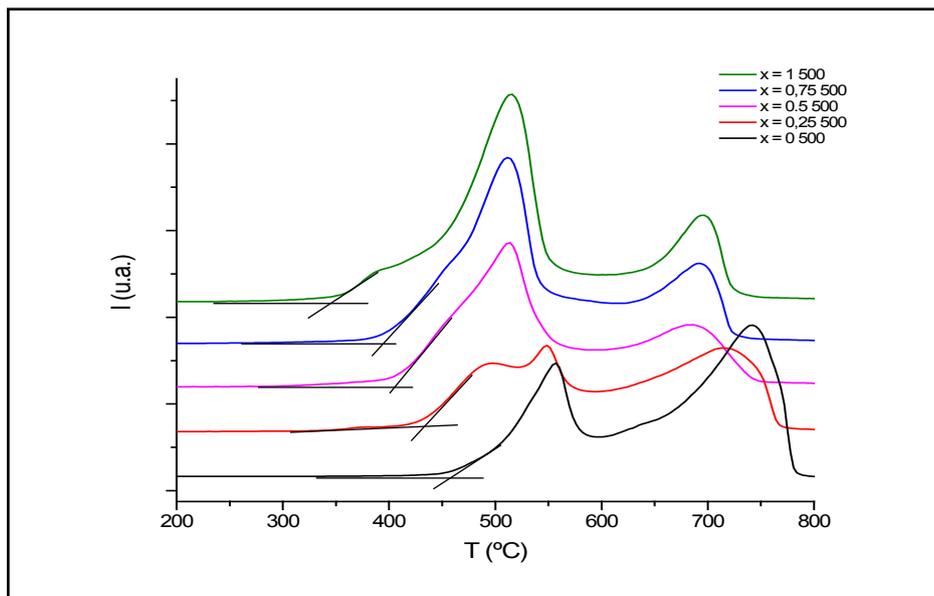


Figura 3.20.- Diagramas de reducción a temperatura programada (TPR), muestras calcinadas a 500°C.

En la tabla 3.3 y la figura 3.21 se representa la temperatura de inicio de reducción para cada muestra. En ella se observa que, efectivamente, la temperatura de inicio de reducción disminuye al aumentar el contenido en Ni de las muestras. Además, dicho valor es mayor en las muestras de bajo contenido en Ni calcinadas a 400°C ( $x \leq 0.25$ ) que en las muestras de la misma composición calcinadas a 500°C, mientras que en las muestras de mayor contenido en Ni ( $x \geq 0.5$ ) sucede lo contrario.

x	T <sub>reducción, 400°C</sub>	T <sub>reducción, 500°C</sub>
0	510	458
0.25	434	425
0.5	381	405
0.75	365	396
1	340	353

Tabla 3.3.- Valores de temperatura de inicio de reducción para ambas series de muestras.

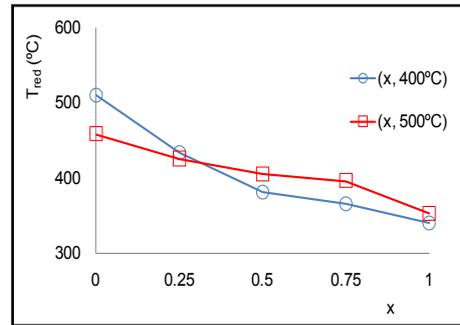


Figura 3.21.- Temperatura de inicio de la reducción frente a la composición.

Además del contenido en Ni de las muestras, la fase cristalina del material también influye en la temperatura de inicio de la reducción. Medidas de TPR realizadas por Brito et al.<sup>18</sup> con  $\alpha$  y  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> mostraron que el Mo (VI) es mucho más difícilmente reducible en coordinación tetraédrica (fase  $\beta$ ) que en coordinación octaédrica (fase  $\alpha$ ). Para condiciones experimentales empleadas en la reducción constantes (velocidad de calentamiento, flujo de H<sub>2</sub>, etc.) la posición de los máximos se ve afectada por diferentes factores, como pequeñas variaciones en la composición de las muestras, tamaño de cristalito, envejecimiento de las muestras, hidratación, etc. Por ello, se ha elegido la temperatura de inicio de reducción, medida como el cruce de tangentes a la línea base y a la primera banda principal, como medida de comparación entre las diferentes muestras, en lugar de la posición de los máximos.

En la figura 3.22 se representan los resultados obtenidos con patrones de CoO, NiO y MoO<sub>3</sub>. Los productos de reducción son Co o Ni y Mo metálicos. Vemos que la banda de reducción del CoO es estrecha, con un hombro a baja temperatura, mientras que la banda de reducción del NiO es ancha, con un hombro a alta temperatura y el MoO<sub>3</sub>, da lugar a dos bandas escalonadas. Se aprecia también que el Mo(VI) en el MoO<sub>3</sub> se reduce a mayor temperatura que en los molibdatos mixtos, lo que indica que la presencia de Co y/o Ni facilita la reducción del Mo (VI).

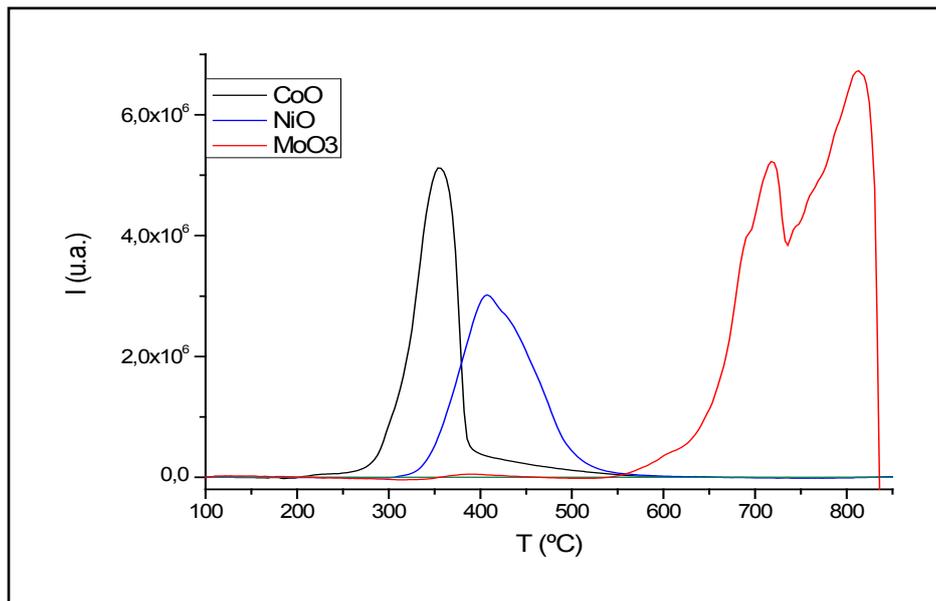


Figura 3.22.- Diagramas de TPR de patrones de los óxidos de Co (II), Ni (II) y Mo (VI).

En la figura 3.23 se pueden comparar los TPR de las muestras calcinadas a 500°C y las calcinadas a 400°C.

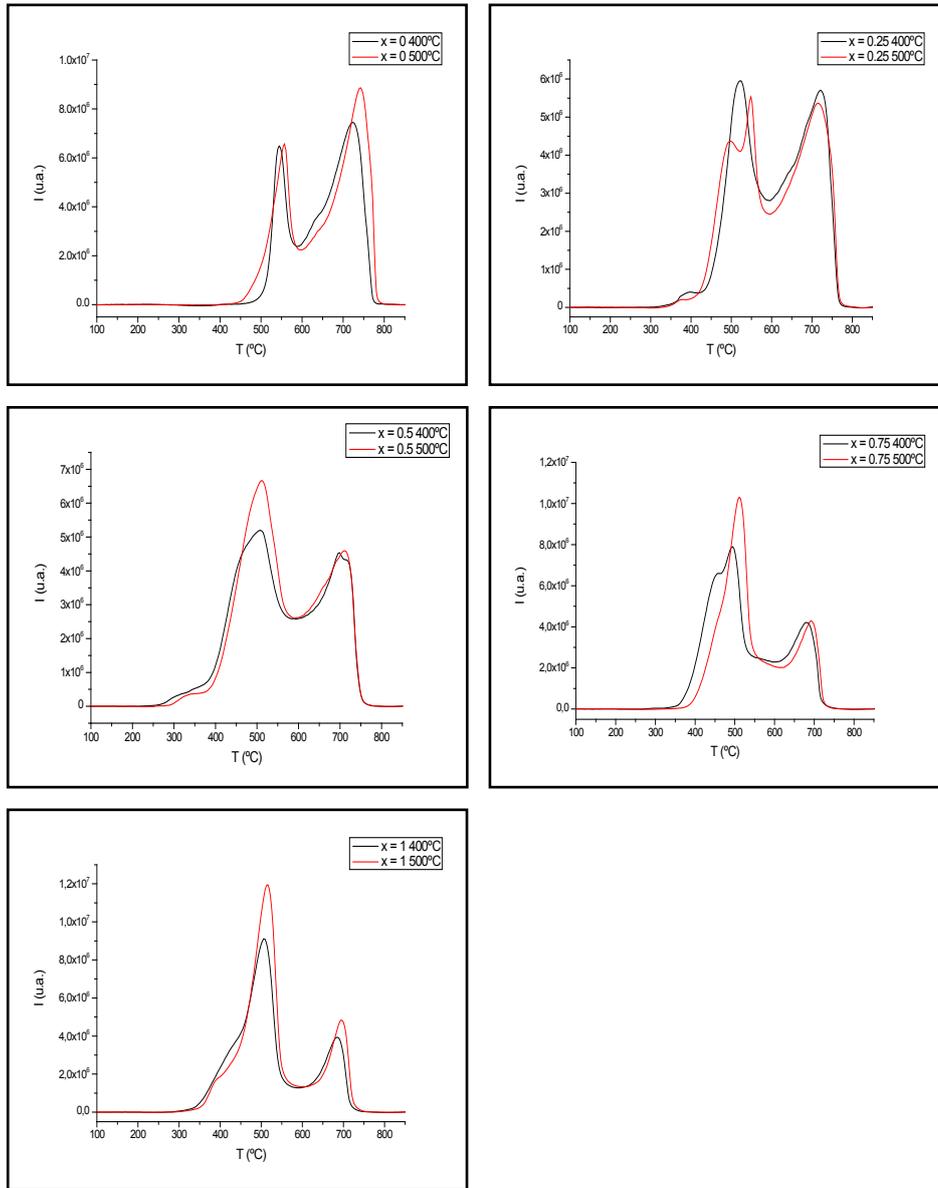


Figura 3.23.- Comparación de los diagramas de TPR con la temperatura de calcinación de las muestras.

El área bajo la curva de TPR es proporcional al número de moles de  $H_2$  consumidos y, por tanto, a los moles de oxígeno -de red y adsorbido- presentes en la muestra. Se ha medido la cantidad de  $H_2$  consumido durante la reducción por mol de muestra introducido, y se ha encontrado que el valor medio obtenido para las muestras calcinadas a  $500^\circ C$  es ligeramente superior, en torno a un 4 %, que el obtenido para las muestras preparadas a  $400^\circ C$ , lo que indica un mayor contenido en oxígeno de red, que se asocia a una mayor estabilización de la misma por eliminación de vacantes aniónicas.

Se han identificado las fases presentes en las muestras total y parcialmente reducidas, en el caso del molibdato de cobalto y el molibdato de níquel. En éstas se ha detenido el proceso al llegar al mínimo entre los dos picos del TPR. Al reducir por completo el molibdato de cobalto se obtiene una mezcla del compuesto intermetálico  $Co_7Mo_6$  (ficha JCPDS 29-0489), Mo (ficha JCPDS 42-1120) y Co (ficha JCPDS 15-0806) metálicos, como se puede observar en la figura 3.24; se atribuye el fondo del difractograma a la presencia de material amorfo. En la figura 3.25 se muestra el difractograma de la misma muestra parcialmente reducida. Se ha encontrado  $CoMoO_4$  (JCPDS 21-0868), así como  $CoMoO_3$  (JCPDS 21-0869),  $Co_2Mo_3O_8$  (ficha JCPDS 34-0511) y  $MoO_2$  (ficha JCPDS 32-0671); estos son los compuestos en los que el Mo (VI) se ha reducido a Mo (IV). Se puede decir, pues, que el primer pico de reducción de los diagramas de TPR corresponde a la reducción de parte del Mo (VI) a Mo (IV). No se han detectado ni Co metálico ni óxidos de Co.

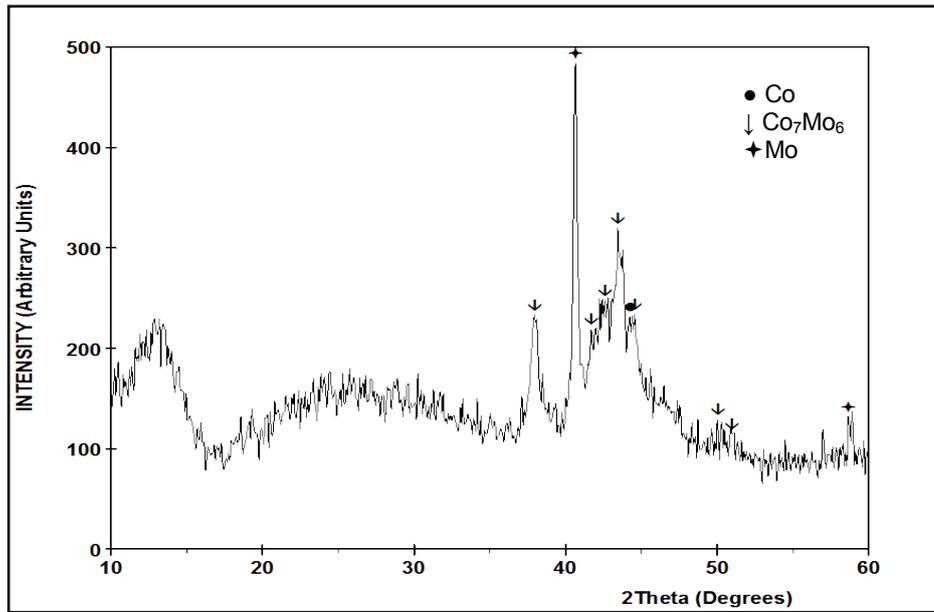


Figura 3.24.- Difractograma de RX de la muestra de  $\text{CoMoO}_4$  totalmente reducida.

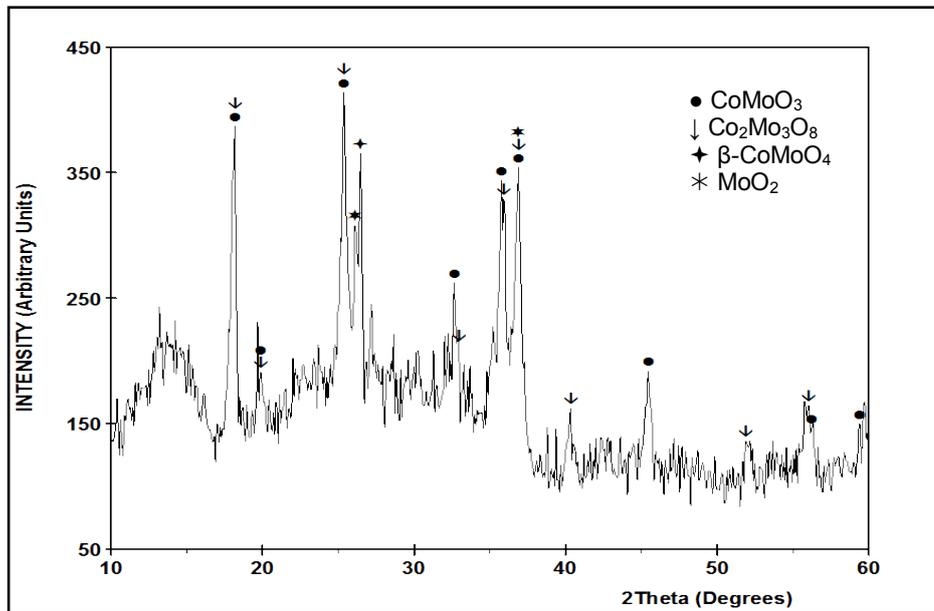


Figura 3.25.- Difractograma de RX de la muestra de  $\text{CoMoO}_4$  parcialmente reducida.

La reducción del molibdato de níquel es más compleja. Si se detiene el proceso en el mínimo relativo, se detectan los siguientes productos (figura 3.26):

- $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> (ficha JCPDS 45-0142), Mo (VI).
- Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (ficha JCPDS 37-0855) y MoO<sub>2</sub> (ficha JCPDS 65-1273), Mo (IV).
- Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (ficha JCPDS 5-0337), Mo (II) y (III).
- MoNi<sub>4</sub> (ficha JCPDS 3-1036) y Mo<sub>0.84</sub>Ni<sub>0.16</sub> (ficha JCPDS 50-1270).
- Material amorfo.

En la figura 3.23 se observa que el área de la banda de mayor temperatura disminuye con el aumento del contenido en Ni de las muestras. Esto, junto con el mayor número de productos de reducción de Mo (VI) es un indicio de que una mayor cantidad de Mo se reduce a baja temperatura cuando las muestras están enriquecidas en Ni. En la tabla siguiente se ve que la evolución de la razón entre las áreas de la banda de menor temperatura (A<sub>1</sub>) y de la banda de mayor temperatura (A<sub>2</sub>), para las muestras preparadas a 400 y a 500 °C, aumenta con el contenido en Ni.

x	A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub> (400°C)	A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub> (500°C)
0	0.3	0.4
0.25	1	1
0.5	2.7	2.6
0.75	4.5	4.6
1	3.7	4.3

**Tabla 3.4.- Relación entre las áreas de las bandas de baja (A<sub>1</sub>) y alta (A<sub>2</sub>) temperatura.**

De acuerdo con Brito<sup>19</sup>, la reducción del  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$  en el TPR tiene lugar con formación de un óxido amorfo y poroso, lo que puede explicar la gran cantidad de material amorfo cuya presencia se infiere de los difractogramas anteriores. Kipnis y Agievskii<sup>20</sup> encontraron que la reducción del  $\text{NiMoO}_4$  entre 400 y 500°C producía una aleación de Ni y Mo y un óxido de Mo finamente disperso que, calentado a 600°C, cristalizaba como  $\text{MoO}_2$ .

Si se reduce totalmente el  $\text{NiMoO}_4$  (figura 3.27) se encuentra Mo metálico (ficha JCPDS 42-1120), una aleación de Mo y Ni (ficha JCPDS 65-6903) y una pequeña cantidad del compuesto intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  (ficha JCPDS 17-0572).

En ambos casos, nuestros resultados concuerdan con los encontrados en la bibliografía<sup>13,19,20</sup>.

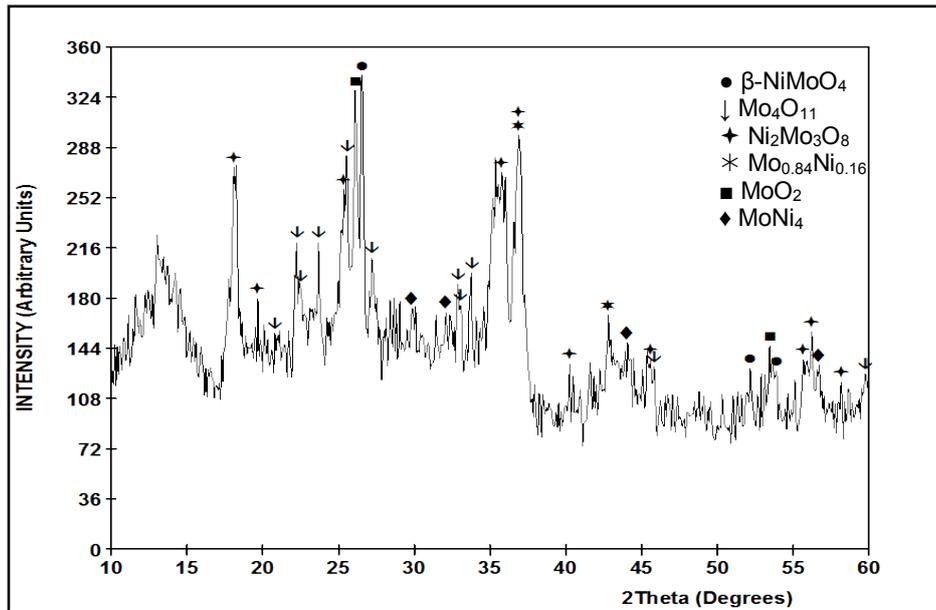


Figura 3.26.- Difractograma de la muestra de  $\text{NiMoO}_4$  parcialmente reducida.

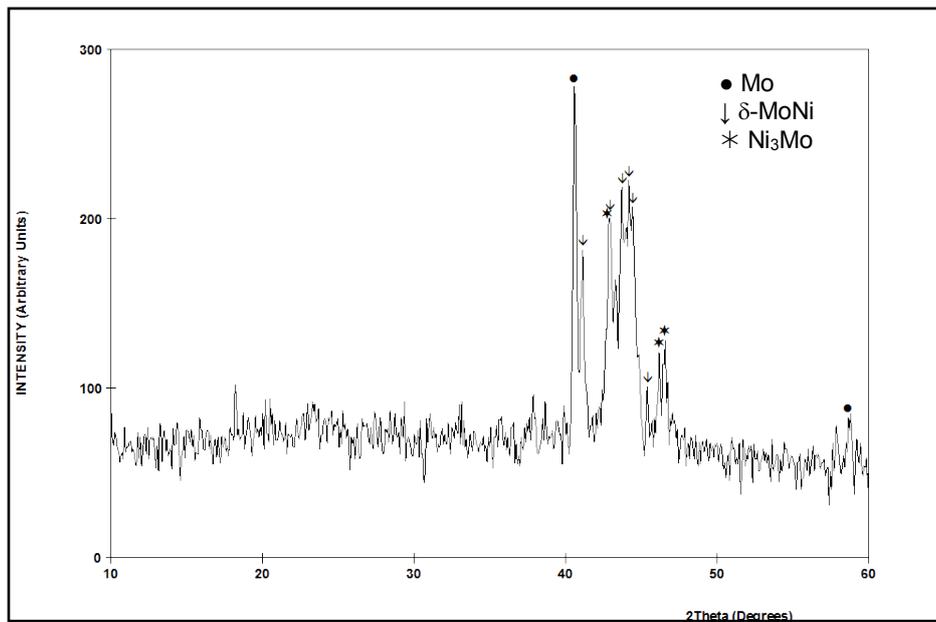


Figura 3.27.- Difractograma de la muestra  $\text{NiMoO}_4$  totalmente reducida.

### 3.3.- Resumen de resultados

El empleo de precursores aislados por liofilización amorfos, de elevada reactividad y homogeneidad química, ha permitido obtener materiales nanoestructurados a temperaturas moderadas con un único tratamiento térmico, siendo el tamaño de partícula independiente de la composición. Las fases obtenidas son disoluciones sólidas en todo el intervalo de composición estudiado, en las que los iones Co y Ni están distribuidos homogéneamente, lo que se confirma mediante XPS; sin embargo, mediante espectroscopía Raman se han detectado dominios enriquecidos en  $\text{MoO}_3$ , no detectados por DRX.

La composición fásica de las muestras es la siguiente:

- $0 \leq x \leq 0.5$ : La fase  $\beta$  es la única presente.
- $0.5 < x \leq 1$ : La fase  $\alpha$  predomina en las muestras preparadas a  $400^\circ\text{C}$  y es la única presente para el molibdato de Ni calcinado a  $500^\circ\text{C}$ .

El aumento del contenido en Ni de las muestras lleva consigo el aumento del área BET de las mismas, así como su reducibilidad. Las medidas de TPR muestran que la temperatura a la que comienza y termina la reducción disminuye con el aumento en el contenido en Ni de las muestras.

Las muestras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  son más cristalinas que las calcinadas a  $400^\circ\text{C}$ , como se puede comprobar en los difractogramas de RX y en los espectros Raman. Esta mayor cristalinidad es más notoria en las muestras en las que predomina la fase  $\beta$  que en las que predomina la fase  $\alpha$ . Además, las muestras preparadas a mayor temperatura presentan un contenido en oxígeno de red ligeramente superior, asociado a una mayor estabilización de la red por la desaparición de vacantes aniónicas.

### 3.4.- Bibliografía

- <sup>1</sup> C.L. Rollinson, "The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten", Pergamon Press, 1973.
- <sup>2</sup> David Vie Giner, Tesis Doctoral: Preparación y caracterización de materiales nanométricos con actividad catalítica en reacciones de oxideshidrogenación y epoxidación, ICMUV, UV. 2002.
- <sup>3</sup> D. Vie, E. Martínez, F. Sapiña, J. V. Folgado, A. Beltrán, R. Valenzuela, V. Cortés, Chem. Mater. 16 (2004) 1697.
- <sup>4</sup> U. Ozkan, G. L. Schrader, J. Catal. 95 (1984) 120.
- <sup>5</sup> A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engenhard, J. W. Rogers Jr., K. Krishnan, D. R. Gamelin, S. A. Chambers, Physical Review B, 70 (2004) 054424.
- <sup>6</sup> A. Maione, M. Devillers, J. Sol. St. Chem., 177 (2004) 2339
- <sup>7</sup> E. Payen, M.C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, Appl. Espectrosc. 36 (1982) 30.
- <sup>8</sup> S. Sheik Salem, Infrared Phys 27 (1987) 309.
- <sup>9</sup> M. Woydt, A. Skopp, I. Dorfel, K. Witke, Wear 218 (1998) 84.
- <sup>10</sup> S.R.G. Carrazán, C. Martín, V. Rives, R. Vidal, Spectrochimica Acta A, 52 (1996) 1107.
- <sup>11</sup> D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, M. Giurginca, A. Meghea, J. Vakros, G. A. Voyiatzis, Ch. Kordulis, Vibr. Spectrosc. 44 (2007) 343.
- <sup>12</sup> A. Kaddouri, E. Tempesti, C. Mazzocchia.
- <sup>13</sup> L. M. Madeira, M. F. Portela, C. Mazzocchia, A. Kaddouri, R. Anouchinsky, Catal. Today 40 (1998) 229.
- <sup>14</sup> L. Owens, H. H. Kung, J. Catal. 148 (1994) 587.
- <sup>15</sup> M. A. Chaar, D. Patel, M. C. Kung, H. H. Kung, J. Catal. 105 (1987) 483.
- <sup>16</sup> D. Patel, D. J. Andersen, H. H. Kung, J. Catal. 125 (1990) 132.
- <sup>17</sup> T. Blasco, J. M. López Nieto, A. Dejoz, M. I. Vázquez, J. Catal. 157 (1995) 271.

<sup>18</sup> J. L. Brito, A. L. Barboza, A. L. Albornoz, F. Severino, J. Laine, *Catal. Lett.* 26 (1994) 329.

<sup>19</sup> J. L. Brito, J. Laine, K. C. Pratt, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 425.

<sup>20</sup> M. A. Kipnis, D. A. Agievskii, *Kinet. Katal.* 22 (1981) 1252.

## **4.- Actividad catalítica**



## 4.- ACTIVIDAD CATALÍTICA

### 4.1.- Equipo y reactivos empleados

El estudio de la actividad catalítica del sistema  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$  en la deshidrogenación oxidativa de propano se ha llevado a cabo empleando un microreactor de lecho fijo de 10 mm de diámetro, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 475°C. En el interior del reactor se coloca aproximadamente 0.5 g de catalizador, rellenando el resto del volumen con SiC (figura 4.1). Se ha escogido el helio como gas inerte diluyente de la mezcla de reacción ya que éste se utiliza, también, como gas portador en el cromatógrafo Varian Star 3400 CX acoplado al reactor. Su empleo evita la aparición del pico del nitrógeno, que podría solaparse con el del oxígeno (figura 4.2).

Los gases de entrada provienen de cilindros de alta presión (250 bar) provistos de manorreductores de doble paso, que permiten mantener una presión de entrada al sistema de 4 bar. Los caudales son regulados mediante el empleo de controladores de flujo másico Brooks 5850, por lo que el flujo molar no sufre fluctuaciones debidas a cambios de presión y temperatura ambientales a lo largo del experimento. Se realizó un calibrado previo de la posición de los diales de los controladores de flujo másico.

Los gases empleados han sido Propano C25 Alphagaz (pureza mínima del 99,5 %),  $\text{O}_2$  Alphagaz 1 (pureza mínima del 99,995 %) y He (pureza mínima del 99.999 %). El propano y el oxígeno son alimentados al reactor por conductos diferentes, para evitar que puedan reaccionar entre ellos antes de llegar al mismo.

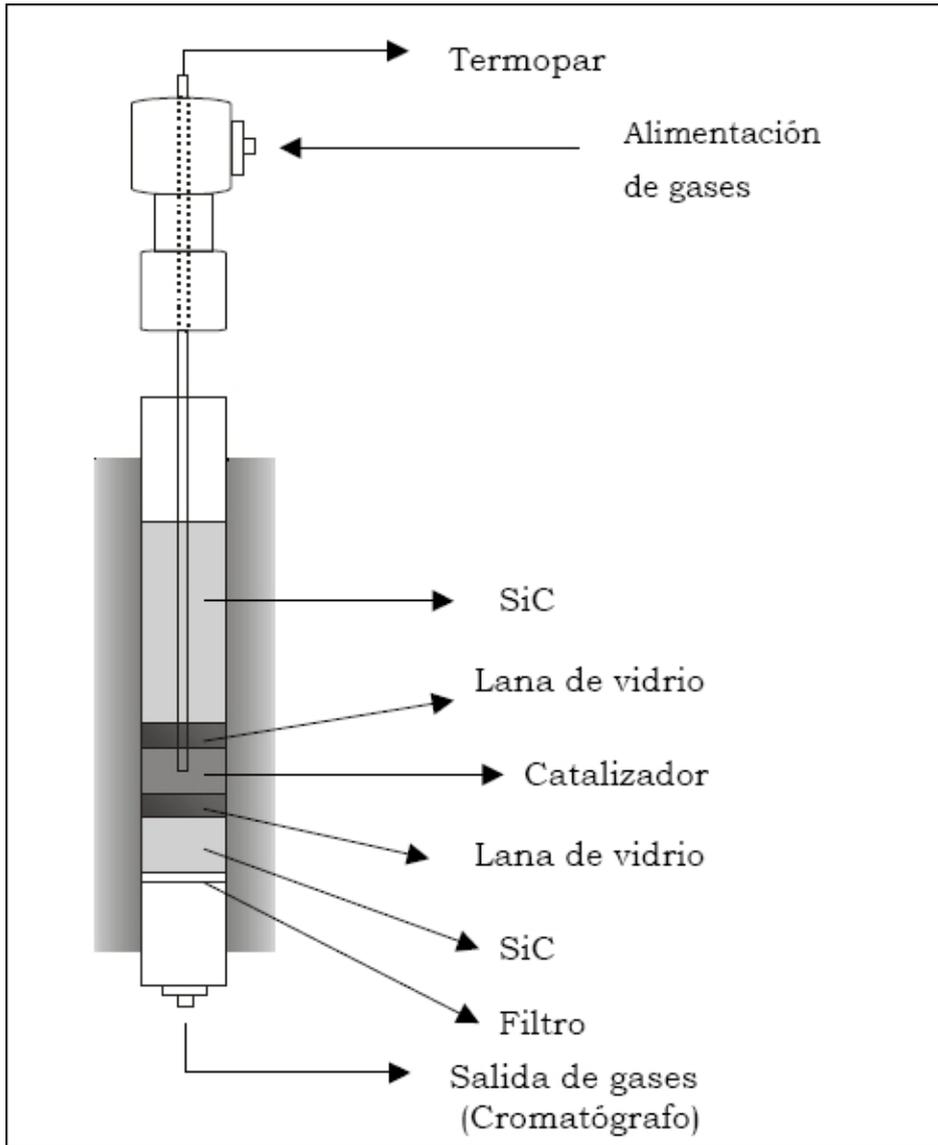


Figura 4.1.- Esquema detallado del reactor catalítico empleado.

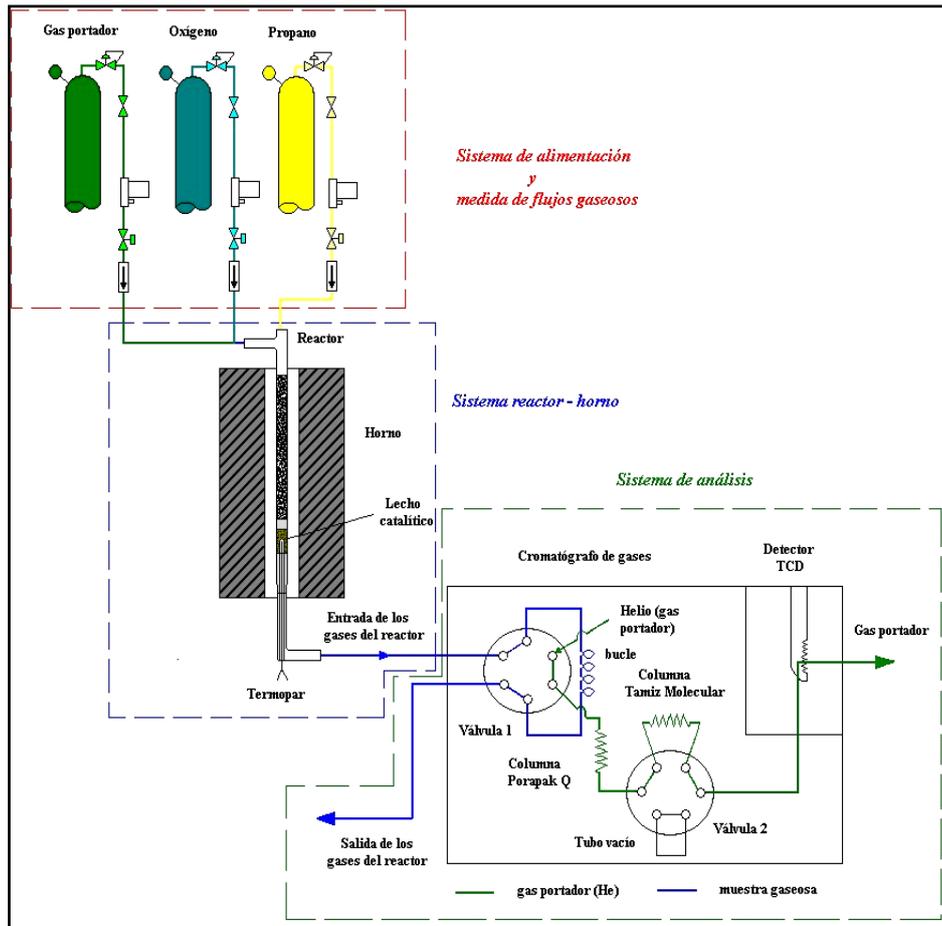


Figura 4.2.- Esquema del sistema de alimentación, reactor y cromatógrafo empleados.

#### 4.2.- Parámetros utilizados en la medida de la actividad

Conversión total ( $X_T$ ). Se define como la proporción entre flujos molares de propano transformado y propano alimentado, expresado en tanto por ciento. Es equivalente a la suma de rendimientos de todos los productos de la reacción:

$$X_T = \frac{(\text{moles de propano transformados})/h}{(\text{moles de propano alimentados})/h} \cdot 100 = \sum_i Y_i$$

Rendimiento al producto i ( $Y_i$ ). La reacción en estudio no es equimolar, por lo que el rendimiento se define como el cociente entre el flujo molar del producto en cuestión y el propano alimentado, por la razón de sus correspondientes átomos de carbono:

$$Y_i = \frac{(\text{moles de i producidos}/h) \cdot \text{número de carbonos de i}}{(\text{moles de propano alimentados}/h) \cdot 3} \cdot 100$$

Selectividad al producto i ( $S_i$ ). Se define como la proporción entre el flujo molar de un producto i y el flujo total de productos (que es equivalente al flujo total de propano transformado). La selectividad también está referida al número de átomos de carbono:

$$S_i = \frac{(\text{moles de i producidos}/h) \cdot \text{número de carbonos de i}}{(\text{moles de propano transformados}/h) \cdot 3} \cdot 100$$

Tiempo de residencia (W/F). Se define como la proporción entre la masa de catalizador y el caudal molar de alimentación de propano y es proporcional al tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor

$$\frac{W}{F} = \frac{\text{masa de catalizador}}{\text{moles de propano alimentados / h}} \quad \left[ \frac{\text{g}\cdot\text{h}}{\text{mol de C}_3\text{H}_8} \right]$$

Velocidad específica o actividad específica. Expresada como moles transformados de propano por unidad de masa de catalizador y hora, es la velocidad de transformación del propano alimentado por gramo de catalizador:

$$V_{\text{esp}} = \frac{(\text{moles de propano transformados / h})}{\text{masa de catalizador}} \quad \left[ \frac{\text{mol C}_3\text{H}_8}{\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}} \right]$$

En régimen diferencial, es decir, cuando la conversión del propano es menor del 10%, se puede calcular como:

$$V_{\text{esp}} = \frac{X_T / 100}{W / F} \quad \left[ \frac{\text{mol de C}_3\text{H}_8}{\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}} \right]$$

A conversiones menores del 10%, la concentración de los reactivos en cualquier punto del reactor puede considerarse constante y aproximadamente idéntica a la concentración a la entrada del reactor y, en consecuencia, la velocidad de reacción es la misma en todos los puntos del lecho catalítico. Estas condiciones se denominan “diferenciales”, y el reactor que las cumple se denomina reactor diferencial.

Velocidad intrínseca o actividad intrínseca. Se expresa como los moles de propano transformados por unidad de superficie de catalizador y hora:

$$V_{\text{int}} = \frac{(\text{moles de propano transformados}) / \text{h}}{\text{unidad de superficie del catalizador}}$$

Suponiendo régimen diferencial se puede expresar como:

$$V_{\text{int}} = \frac{X_T / 100}{\text{Área específica} \cdot (W / F)} \left[ \frac{\text{mol de C}_3\text{H}_8}{\text{h} \cdot \text{m}^2} \right]$$

### 4.3.- Condiciones de trabajo

Las condiciones seleccionadas en la comparación de catalizadores se establecieron teniendo como guía las usadas previamente en la determinación de la actividad catalítica de las composiciones límite de la serie, los molibdatos de níquel y de cobalto<sup>1,2,3</sup>. Así, el reactor ha sido alimentado con la relación molar de gases siguiente, ligeramente oxidante, para evitar la desactivación del NiMoO<sub>4</sub>:

$$\text{Propano} : \text{Oxígeno} : \text{Helio} = 2 : 4.6 : 93.4$$

En función de la cantidad de catalizador empleada en cada caso, se han regulado los flujos de entrada de los gases para que W/F, el tiempo de residencia, sea constante e igual a 70 g·h/mol de propano en todos los experimentos. Los gases de salida del reactor han sido analizados directamente en un cromatógrafo de gases Varian 3400 CX provisto de dos columnas, una de tamiz molecular de 5 Å, en la que se han separado el O<sub>2</sub> y el CO, y otra de Porapak Q, en la que se han separado el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el propeno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) y el propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), en este orden. Los gases de salida del cromatógrafo han sido cuantificados por medio de un detector de conductividad térmica (TCD).

Estudios previos de la ODH de propano han comprobado que, a partir de 450 °C puede haber contribución de la reacción homogénea (no catalizada), lo que puede falsear los resultados obtenidos, por lo que hay que minimizar su influencia en la medida de lo posible. Para ello, se ha rellenado el volumen vacío del reactor con partículas de carburo de silicio, con el fin de minimizar el volumen muerto del mismo. Se ha comprobado, mediante un ensayo en

ausencia de catalizador, que la contribución de la reacción homogénea es despreciable en las condiciones de reacción empleadas en este estudio<sup>4</sup>.

Al tratarse de una reacción exotérmica, podría producirse un aumento de la temperatura a lo largo del lecho catalítico, particularmente a conversiones elevadas. Con el fin de evitar que esto suceda, y conseguir que la generación de calor por unidad de volumen en el reactor sea mínima, la mezcla de reactivos con la que es alimentado el reactor ha sido diluída en un gas inerte, en nuestro caso, helio. Con el mismo objetivo, las partículas de catalizador han sido dispersadas en carburo de silicio, en proporción SiC : catalizador 2:1 (v/v). El hecho de que los experimentos hayan sido desarrollados en régimen diferencial, es decir, a conversiones menores del 10%, ha contribuido también a evitar estos aumentos de temperatura.

En la evaluación de la actividad catalítica hay que asegurarse de que se mide la velocidad de las etapas químicas y, por tanto, que no existe control por difusión externa ni interna de los reactivos a lo largo del lecho catalítico. La difusión externa, que consiste en el transporte de los reactivos de la fase gas a la superficie del catalizador, está determinada por la velocidad lineal del gas a través del lecho catalítico. La difusión interna, por el contrario, se debe a la migración desde la superficie externa del catalizador hasta los centros activos, y está determinada por el tamaño de partícula y por la estructura del catalizador. Por tanto, la elección de ambos parámetros, velocidad del gas a lo largo del lecho catalítico y tamaño de partícula del catalizador, se ha realizado para minimizar los efectos de la difusión externa e interna. En este sentido, se ha empleado un caudal total de gases en el reactor de 140 mL/min y un tamaño de partícula del catalizador comprendido entre 0.25 y 0.42 mm. Para ello, las muestras de catalizadores en polvo han sido compactadas a presión y tamizadas hasta alcanzar el intervalo de tamaños de partícula de catalizador deseado. Los experimentos previos indican que, en estas condiciones, no hay influencia de la difusión en la velocidad de la reacción<sup>1,2,3,4</sup>.

Los catalizadores han sido activados a 475°C en flujo de O<sub>2</sub>/He durante media hora antes de las medidas catalíticas. El objetivo de este tratamiento es doble: comenzar las medidas en el estado más oxidado posible y hacer posible que se forme la fase  $\beta$ , pues en el proceso de conformación de los catalizadores (párrafo anterior) debido a la presión aplicada sobre los mismos, todos se encuentran mayoritariamente en la forma de la fase  $\alpha$ .

#### 4.4.- Resultado de los ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos han sido llevados a cabo sobre muestras de composición Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub>, donde x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1, preparadas a 400 y 500°C. De esta forma se ha evaluado la influencia tanto de la temperatura de preparación como de la composición de los catalizadores.

En la siguiente tabla se muestra los catalizadores empleados en cada ensayo, su área BET y el tiempo de residencia del propano en el reactor en el experimento correspondiente:

Catalizador	área BET (m <sup>2</sup> /g)	W/F (g·h/mol)
(Co1, 400)	16.91	70.5
(Ni0.25, 400)	20.30	70.5
(Ni0.5, 400)	30.11	70.5
(Ni0.75, 400)	40.11	70.5
(Ni1, 400)	45.18	70.5
(Co1, 500)	12.12	70.4
(Ni0.25, 500)	10.45	70.4
(Ni0.5, 500)	16.55	70.3
(Ni0.75, 500)	32.15	70.4
(Ni1, 500)	30.95	70.5

Tabla 4.1.- Catalizadores empleados en las medidas de actividad catalítica.

Los valores de conversión y selectividad obtenidos en las medidas efectuadas con cada catalizador se detallan en los anexos 7 y 8.

En las figuras 4.3.a y 4.3.b se resumen los valores de rendimiento y selectividad a cada uno de los productos para los catalizadores calcinados a 400°C. En todos los casos, la conversión aumenta con la temperatura de reacción, a pesar de tratarse de una reacción exotérmica<sup>5</sup>. Los productos de reacción que contienen carbono son propeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, sin haberse detectado productos de la oxidación parcial, como acroleína o ácido acrílico, o productos de craqueo (eteno y etano). Cabe destacar que, al reproducir los resultados obtenidos, se ha comprobado que el catalizador NiMoO<sub>4</sub> es menos estable frente a concentraciones bajas de O<sub>2</sub><sup>6</sup>. El hecho de que la reacción tenga lugar a mayores temperaturas que las de preparación de los catalizadores nos ha inducido a realizar dos series de medidas consecutivas, para comprobar la reproducibilidad de los resultados. Así, en cada gráfica de la figura 4.3, los puntos rellenos unidos por líneas continuas representan la primera serie de medidas, en orden creciente de temperatura, mientras que los puntos huecos unidos por líneas discontinuas representan la segunda serie, realizada a continuación de la primera, en el mismo orden creciente de temperatura.

En estas figuras se puede apreciar que los resultados obtenidos en ambas series son, en general, comparables, con la excepción de la muestra (Ni0.5, 400), en la que el rendimiento a CO<sub>2</sub> disminuye considerablemente en la segunda serie. Cabría esperar que el contenido en oxígeno adsorbido sobre la superficie de los catalizadores disminuyera con la temperatura de calcinación y/o con los ciclos catalíticos, pero las medidas de TPR realizadas (ver capítulo anterior) demuestran que esto no es así, al menos en lo que se refiere a la temperatura de calcinación de una muestra fresca.

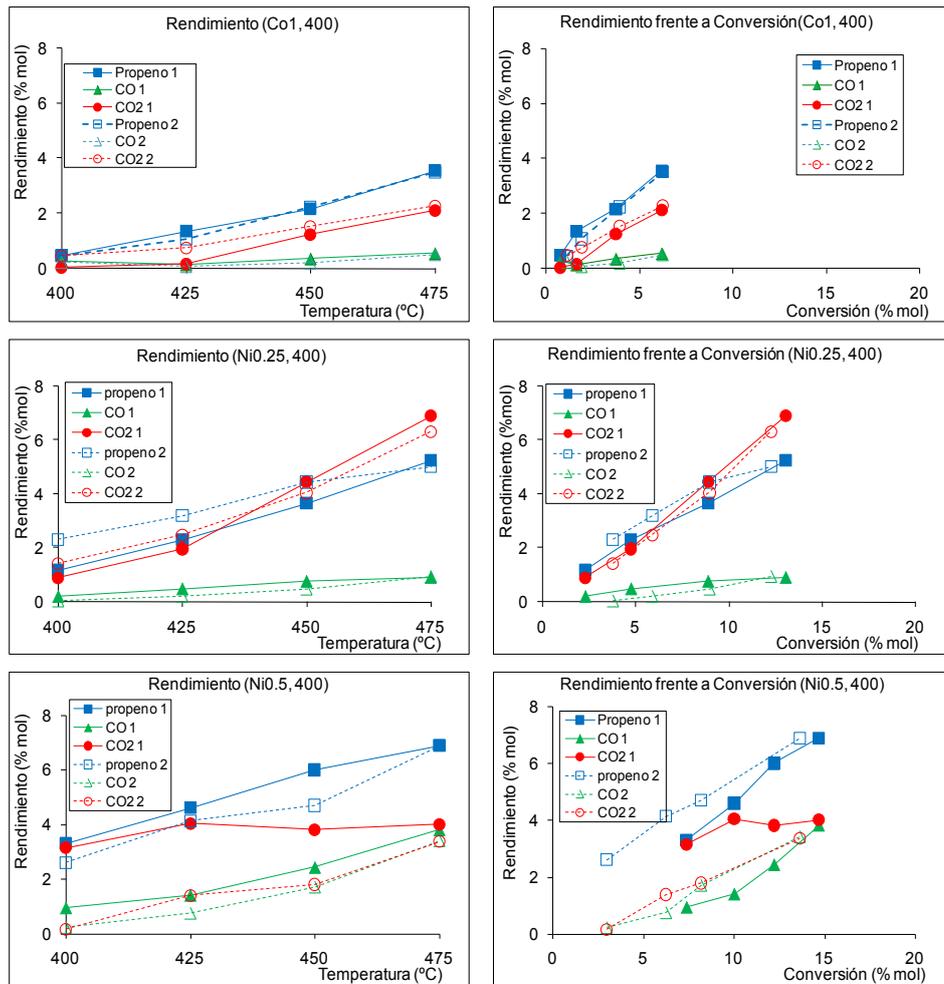


Figura 4.3.a.- Rendimiento en cada producto para los catalizadores sintetizados a 400°C en función de la temperatura de reacción (izquierda) y de la conversión total de propano (derecha) ( $x \leq 0.5$ ).

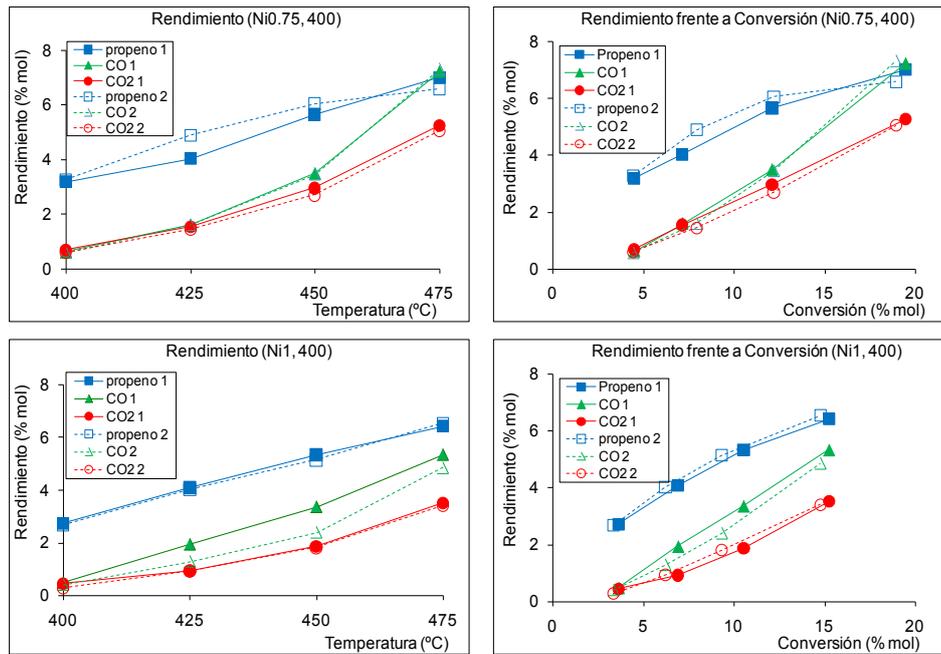


Figura 4.3.b.- Rendimiento en cada producto para los catalizadores sintetizados a 400°C en función de la temperatura de reacción (izquierda) y de la conversión total de propano (derecha) ( $x \geq 0.75$ ).

En el intervalo de temperaturas en el que hemos llevado a cabo los experimentos tiene lugar la transformación  $\alpha \rightarrow \beta$  en los molibdatos ricos en Co. Además de esta transición de fase, el área BET disminuye con la temperatura (ver apartado 3.2.1). Por ello, para comparar los resultados obtenidos con los catalizadores calcinados a 400°C y 500°C, se emplearán los resultados obtenidos en la segunda serie de medidas, en el caso de las muestras calcinadas a menor temperatura.

En las figuras 4.4.a/b se representa el rendimiento en productos para cada catalizador calcinado a 500°C, frente a la temperatura y frente a la conversión de propano.

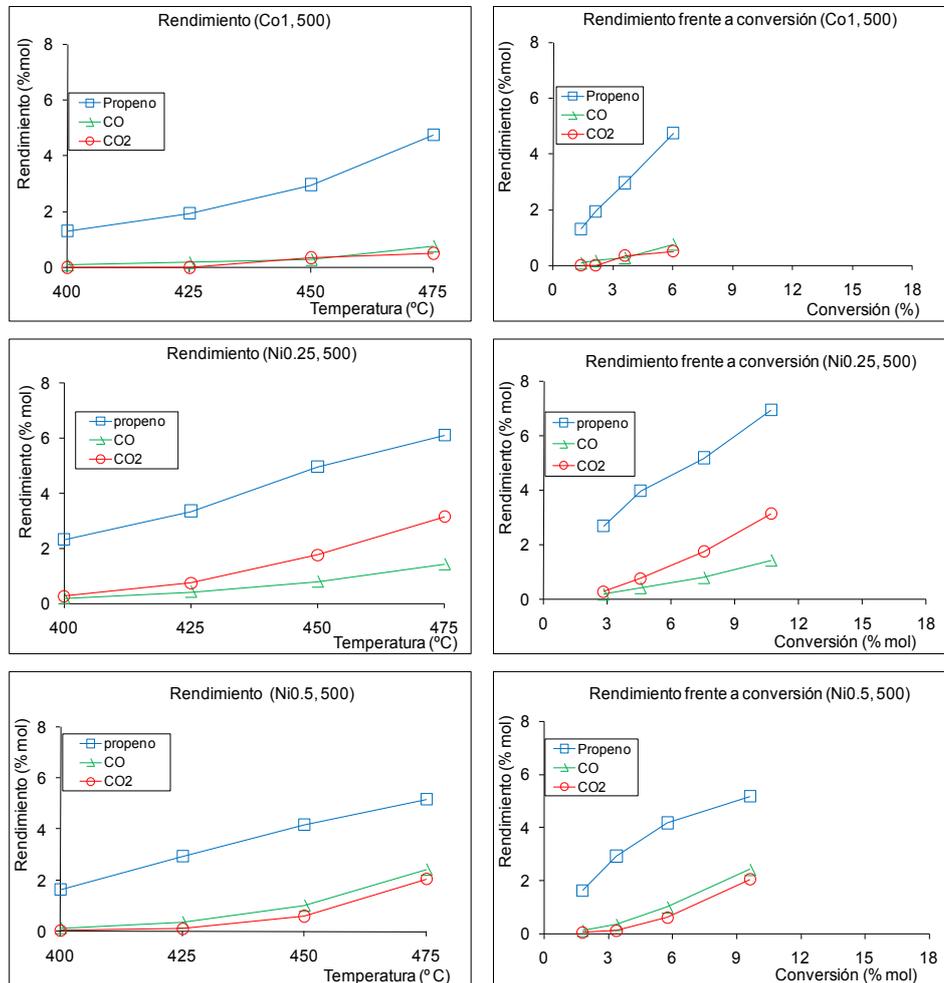


Figura 4.4.a.- Rendimiento en cada producto para los catalizadores sintetizados a 500°C en función de la temperatura de reacción (izquierda) y de la conversión total de propano (derecha) ( $x \leq 0.5$ ).

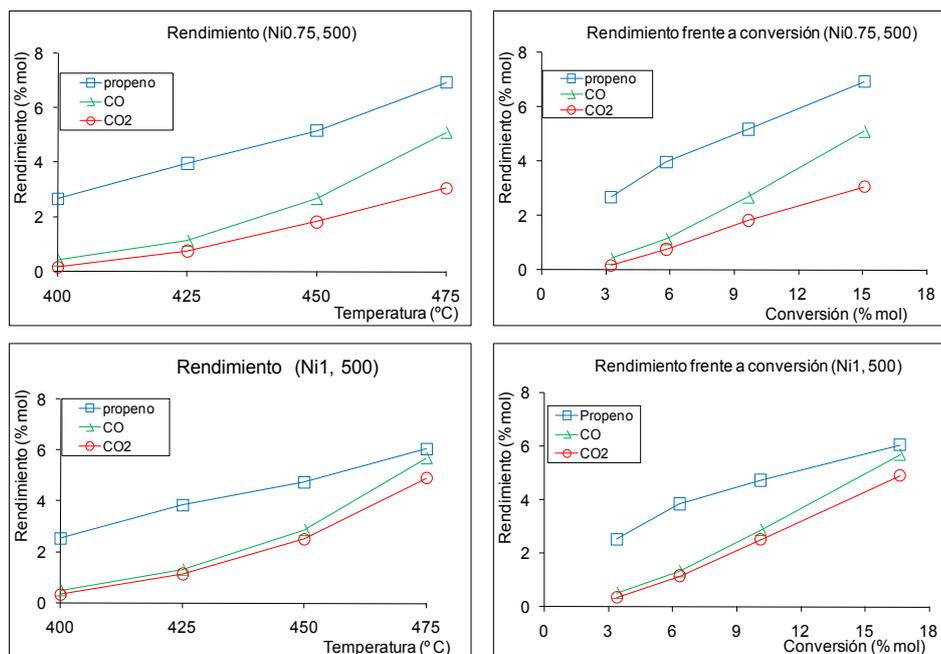


Figura 4.4.b.- Rendimiento en cada producto para los catalizadores sintetizados a 500°C en función de la temperatura de reacción (izquierda) y de la conversión total de propano (derecha) ( $x \geq 0.75$ ).

En las figuras 4.3 y 4.4 se puede apreciar que, en ambas series de catalizadores, el rendimiento a propeno es mayor que el rendimiento a los productos de combustión. Esto demuestra que estos molibdatos de Co y/o Ni son bastante activos y muy selectivos para la ODH de propano. En las gráficas de rendimiento frente a conversión, la pendiente de la curva del rendimiento en propeno disminuye con la conversión, debido a que la labilidad de la olefina obtenida provoca, en gran medida, su posterior reacción sobre el lecho catalítico antes de su desorción. Este hecho se ve favorecido con el aumento de la temperatura de reacción.

#### 4.5.- Discusión de los resultados

En la figura 4.5 se representan los datos de conversión de propano sobre cada catalizador en función de la temperatura de reacción. El análisis de los datos permite afirmar que la conversión de propano aumenta con la temperatura de reacción y con el contenido en níquel de los catalizadores, excepto en el catalizador (Ni0.75, 400). Esta tendencia se hace más evidente en los catalizadores calcinados a mayor temperatura. En general, la conversión de los catalizadores calcinados a 500°C es inferior de la de los calcinados a 400°C, lo que es debido, probablemente, a su menor superficie específica.

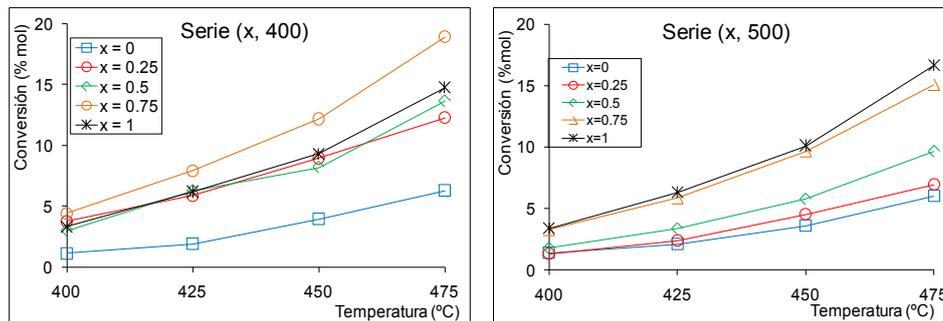


Figura 4.5.- Conversión total de propano en función de la temperatura de reacción. Izquierda: catalizadores calcinados a 400°C. Derecha: Catalizadores calcinados a 500°C.

Se ha calculado la energía de activación aparente de la reacción para cada catalizador. Si definimos la velocidad de la reacción como

$$v_p = k \prod_i C_i^{n_i}$$

donde

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$E_a$  es la energía de activación aparente, es decir, la diferencia entre las energías del estado de transición y de los reactivos. Por otra parte, la velocidad de reacción se puede describir como la variación de la conversión de propano

con el tiempo de residencia, que, en condiciones diferenciales, son asimilables a incrementos:

$$v = \frac{dC}{d(W/F)} \approx \frac{\Delta C}{\Delta(W/F)}$$

Por tanto, se pueden obtener los valores de la energía de activación para cada catalizador mediante el ajuste de los datos experimentales de conversión total en función de la temperatura a una ecuación tipo Arrhenius. Dichos valores se encuentran en las tablas 4.2 y 4.3.

x	E <sub>a</sub> (Kcal/mol)
0	23 ± 4
0.25	15.7 ± 1.4
0.5	20 ± 2
0.75	18 ± 2
1	19 ± 3

Tabla 4.2.- Energía de activación para los catalizadores calcinados a 400°C

x	E <sub>a</sub> (Kcal/mol)
0	20 ± 3
0.25	22 ± 3
0.5	22.3 ± 1.5
0.75	20.3 ± 0.9
1	20.9 ± 1.3

Tabla 4.3.- Energía de activación para los catalizadores calcinados a 500°C

Se puede apreciar que, dentro de los márgenes de error, las energías de activación son del orden de 20 ± 3 Kcal/mol en ambas series de catalizadores, independientemente de la composición.

La temperatura de preparación de los catalizadores no influye en la energía de activación. Sin embargo, sí se aprecia una diferencia significativa en la selectividad a los productos de la ODH, como vemos en la figura 4.6. En esta figura se aprecia que la selectividad a propeno de los catalizadores con  $x \leq 0.25$  preparados a 500°C es mayor que la de los preparados a 400°C; en cambio, la selectividad a propeno no varía con la temperatura de calcinación

para  $x \geq 0.5$ . La selectividad a CO es muy similar entre ambas series de catalizadores para todas las composiciones, mientras que el CO<sub>2</sub> es producido menos selectivamente en las muestras ricas en Co calcinadas a alta temperatura y con selectividad similar entre ambas series al aumentar el contenido en Ni de las muestras, a partir de  $x = 0.5$ .

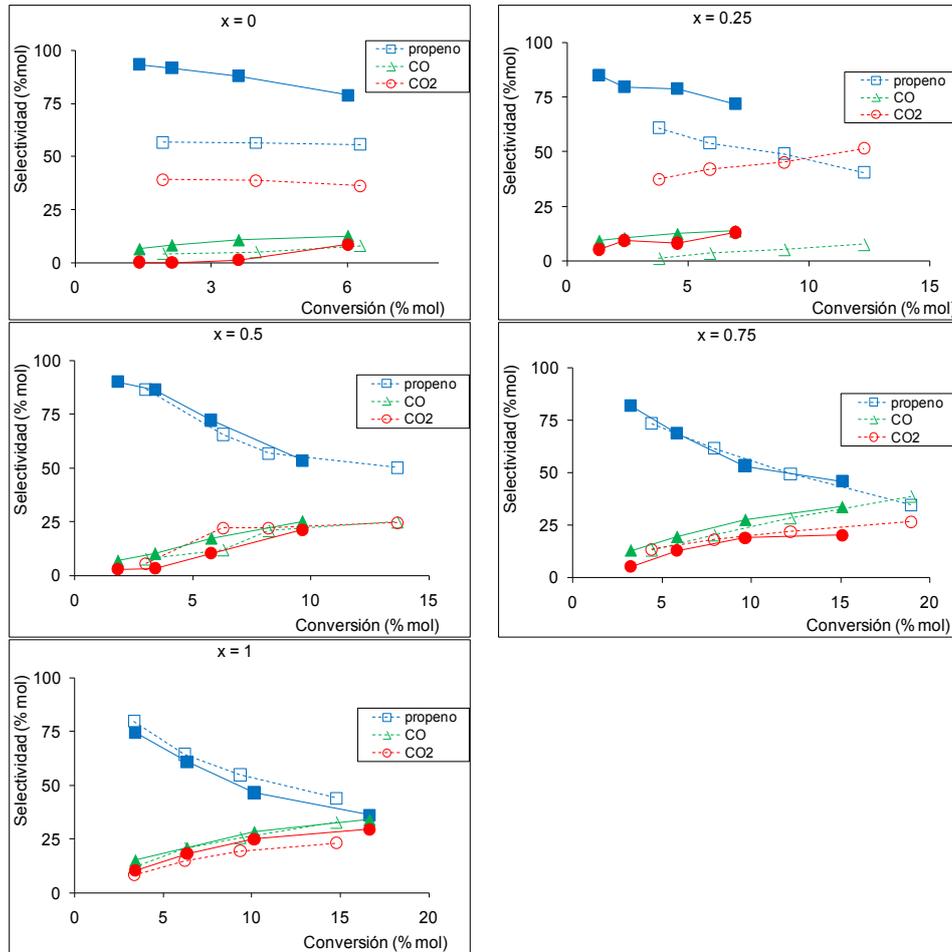
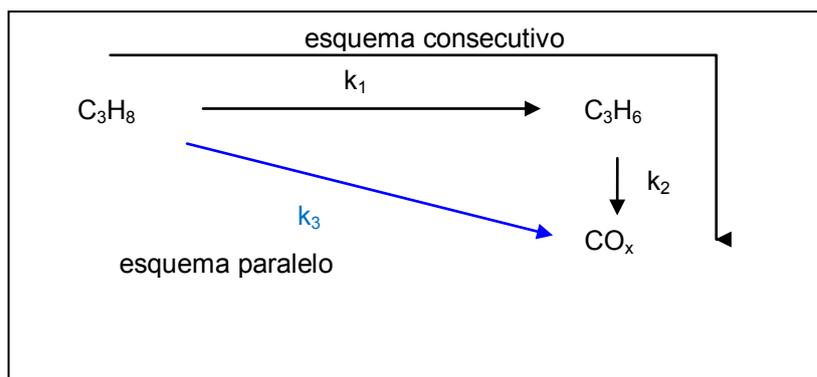


Figura 4.6.- Comparación de la selectividad a productos en función del tratamiento térmico de cada catalizador. Símbolos llenos: 500°C; símbolos huecos: 400°C.

En resumen, los catalizadores preparados a 500°C ricos en Co son más selectivos a propeno que a CO<sub>2</sub>, mientras que la selectividad a CO es muy similar en ambas series. Sin embargo, al aumentar el contenido en Ni de las muestras ( $x \geq 0.5$ ), la selectividad a productos no parece variar con la temperatura de calcinación de los catalizadores.

#### 4.5.1.- Tipo y naturaleza de los productos

En el lecho catalítico las reacciones químicas no tienen lugar de forma aislada, sino que tienen lugar simultánea o consecutivamente<sup>7</sup>. Para determinar los procesos que tienen lugar en el lecho catalítico es necesario conocer el origen de los productos, es decir, qué especies se originan directamente en la reacción de propano con el oxígeno, los productos primarios, y qué especies se forman a partir de estos productos primarios, los productos secundarios. En el esquema siguiente se representa el esquema general de reacciones de la ODH de propano sobre esta serie de catalizadores.



Las reacciones consecutivas o en serie tienen lugar después de la formación del producto(s) primario(s), que actúan como reactivos en la formación de los productos secundarios, siendo la concentración del producto primario significativa durante todo el proceso. Las reacciones paralelas tienen lugar a través de un intermedio común, formado por activación del alcano sobre

la superficie del catalizador, de modo que participa en dos o más reacciones paralelas independientes simultáneamente. Éste podría ser un radical alquilo, que, si se desorbe, puede reaccionar con el oxígeno gaseoso para dar lugar a  $\text{CO}_x$  como producto primario, o bien puede dar lugar a un ion alcóxido adsorbido sobre la superficie del catalizador. A altas temperaturas se favorece la desorción de este hipotético radical alquilo, pero para catalizadores más reducibles es probable que haya una mayor tendencia a formar iones alcóxido, que dan lugar al propeno deseado. Dado que con la gran mayoría de los catalizadores estudiados hasta la fecha, la temperatura de trabajo es moderada (menor de  $550^\circ\text{C}$ ), parece probable que la conversión del alcano a alqueno y  $\text{CO}_x$  suceda sobre la superficie del catalizador<sup>8</sup>.

Para averiguar qué productos de la ODH de propano son los primarios y cuáles son los secundarios, se analizan las gráficas de selectividad a cada producto, presentadas en la figura 4.7. Un producto es primario si es obtenido a partir de uno de los reactivos de partida, por lo que la extrapolación de la selectividad a dicho producto a conversión cero es mayor que cero. En cambio, un producto secundario procede de la transformación de un intermedio de la reacción, sólo empezará a formarse cuando la concentración de este intermedio alcance un determinado valor, por lo que la selectividad a este producto secundario a conversión cero será cero. De acuerdo estas gráficas de la figura 4.7, el propeno es siempre producto primario, por lo que la discusión se debe centrar en establecer cuándo el CO y el  $\text{CO}_2$  son productos primarios y cuándo son productos secundarios.

Si se analizan las gráficas de la figura 4.7, se observa que en el caso de los catalizadores preparados a  $500^\circ\text{C}$ , el CO y el  $\text{CO}_2$  son siempre productos secundarios, pues la selectividad a  $\text{CO}_x$  tiende a cero a conversiones bajas. Sin embargo, en el caso de los catalizadores ricos en Co preparados a  $400^\circ\text{C}$ , (Co1, 400) y (Ni0.25, 400), el  $\text{CO}_2$  es producto primario, lo que también se puede observar en la figura 4.6. Ello es debido, probablemente, a que estos

catalizadores, preparados a menor temperatura, presentan un mayor contenido en oxígeno adsorbido, electrófilo, que disminuye con la temperatura de calcinación. El contenido en oxígeno de red, responsable de la oxidación selectiva a propeno, es ligeramente superior en los catalizadores preparados a 500°C (apartado 3.2.3). Al aumentar el contenido en Ni, el CO<sub>2</sub> pasa a ser producto secundario, debido a la mayor reducibilidad del Mo (VI) en presencia del Ni<sup>9</sup>, así como a su mayor acidez, que dificulta la desorción de los intermedios de reacción y del propeno obtenido.

En la figura 4.8 se representan los dos esquemas reactivos más consistentes con los resultados experimentales. En la figura 4.8.a se tiene el esquema de reacción paralelo, que tendría lugar en las muestras (Co1, 400) y (Ni0.25, 400). En la figura 4.8.b, el esquema de reacción secuencial, en el que la constante de velocidad de la oxidación del propeno obtenido a CO es mucho mayor que la constante de velocidad de la oxidación directa a CO<sub>2</sub> ( $k_2 \gg k_3$ ). Los CO<sub>x</sub> pueden formarse a partir del propeno obtenido, o bien a través de un intermedio de reacción inestable, no detectado a la salida del reactor. Stern y Grasselli<sup>10</sup> determinaron que en la ODH de propano sobre molibdatos mixtos de Co y Ni soportados sobre SiO<sub>2</sub> la obtención de acroleína resultaba favorecida. Así, es probable que si los CO<sub>x</sub> no se forman por la oxidación directa del propeno obtenido, lo hagan a partir de la acroleína que aparecería como intermedio de reacción.

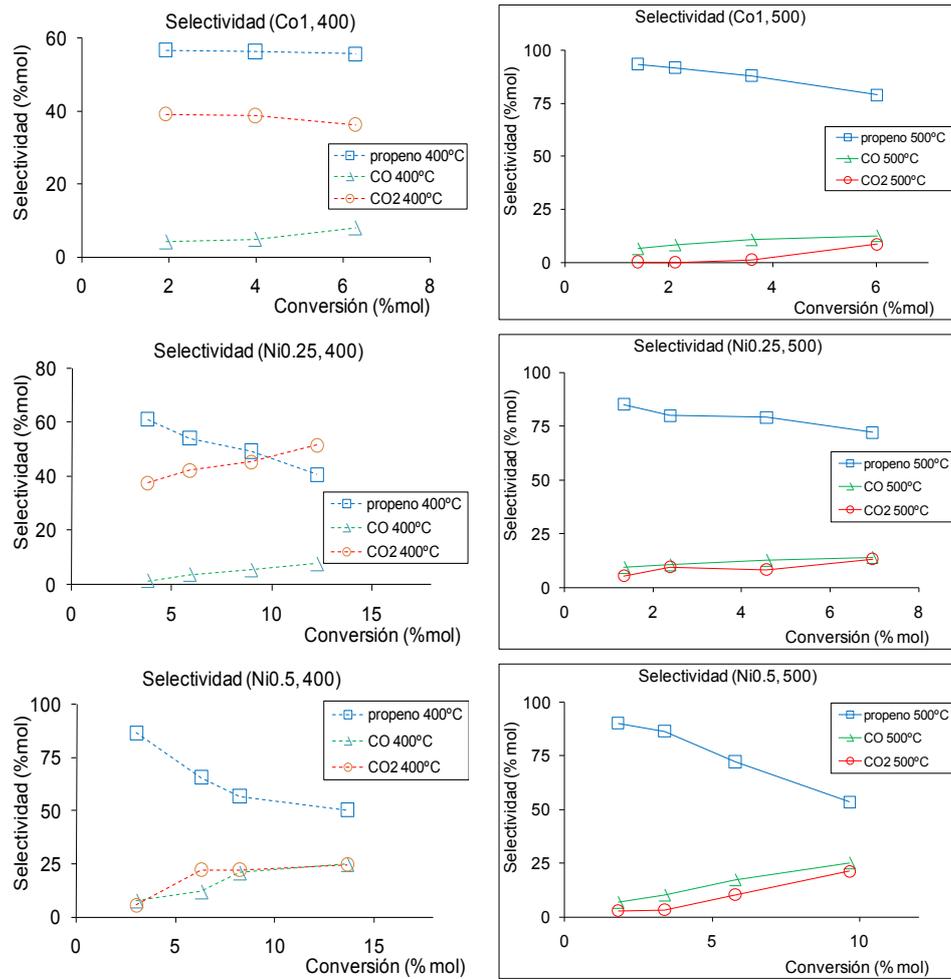


Figura 4.7.a.- Selectividad a cada producto en la ODH de propano para cada catalizador ( $x \leq 0.5$ ).

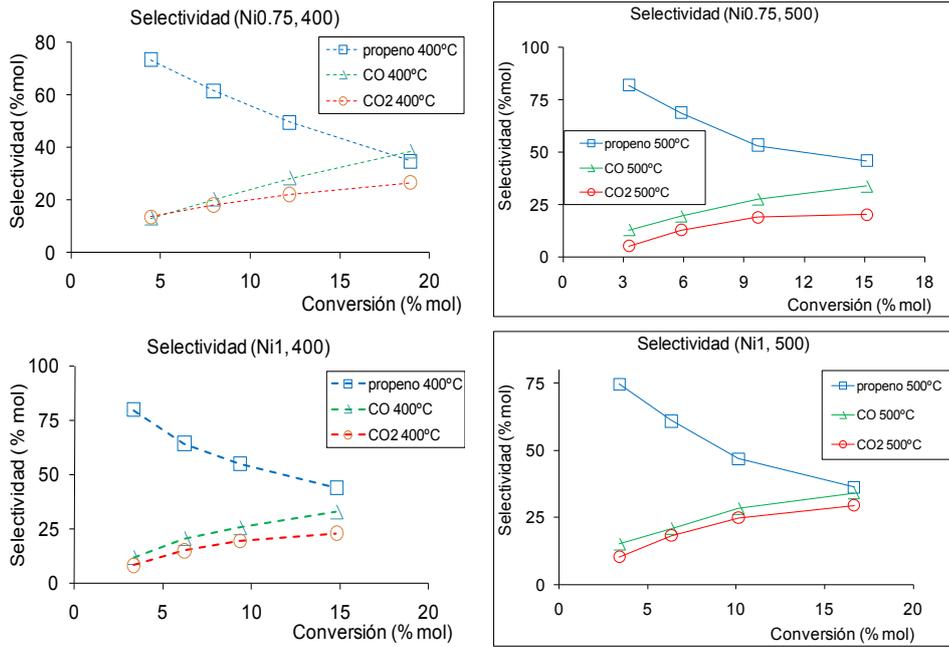


Figura 4.7.b.- Selectividad a cada producto en la ODH de propano para cada catalizador ( $x \geq 0.75$ ).

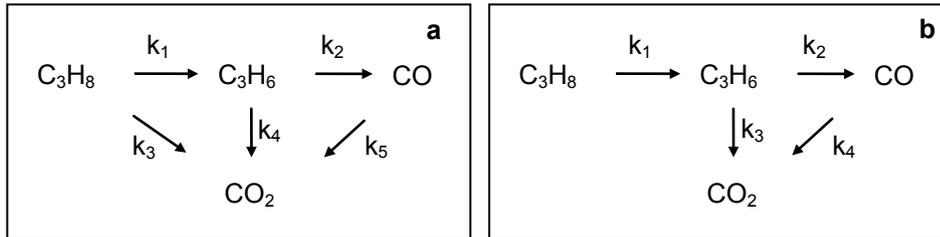


Figura 4.8.- Posibles esquemas reactivos. a) Catalizadores (Co1, 400) y (Ni0.25, 400). b) Todos los demás.

#### 4.5.2.- Influencia de la composición en la selectividad a olefina

En las figuras 4.9 y 4.10 se ha representado para cada catalizador la selectividad a propeno en función de la conversión. En todos los casos la selectividad a propeno disminuye con la conversión. Esto es atribuible a la presencia de hidrógenos alílicos lábiles en el propeno formado, que actúan como centros de posteriores oxidaciones<sup>11</sup>.

En la figura 4.9 se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores calcinados a 400°C. En ella podemos distinguir dos comportamientos: el de las muestras ricas en Co ( $x \leq 0.25$ ), con baja selectividad a propeno, y el de las muestras ricas en Ni ( $x \geq 0.5$ ), que presentan una selectividad a propeno superior. Dentro de cada grupo no se observa ninguna tendencia en la selectividad, en función de la composición de los catalizadores.

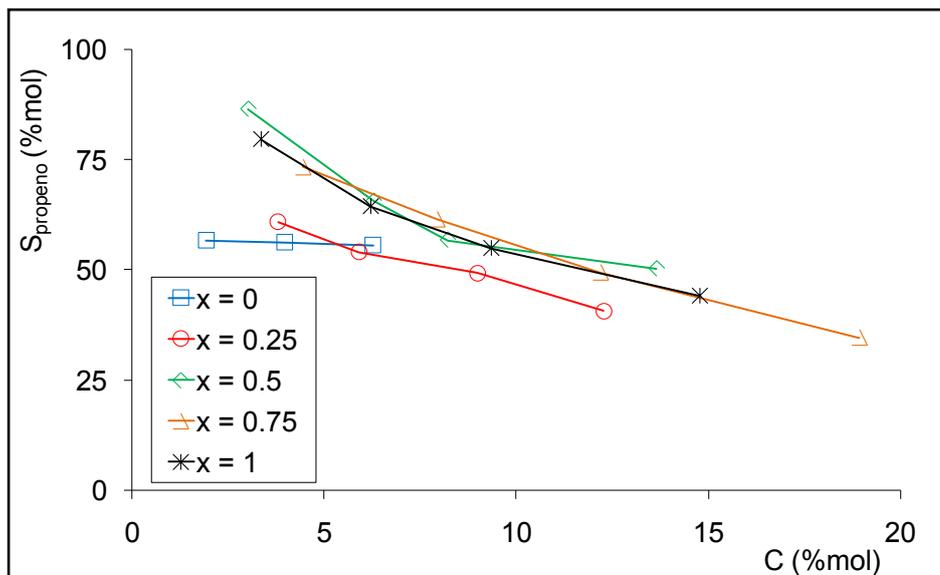


Figura 4.9.- Selectividad a propeno frente a conversión, catalizadores calcinados a 400°C.

En el caso de los catalizadores calcinados a 500°C, en la figura 4.10 se observa cómo la selectividad a propeno disminuye con el aumento en el contenido en Ni de los mismos. El descenso de la selectividad a propeno con la conversión es menos pronunciado en las muestras ricas en Co ( $x \leq 0.25$ ) que en las ricas en Ni ( $x \geq 0.5$ )

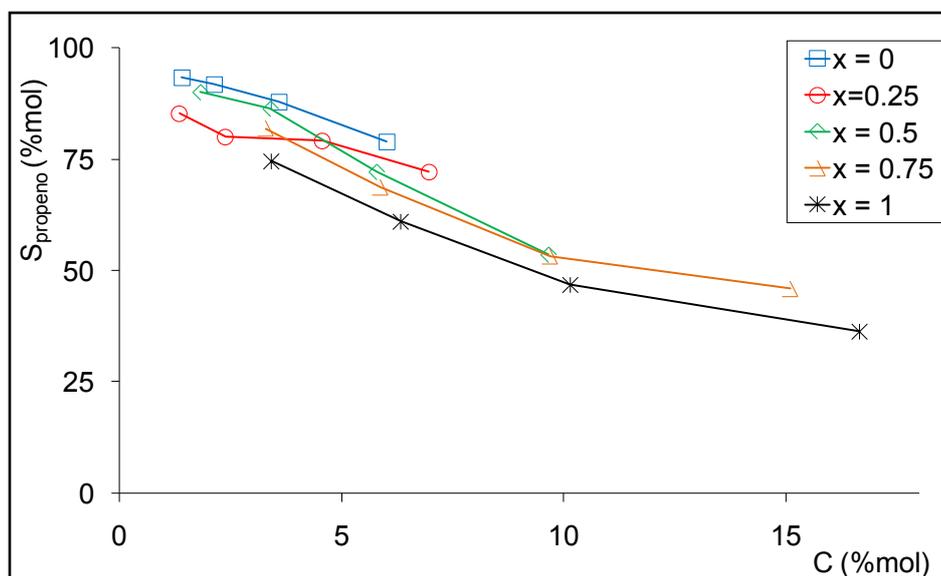


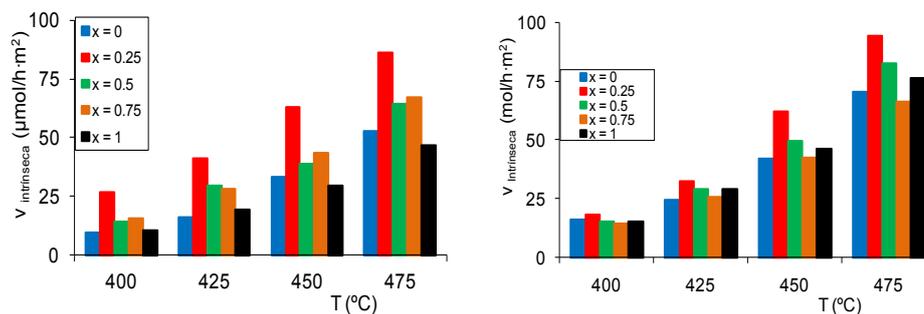
Figura 4.10.- Selectividad a propeno frente a conversión, catalizadores calcinados a 500°C.

Este comportamiento puede ser atribuido a la suma de varios factores:

- El aumento de la acidez de los catalizadores con el contenido en Ni, que hace que el propeno obtenido se adsorba con más facilidad sobre la superficie del catalizador, con lo que se facilita su posterior oxidación a  $\text{CO}_x$ <sup>10,12,13,14,15,16</sup>. Además, el mayor carácter como ácido duro del  $\text{Ni}^{2+}$ , comparado con el  $\text{Co}^{2+}$ , hace que su interacción con el alcano de partida sea más fuerte en el  $\text{NiMoO}_4$ , aumentando la conversión y el rendimiento a  $\text{CO}_x$ <sup>17</sup>.

- b) La reducibilidad del óxido: según Madeira *et al.*, un óxido difícil de reducir presenta poca actividad catalítica, mientras que uno muy fácilmente reducible presenta una mayor actividad, pero a costa de una menor selectividad a propeno. Una alta reducibilidad del catión  $M^{2+}$  del catalizador hace que la disponibilidad del oxígeno de red ( $O^{2-}$ ) disminuya, aumentando la de las especies electrófilas ( $O^-$ ), lo que favorece la oxidación parcial del hidrocarburo, ya que las especies electrófilas son responsables de la oxidación a  $CO_x$ <sup>18,19</sup>. En el apartado 3.2.3 se ha indicado que el aumento en el contenido en Ni muestras provoca el incremento de la reducibilidad del Mo(VI)<sup>9,20</sup>, lo que explica la disminución de la selectividad a propeno con el aumento en el contenido en Ni de los catalizadores.

Para analizar la influencia de la composición en la actividad de los catalizadores, hay que tener en cuenta que sus superficies específicas son diferentes (tabla 4.1). Por ello, resulta conveniente comparar los catalizadores en función de su velocidad intrínseca de desaparición de propano frente a la temperatura (figura 4.11).



**Figura 4.11.- Velocidades intrínsecas en función de la temperatura. Izquierda, catalizadores calcinados a 400°C; derecha, calcinados a 500°C.**

En esta figura se observa que, en ambas series de muestras, la conversión intrínseca de propano de la muestra de composición  $x = 0.25$  es mayor que la del resto.

En la figura 4.12 se resumen los datos de velocidad intrínseca de formación de cada producto frente a la conversión de propano.

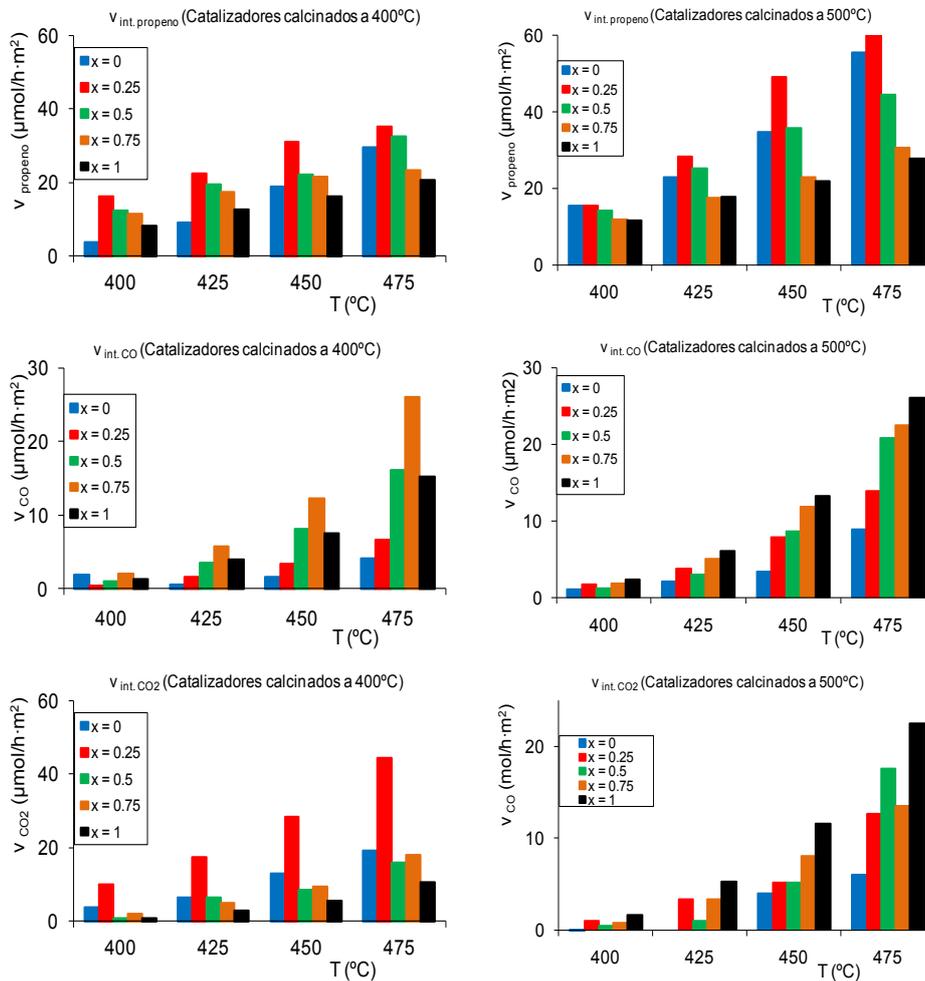


Figura 4.12.- Velocidad intrínseca de formación de productos frente a la temperatura de reacción, para cada serie de catalizadores.

Como se observa, la velocidad de obtención de propeno en ambas series de muestras aumenta de Co1 a Ni0.25 y disminuye a partir de Ni0.25, con el aumento del contenido en Ni. Tendencia opuesta, a grandes rasgos, a la de la velocidad de obtención de CO<sub>x</sub>, que aumenta con el contenido en Ni de las

muestras, excepto para (Ni1, 400). La velocidad de formación de  $\text{CO}_2$  con los catalizadores preparados a  $400^\circ\text{C}$ , en cambio, disminuye ligeramente con el contenido en Ni de los catalizadores, si exceptuamos la muestra (Ni0.25, 400).

#### 4.5.3.- Estabilidad de los catalizadores

Se ha publicado muy poca información acerca del tiempo de vida de los catalizadores activos en la ODH de propano<sup>21</sup>. Se ha realizado una prueba de larga duración del catalizador (Ni0.5, 500), tomado como muestra representativa de toda la serie. Para ello se examinó la actividad de esta muestra tras más de 100 horas de reacción a  $475^\circ\text{C}$ , por ser la más agresiva para la estabilidad del catalizador. La alimentación al reactor ha sido constante e igual a la alimentación de las medidas de actividad catalítica realizadas, y tal que no se consume todo el oxígeno alimentado. El resultado está representado en la figura siguiente.

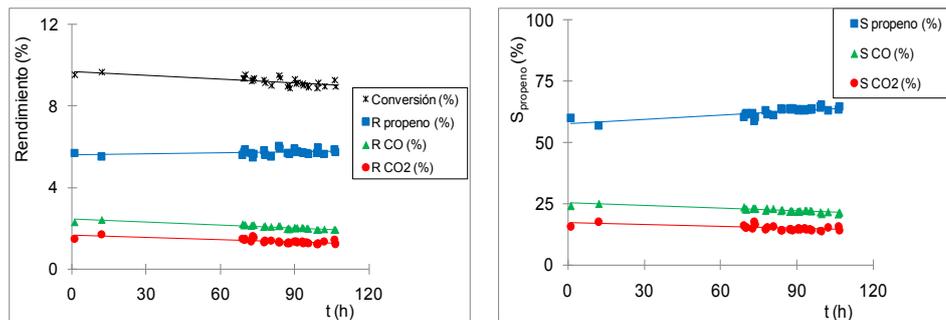


Figura 4.13.- Prueba de estabilidad de la muestra (Ni0.5, 500). Los datos obtenidos antes de las 60 horas han sido omitidos para optimizar la presentación de los resultados.

Como se puede apreciar, la actividad permanece prácticamente constante e igual a la inicial tras más de 100 horas de trabajo con la misma muestra tras su activación.

#### 4.6.- Caracterización post – catálisis

El catalizador puede evolucionar durante su actuación en el reactor. Por ello, para comprobar si durante los ensayos catalíticos se ha producido una modificación irreversible, los materiales han sido nuevamente caracterizados. En la figura 4.14 se tienen los difractogramas de RX de los catalizadores calcinados a 500°C empleados en las medidas de actividad catalítica y de los estudios cinéticos (capítulo siguiente). Para evitar alterar la proporción entre las fases cristalinas presentes en las muestras las partículas de catalizador han sido depositadas sin moler sobre un portamuestras de metacrilato con cavidad central, lo que explica el ruido de fondo de los difractogramas, ya que el área de incidencia del haz de RX no es perfectamente plana. Los difractogramas llevados a cabo sobre las muestras calcinadas a 400°C son similares a los de la figura 4.14, por lo que no han sido representados.

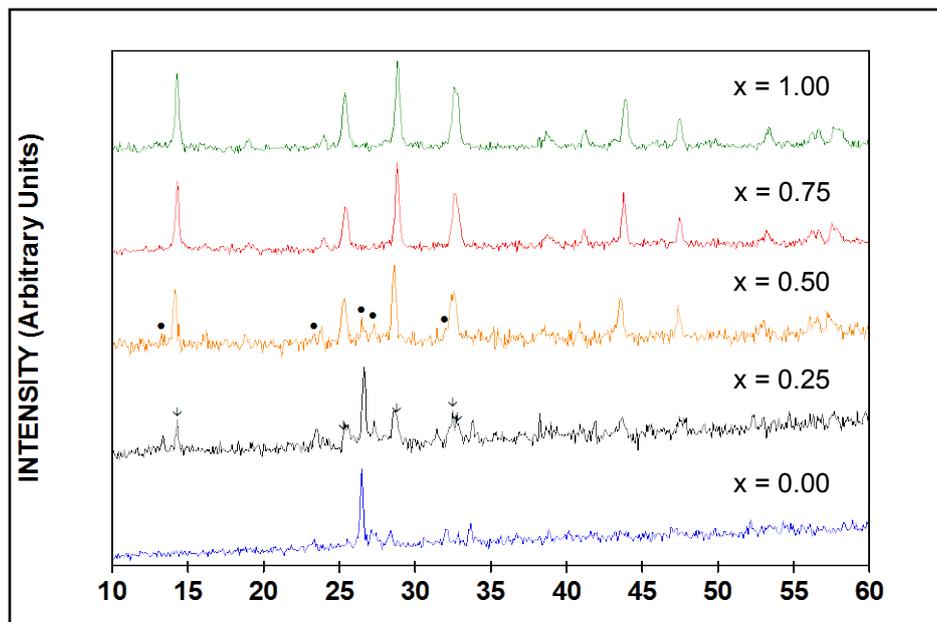


Figura 4.14.- Difractogramas de RX de los catalizadores empleados en las medidas catalíticas. ↓ fase  $\alpha$ . • fase  $\beta$ .

Como se puede apreciar en la figura anterior, la única fase presente en el molibdato de Co es la fase  $\beta$ , mientras que en  $x = 0.25$  y  $x = 0.5$  se detecta mezcla de fases  $\alpha$  y  $\beta$ , a diferencia de la muestra fresca (figura 3.4, apartado 3.2), en la que la fase  $\beta$  era la única presente. A partir de  $x = 0.75$  la única fase presente es la  $\alpha$ , como sucede para el molibdato de Ni fresco, pero no para  $x = 0.75$  fresco, en el que hay una pequeña cantidad de fase  $\beta$ .

Estas diferencias en las fases presentes en las muestras frescas y las empleadas en la reacción son debidas, muy probablemente, al proceso de conformación de las partículas del catalizador, que implica la aplicación de una elevada presión para formar las pastillas, que son fragmentadas y tamizadas (apartado 4.3); recordemos que la transición  $\alpha \rightarrow \beta$  en el molibdato de Co se completa a  $500^\circ\text{C}$ , mientras que, en los ensayos en el reactor, sólo se alcanzan temperaturas de  $475^\circ\text{C}$ .

Se ha medido también el área BET de las muestras empleadas en las medidas de actividad catalítica y cinética. Como vemos en la figura 4.15, el área superficial de las muestras ricas en Ni se ve más afectada por las condiciones de reacción que el de las muestras ricas en Co. Esto puede contribuir a explicar la menor estabilidad de los catalizadores ricos en Ni que se ha encontrado en estudios anteriores. El valor de área BET obtenido para las muestras (Ni<sub>0.25</sub>, 500) y (Ni<sub>0.5</sub>, 500) después de la ODH, es superior al obtenido antes de la misma.

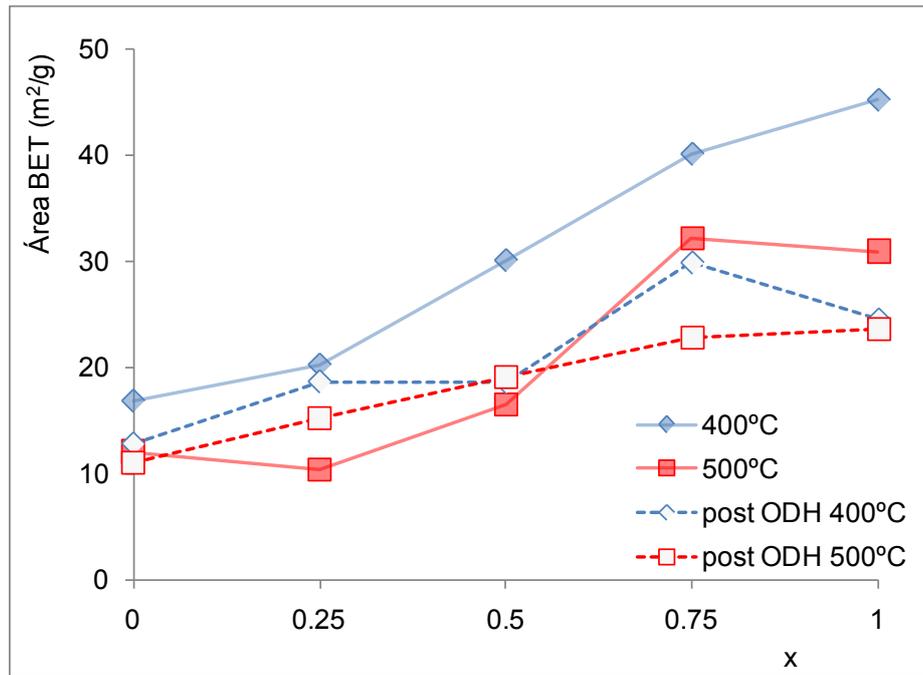


Figura 4.15.- Área BET de las muestras empleadas en las medidas de actividad catalítica y cinética.

Por último, se ha llevado a cabo medidas de reducción a temperatura programada, TPR, de las muestras, preparadas a 500°C, después de realizar los ensayos catalíticos y cinéticos. Los resultados obtenidos muestran que la temperatura a la que comienza la reducción es igual en las muestras frescas y en las empleadas en los experimentos (figura 4.16). La única excepción es la muestra (Ni0.5, 500), en la que la temperatura de inicio de la reducción es mayor. Ello es debido, probablemente, a que fue la muestra elegida para realizar la prueba de estabilidad, por lo que ha permanecido unas 120 h más que el resto de las muestras en condiciones de reacción. En la tabla 4.4 se detallan las temperaturas de inicio de reducción de las muestras calcinadas a 500°C antes y después de los ensayos de actividad y del estudio cinético.

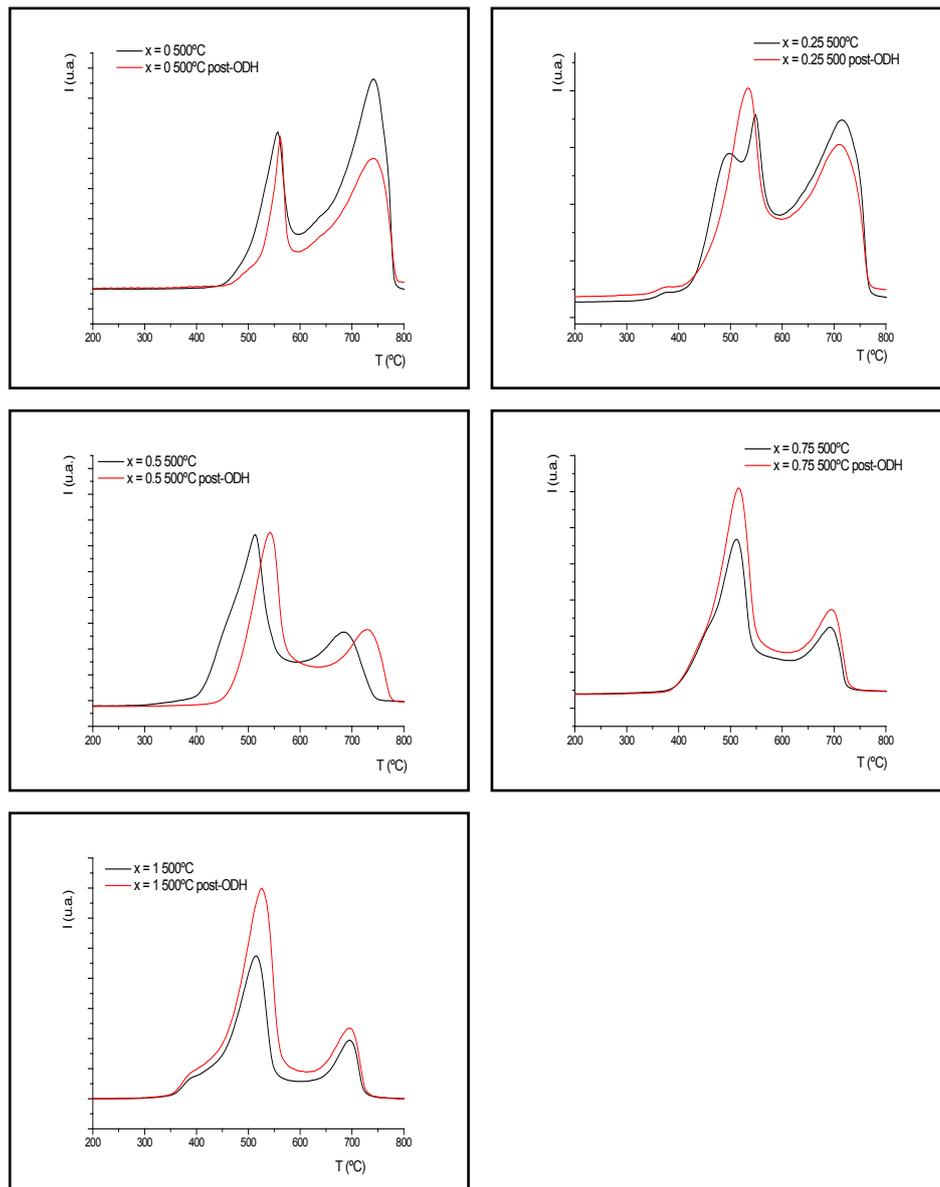


Figura 4.16.- Diagrama de reducción a temperatura programada (TPR) de las muestras calcinadas a 500°C antes (negro) y después (rojo) de los ensayos catalíticos y cinéticos.

x	T <sub>reducción, frescos</sub>	T <sub>reducción, post - ODH</sub>
0	458	463
0.25	425	425
0.5	405	455
0.75	396	396
1	353	353

Tabla 4.4.- Temperatura de inicio de reducción para cada muestra.

#### 4.7.- Resumen de resultados

Los productos carbonados obtenidos en la ODH de propano sobre los catalizadores objeto de estudio en el presente trabajo son propeno, CO y CO<sub>2</sub>. A conversiones menores del 10 %, el primero se obtiene con alta selectividad, mientras que los óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>) se obtienen en mucha menor cantidad. La conversión de propano aumenta con la temperatura de reacción, al contrario que la selectividad a propeno, debido a la labilidad del doble enlace C=C, que provoca que la probabilidad de que tengan lugar reacciones de combustión sobre el producto de la ODH se vea incrementada, al aumentar la productividad de propeno en la superficie catalítica.

La conversión de propano aumenta con el contenido en Ni de las muestras y disminuye con la temperatura de calcinación de las mismas. Las muestras ricas en Co calcinadas a 400°C son mucho menos selectivas en propeno que las calcinadas a 500°C, producen mucho más CO<sub>2</sub>, mientras que la selectividad a CO no se ve afectada por la temperatura de calcinación. Así, los productos de combustión CO<sub>x</sub> son primarios en las muestras ricas en Co calcinadas a baja temperatura, es decir, se obtienen, en parte, por la oxidación directa del propano alimentado. Al aumentar el contenido en Ni no se ha encontrado diferencias en la selectividad a productos en función de la temperatura de preparación de los catalizadores, de modo que en las muestras con  $x \geq 0.5$  calcinadas a ambas temperaturas los productos de combustión son secundarios, es decir, proceden de la reacción de un producto de la reacción.

Este resultado podría guardar relación con el consumo de  $H_2$  por muestra obtenidos en las medidas de reducibilidad (apartado 3.2.3), pues de ellas se deduce que el contenido en oxígeno de red, responsable de la oxidación selectiva del alcano, es ligeramente mayor en las muestras preparadas a  $500^\circ C$  que en las preparadas a  $400^\circ C$ .

La selectividad a propeno de los catalizadores calcinados a  $500^\circ C$  disminuye con el aumento en su contenido en Ni. Ello es debido a la suma de dos factores:

- El Ni le confiere una mayor acidez al catalizador, con lo que dificulta la desorción del propeno obtenido, facilitando su oxidación a  $CO_x$ . Además, el ion  $Ni^{2+}$  es un ácido más duro que el ion  $Co^{2+}$ , con lo que su interacción con los enlaces  $\sigma C - H$  del propano (base dura) es más fuerte, lo cual tampoco favorece la oxidación selectiva.
- La reducibilidad de los catalizadores aumenta con su contenido en Ni. Una baja reducibilidad del ion  $M^{2+}$  disminuye la capacidad de actuación del oxígeno de red como oxígeno electrófilo ( $O^\bullet$ ), lo que favorece la oxidación parcial del hidrocarburo. En cambio, una elevada reducibilidad del ion  $M^{2+}$  incrementa la disponibilidad de aniones  $O^-$ , responsables de la oxidación completa del hidrocarburo.

Al aumentar el contenido en Ni de los catalizadores disminuye la velocidad intrínseca de formación de propeno y aumenta la velocidad de formación de CO y  $CO_2$ .

No se ha observado desactivación de ningún catalizador en las condiciones de trabajo, y la actividad de la muestra (Ni0.5, 500) ha permanecido constante tras más de 100 horas de actividad.

#### 4.8.- Bibliografía

- <sup>1</sup> R. X. Valenzuela, G. Bueno, D. Vie, E. Martínez, F. Sapiña, V. Cortés, Book of Extended Abstracts, IV World Congress on Catalytic Oxidation, vol. II, Berlin, Postdam, 2001, p. 213.
- <sup>2</sup> David Vie Giner, Tesis Doctoral: Preparación y caracterización de materiales nanométricos con actividad catalítica en reacciones de oxideshidrogenación y epoxidación, ICMUV, UV. 2002.
- <sup>3</sup> D. Vie, E. Martínez, F. Sapiña, J. V. Folgado, A. Beltrán, R. Valenzuela, V. Cortés, Chem. Mater. 16 (2004) 1697.
- <sup>4</sup> Nieves de Diego Sanz, Proyecto Fin de Carrera, UAM.
- <sup>5</sup> M. Huff, L. D. Schmidt, J. Catal. 149 (1994) 127.
- <sup>6</sup> N. V. Nekrasov, N. A. Gaidai, Y. A. Agafonov, S. L. Kiperman, V. Cortés Corberán, M. F. Portela, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 1901.
- <sup>7</sup> J. R. González Velasco, J. A. González Marcos, M. P. González Marcos, J. I. Gutiérrez Ortiz, M. A. Gutiérrez Ortiz, Cinética Química Aplicada, Editorial Síntesis, p. 75.
- <sup>8</sup> E. A. Mamedov, V. Cortés, Appl. Catal. A 127 (1995) 1-40.
- <sup>9</sup> J. L. Brito, J. Laine, J. Catal. 136 (1993) 540.
- <sup>10</sup> D. L. Stern, R. K. Grasselli, J. Catal. 167 (1997) 550.
- <sup>11</sup> F. Cavani, F. Trifirò, Catal. Today 24 (1995) 307.
- <sup>12</sup> Y. S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro – oka, K. W. Lee, Catal. Today 24 (1995) 327.
- <sup>13</sup> L. M. Madeira, M. F. Portela, C. Mazzocchia, A. Kaddouri, R. Anouchinsky, Catal. Today 40 (1998) 229.
- <sup>14</sup> T. Blasco, P. Concepción, J. M. López Nieto, J. Pérez Pariente. J. Catal 152 (1995) 1.
- <sup>15</sup> F. J. Maldonado-Hódar, L. M. Madeira, M. F. Portela, R. M. Martín-Aranda, F. Freire. J. Mol. Catal. A 111 (1996) 313.
- <sup>16</sup> G. Martra, F. Arena, S. Coluccia, F. Frusteri, A. Parmaliana. Catal. Today 63 (2000) 197.

- <sup>17</sup> A. Maione, P. Ruiz, M. Devillers, *Catal. Today* 91-92 (2004) 121.
- <sup>18</sup> R. B. Watson, U. S. Ozkan, *J. Cat.* 191 (2000) 12.
- <sup>19</sup> A. Corma, J. M. López Nieto, N. Paredes. *J. Catal.* 144 (1993) 425.
- <sup>20</sup> J. A. Rodríguez, S. Chaturvedy, J. C. Hamson, J. L. Brito, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 770.
- <sup>21</sup> F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113.

## **5.- Estudio cinético**



## 5. ESTUDIO CINÉTICO

### 5.1.- Experimentos cinéticos

Se ha realizado un estudio de la cinética de las reacciones de formación de productos primarios por el método de velocidades iniciales, empleando los catalizadores calcinados a 500°C. Se ha analizado la influencia de la temperatura y presión parcial de los reactivos, propano y oxígeno. Para estudiar el efecto de la composición de la mezcla reactivo se empleó la técnica usual de variar la concentración de un reactivo, manteniendo constantes las del resto. Todos los experimentos se realizaron en condiciones dentro de los siguientes intervalos: presión parcial de oxígeno 0.05 – 0.15 atm, presión parcial de propano 0.02 – 0.09 atm, temperatura 425 – 475 °C y presión quasi atmosférica. En los experimentos cinéticos se emplearon masas de catalizador y flujos molares de propano apropiados para conseguir, en cada caso, operar en régimen diferencial, es decir, para conversión total menor del 10 %.

En condiciones diferenciales, las presiones parciales de los productos son sensiblemente inferiores a las de los reactivos, por lo que pueden tomarse como despreciables. Por tanto, los términos dependientes de los productos, así como la influencia de la reacción inversa, pueden ser despreciados en la expresión de velocidad. Este criterio es el aplicado por Alsop y Dowden<sup>1</sup>, quienes estiman que, para conversiones inferiores al 10 %, el error máximo que se comete en las constantes de velocidad al despreciar la reacción inversa es menor del 1 %.

En los anexos 9 a 14 se presentan los datos de velocidad de formación de cada producto en función de la presión parcial de oxígeno ( $p_{O_2}$ ) y de la de propano ( $p_{C_3}$ ). En las tablas que se muestran en dichos anexos se presentan los datos de velocidad específica de obtención de cada producto, obtenida dividiendo el rendimiento unitario a cada producto entre el tiempo de

residencia, y los datos de velocidad intrínseca de formación de cada producto, obtenida dividiendo la velocidad específica entre el área BET del catalizador (ver apartado 4.2):

$$v_{\text{esp},i} = \frac{Y_i / 100}{W / F} \left[ \frac{\text{mol C}_3\text{H}_8}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}} \right] \quad [\text{Ecuación 5.1}]$$

$$v_{\text{int}} = \frac{v_{\text{esp}}}{A_{\text{BET}}} \left[ \frac{\text{mol C}_3\text{H}_8}{\text{h} \cdot \text{m}^2} \right] \quad [\text{Ecuación 5.2}]$$

Como ejemplo representativo, en la figura 5.1 se observa la variación de la velocidad de formación de cada producto con la presión parcial de reactivos a las tres temperaturas de trabajo para el catalizador (Ni0.5, 500); el resto de las figuras se encuentra en los anexos 14 al 18.

En todos los casos, la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura. Se puede observar que la velocidad de formación de propeno es independiente de la presión parcial de oxígeno, mientras que las de CO y CO<sub>2</sub> sí varían con ella, aunque menos en el caso del CO. En cambio, las velocidades de formación de todos los productos muestran una fuerte dependencia de la presión parcial de propano. La velocidad de formación de propeno es de orden 1 respecto al propano, mientras que las de formación de CO y CO<sub>2</sub> son menores. Como primera aproximación se han calculado los órdenes de reacción aparentes, según un modelo potencial (tabla 5.1). Los valores así obtenidos son meramente orientativos, por lo que se ha realizado un estudio cinético más detallado.

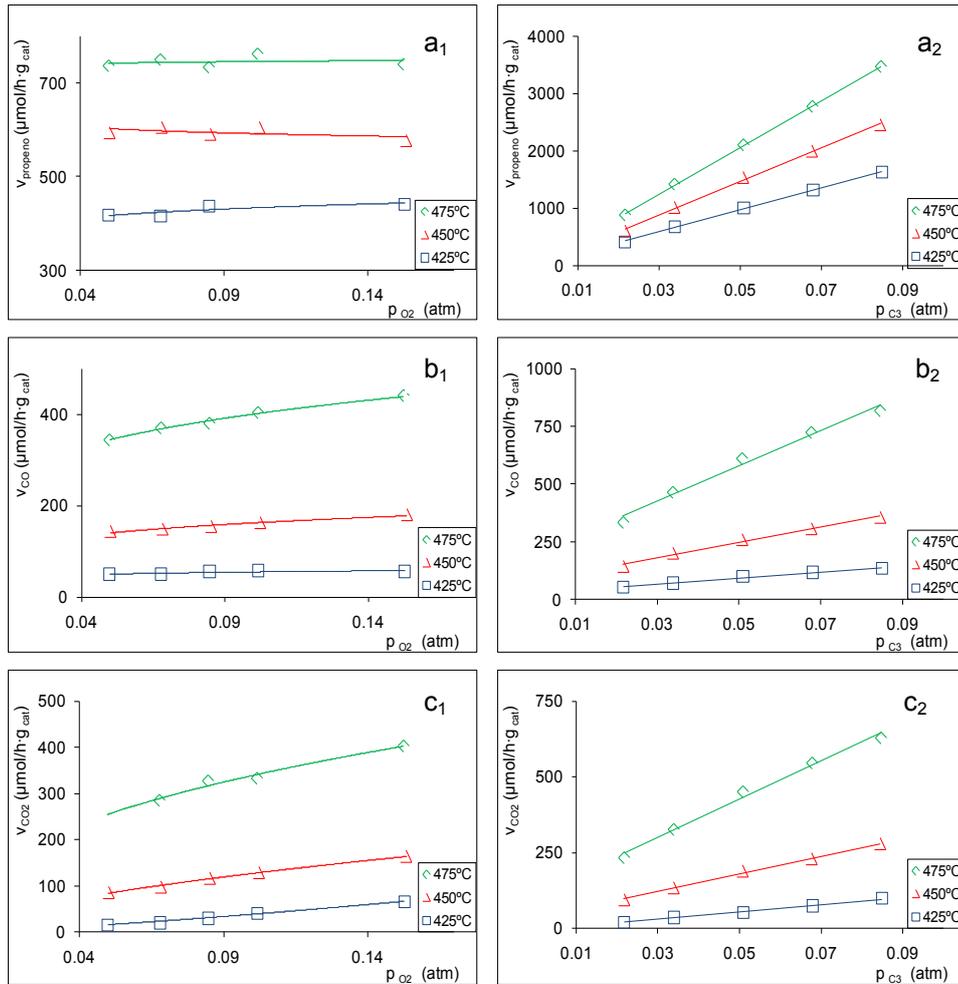


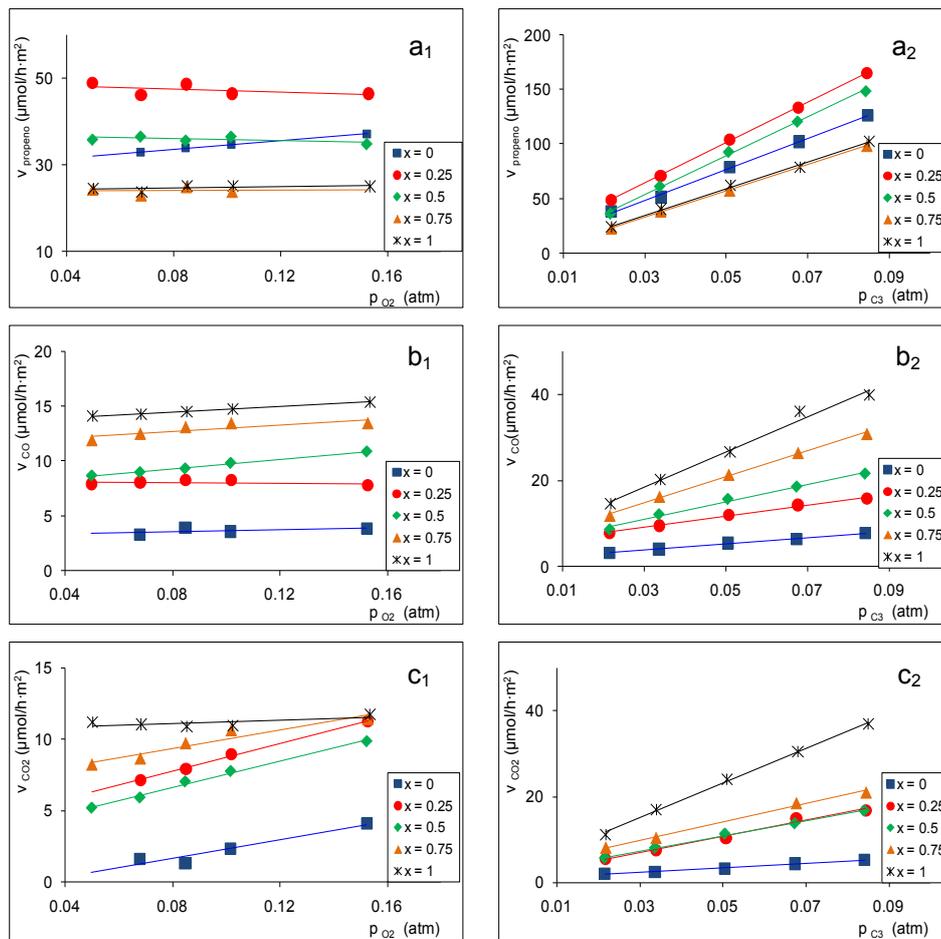
Figura 5.1.- Variación de la velocidad inicial de formación de productos sobre (Ni0.5, 500) en función de la presión parcial de: oxígeno (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>) y propano (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>).

x	T (°C)	Propeno		CO		CO <sub>2</sub>	
		p <sub>O2</sub>	p <sub>C3</sub>	p <sub>O2</sub>	p <sub>C3</sub>	p <sub>O2</sub>	p <sub>C3</sub>
0	425	-0.01	0.9	-0.04	0.4	1	0.1
	450	0.02	0.9	-0.09	0.7	1.5	0.7
	475	0.007	1	0.08	0.5	0.05	0.4
0.25	425	0.00	0.8	0.02	0.6	0.4	0.7
	450	-0.03	0.9	0.07	0.5	0.6	0.9
	475	0.05	0.9	0.08	0.5	0.5	0.7
0.5	425	0.03	1	0.1	0.7	1	1
	450	-0.02	1	0.2	0.7	0.6	0.8
	475	0.006	1	0.2	0.7	0.4	0.7
0.75	425	0.02	1	0.2	0.7	0.2	0.7
	450	0.004	1	0.1	0.7	0.3	0.7
	475	-0.03	1	0.1	0.7	0.3	0.7
1	425	0.1	1	0.1	0.7	0.2	0.9
	450	0.03	1	0.1	0.8	0.04	0.9
	475	-0.02	1	0.1	0.8	0.04	0.9

Tabla 5.1.- Órdenes aparentes de reacción para la formación de cada producto.

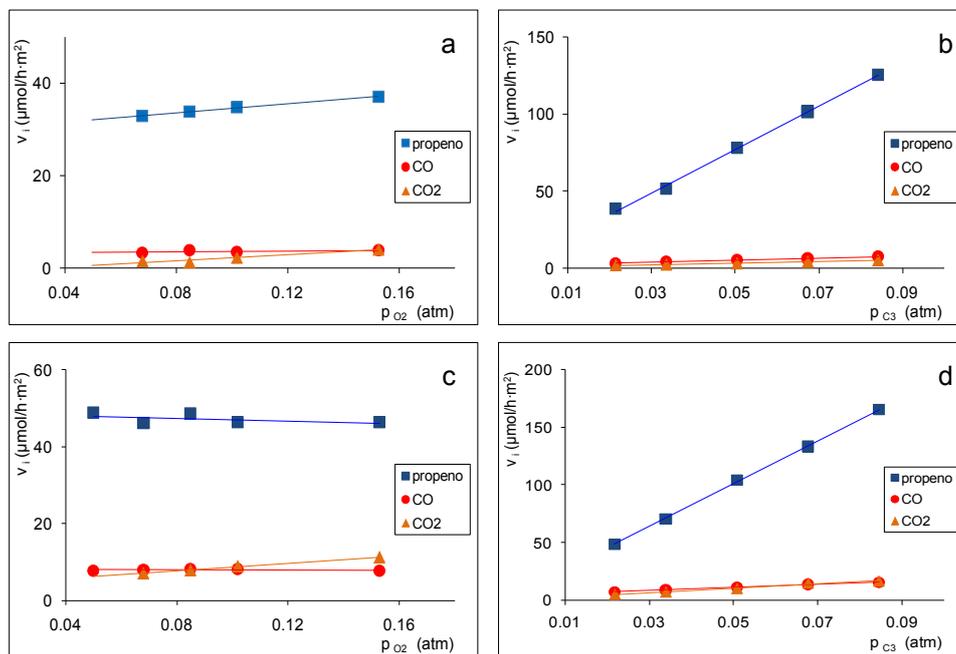
Asimismo, y como ejemplo representativo, en la figura 5.2 se representa la variación de la velocidad intrínseca de obtención de productos con la presión parcial de reactivo para cada composición. Se ha elegido la temperatura intermedia, 450°C; en los anexos 19, 20 y 21 están representadas todas las gráficas. En esta figura se aprecia que la velocidad de formación de propeno aumenta de  $x = 0$  a  $x = 0.25$  y disminuye desde esta composición hasta  $x = 1$ , mientras que la velocidad de formación de CO aumenta con el contenido en Ni de las muestras,  $x$ . La formación de CO<sub>2</sub> también se ve favorecida por el aumento de  $x$ , pero su evolución en las composiciones intermedias no es tan evidente como en el caso del CO. Por otra parte el orden de reacción en CO y CO<sub>2</sub> en función de la presión parcial de propano aumenta con el contenido en

Ni de los catalizadores, como se ve en la tabla anterior. Teniendo en cuenta los resultados de las medidas de TPR con  $H_2$  (apartado 3.2.3) y medidas de acidez consultadas en la bibliografía<sup>2</sup> podemos afirmar que este comportamiento no es debido a diferencias en la cantidad de oxígeno superficial de los catalizadores, pues el área normalizada de las curvas de TPR no varía con la composición de las muestras, sino a la reducibilidad de los catalizadores (la temperatura a la que se inicia la reducción) y a la facilidad de adsorción del propano y/o propeno, que aumentan con el contenido en Ni de las muestras.



**Figura 5.2.- Variación de la velocidad de formación de productos a 450°C con la presión parcial de: oxígeno (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>) y propano (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>).**

En la figura 5.3 se muestra la variación de la velocidad de formación de cada producto a 450°C en función de la presión parcial de reactivos, para cada catalizador. Los catalizadores ricos en Co son mucho más selectivos en propeno que los ricos en Ni, como vimos en el capítulo anterior. La velocidad de obtención de CO y CO<sub>2</sub> es similar, aunque en los catalizadores ricos en Ni (x > 0.5), el CO se forma más rápidamente que el CO<sub>2</sub>, a presión parcial de propano constante. En los anexos 22 a 26 se detalla la serie completa de resultados.



**Figura 5.3.a- Velocidad de formación de productos frente a la presión parcial de reactivos para cada catalizador, a 450°C. Izquierda, frente a la presión parcial de oxígeno; derecha, frente a la presión parcial de propano. a, b) (Co1, 500). c, d) (Ni0.25, 500).**

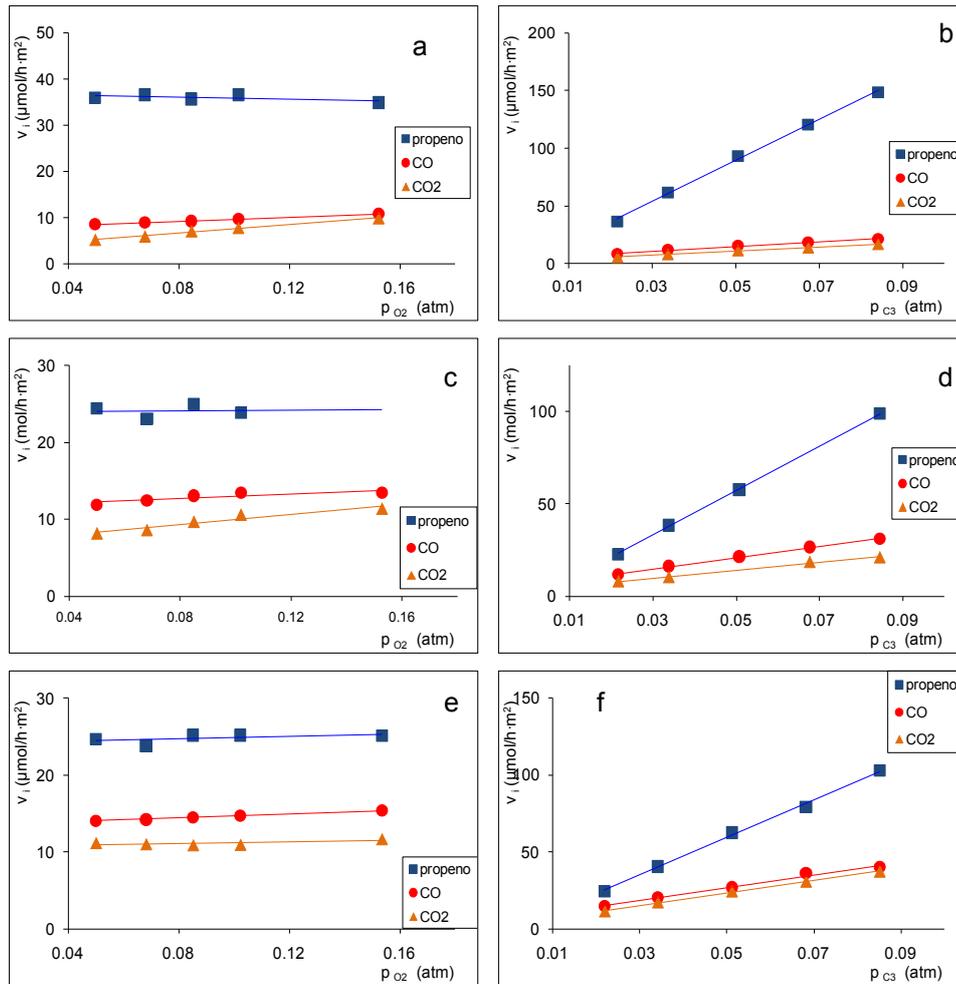


Figura 5.3.b- Velocidad de formación de productos frente a la presión parcial de reactivos para cada catalizador, a 450°C. Izquierda, frente a la presión parcial de oxígeno; derecha, frente a la presión parcial de propano. a,b) (Ni0.5, 500). c,d) (Ni0.75, 500). e,f) (Ni1, 500).

Las ecuaciones de velocidad que se emplean en el análisis cinético de las reacciones en función de las presiones parciales de los reactivos pueden ser de dos tipos: empíricas o cinéticas. Las empíricas se obtienen por ajuste estadístico a una expresión de tipo potencial. Las cinéticas se obtienen por

ajuste a una expresión matemática que describe un modelo cinético teórico. La elección entre uno y otro tipo de ecuación debe realizarse en función de los objetivos que se busquen<sup>3</sup>. Las ecuaciones empíricas, cuando pueden aplicarse, presentan la ventaja de su simplicidad matemática (pocos parámetros a ajustar). Tienen, sin embargo, el inconveniente de que no aportan información alguna acerca de los posibles mecanismos de la reacción, y su extrapolación, fuera del rango de condiciones en que han sido calculadas, resulta muy problemática. Las ecuaciones cinéticas presentan el inconveniente de su mayor complejidad matemática, pero permiten una mejor extrapolación. Además, como parten de modelos teóricos, pueden permitir discernir entre diferentes mecanismos posibles y descartar algunos de ellos. No obstante, modelos basados en hipótesis muy diferentes pueden dar lugar a expresiones matemáticas equivalentes, por lo que un buen ajuste a un modelo dado no permite, por sí mismo, establecer con certeza el mecanismo de la reacción<sup>4</sup>.

En el presente estudio se ha elegido el análisis mediante ecuaciones cinéticas de velocidad para intentar obtener información acerca del mecanismo de la reacción. Knözinger y col. distinguen entre ecuaciones cinéticas y ecuaciones cinéticas formales, según se basen en modelos mecanísticos o modelos cinéticos. Un modelo mecanístico es un esquema de reacción que puede interpretarse como un posible mecanismo molecular, cuyas especies intermedias y centros activos pueden observarse directamente o pueden ser postulados basándose en la evidencia experimental. Un modelo cinético es un esquema reactivo puramente formal, cuyos intermedios y sitios activos no son interpretados como especies químicas reales. En nuestro caso, dado que no disponemos de información sobre la naturaleza real de los intermedios y los sitios activos, nos basaremos en modelos cinéticos.

Los distintos modelos ensayados y las expresiones de velocidad derivados de los mismos se resumen a continuación.

## 5.2.- Modelos cinéticos

En la bibliografía suelen proponerse tres tipos de modelos cinéticos para la oxidación catalítica de hidrocarburos: Langmuir-Hinshelwood, Mars – van Krevelen y Rideal Eley. A continuación, se exponen las deducciones de las expresiones de velocidad correspondientes a dichos modelos. En dichas expresiones, el subíndice **C3** representa el hidrocarburo, propano, mientras que el subíndice **O** representa al oxígeno, de manera que  $p_{C3}$  es la presión parcial de propano y  $p_O$  la presión parcial de oxígeno. Asimismo, **k** es la constante de velocidad de la reacción, mientras que **K** representa la constante termodinámica de adsorción de oxígeno ( $K_O$ ) o propano ( $K_{C3}$ ), según el caso.

### 5.2.1.- Modelo de Langmuir - Hinshelwood

De acuerdo con el modelo de Langmuir – Hinshelwood<sup>5</sup> (LH) la reacción transcurre a través de las siguientes etapas: adsorción reversible de los reactivos, reacción química superficial entre especies adsorbidas y desorción de productos. Cualquiera de estas etapas puede ser la más lenta, es decir, la que limite la velocidad del producto global.

La deducción detallada de las expresiones de velocidad para reacciones del tipo general  $A + B \rightarrow R + S$ , correspondientes a los diferentes mecanismos posibles, ha sido descrita en la bibliografía<sup>6,7,8</sup>. A partir de éstas, aplicando las condiciones de contorno pertinentes, se ha deducido las expresiones para los diferentes modelos.

De acuerdo con la bibliografía, la etapa más lenta, es decir, la controlante de la velocidad en la oxidación catalítica de hidrocarburos puede ser la adsorción de los reactivos o la reacción en la superficie del catalizador. Con

estas premisas se ha propuesto los siguientes modelos basados en este mecanismo:

a) Modelos basados en un solo tipo de centro de adsorción:

En este caso, las adsorciones de propano y oxígeno son competitivas. Los modelos 1 y 2 suponen que el paso controlante de la velocidad es la adsorción de propano. El modelo 1 supone que la adsorción de oxígeno es no disociativa, y el 2, que es disociativa. En ambos casos se obtienen expresiones del tipo:

$$v = \frac{kp_{C_3}}{1+(K_0p_0)^n} \quad \text{[Ecuación 5.3] (modelos 1 y 2)}$$

Donde  $n = \frac{1}{2}$  si hay disociación ó 1 si no la hay; se va a seguir esta nomenclatura a lo largo de toda la explicación.

Como vemos en la figura 5.1 (página 141), en los anexos 14 al 18 y en la tabla 5.1 (página 142), la formación de propeno es independiente de la presión parcial de  $O_2$ , por lo que podemos suponer que  $1 \gg K_0p_0$ , con lo que, en el caso de la formación de propeno, la ecuación correspondiente a este modelo queda (modelo 1p):

$$v = kp_{C_3} \quad \text{[Ecuación 5.4] (modelo 1p)}$$

Si se supone que la adsorción de oxígeno es la limitante de la velocidad, se obtiene la siguiente ecuación, correspondiente a los modelos 3 y 4:

$$v = \frac{kp_0^n}{1+K_{C_3}p_{C_3}} \quad \text{[Ecuación 5.5] (modelos 3 y 4)}$$

Pero en el caso de la formación de propeno, la adsorción de oxígeno no puede ser limitante de la velocidad, pues ésta sería entonces directamente proporcional a la presión parcial de oxígeno, con lo que no se tendrá en cuenta este modelo, debido a los resultados experimentales obtenidos.

Si se supone que la etapa limitante es la reacción superficial, se llega a los modelos 5 y 6. La adsorción de oxígeno es no disociativa en el modelo 5 ( $n = 1$ ) y disociativa en el 6 ( $n = 1/2$ ) y dan lugar a expresiones del tipo:

$$v = \frac{kK_{C_3}P_{C_3}(K_O P_O)^n}{\left(1 + K_{C_3}P_{C_3} + (K_O P_O)^n\right)^2} \quad \text{[Ecuación 5.6] (modelos 5 y 6)}$$

El exponente del denominador es el número de centros activos del mismo tipo implicados en el paso controlante. El valor de dicho exponente es el número de reactivos implicados en la reacción, propano y oxígeno, es decir, 2.

Para la formación de propeno, independiente de la presión parcial de oxígeno ( $1 \gg K_O P_O$ ), a presión parcial de propano constante la velocidad sería proporcional a la presión parcial de oxígeno, con lo que se puede descartar los modelos resultantes de esta hipótesis.

b) Modelos basados en dos tipos de centros de adsorción:

En este caso, la adsorción de los reactivos es no competitiva, pues cada uno de ellos se adsorbe en un tipo de centro diferente. Los modelos 7 y 8 suponen que la etapa limitante de la velocidad es la reacción superficial. La adsorción de oxígeno es no disociativa en el 7 y disociativa en el 8. La expresión de velocidad es aquí proporcional al grado de recubrimiento de la superficie por cada reactivo,  $\theta$ :

$$v = k \theta_o \theta_{C_3} \quad [\text{Ecuación 5.7}] \quad (\text{modelos 7 y 8})$$

donde:

$$\theta_{C_3} = \frac{K_{C_3} p_{C_3}}{1 + K_{C_3} p_{C_3}} \quad \text{y} \quad \theta_o = \frac{(K_o p_o)^n}{1 + (K_o p_o)^n} \quad [\text{Ecuación 5.8}]$$

Para la formación de propeno, como  $1 \gg K_o p_o$ , la ecuación correspondiente a estos modelos es:

$$v = \frac{k K_{C_3} p_{C_3} (K_o p_o)^n}{1 + K_{C_3} p_{C_3}} \quad [\text{Ecuación 5.9}]$$

Como la formación de propeno es independiente de la presión parcial de oxígeno a presión parcial de propano constante, se puede, nuevamente, descartar los modelos resultantes.

Si se supone que la adsorción de propano es la limitante de la velocidad, la velocidad de formación sería independiente de la presión parcial de oxígeno, pues los reactivos no compiten por los centros activos, lo cual se cumple en el caso de la formación de propeno, pero no en el de la formación de  $CO_x$ . Así, la ecuación de velocidad correspondiente a este modelo (2p) para la formación de propeno sería equivalente a la del modelo 1p, ecuación 5.4. Se descarta, pues, este modelo para la formación de  $CO_x$ .

Lo mismo sucede si suponemos que la adsorción de oxígeno es la limitante de la velocidad, pues ésta sería independiente de la presión parcial de propano, lo que no sucede con ningún producto. Por tanto, no se tendrá en cuenta esta hipótesis.

### 5.2.2.- Modelo de Rideal – Eley

El modelo de Rideal – Eley, que puede considerarse como una variante de los modelos de Langmuir – Hinshelwood, supone que la reacción superficial es la controlante de la velocidad y que sólo es necesario que se adsorba un reactivo. La reacción tiene lugar por la colisión del segundo reactivo, procedente de la fase gaseosa, con la especie adsorbida en la superficie del catalizador. Hay algunas variantes de este mecanismo, como por ejemplo, que el segundo reactivo esté muy débilmente adsorbido, o que se adsorba en huecos de la primera capa ocupada por el primer reactivo fuertemente adsorbido.

En los modelos 9, 10 y 11, basados en este mecanismo, se supone que la etapa limitante es la reacción superficial:

$$v = k p_1 \theta_2 \quad [\text{Ecuación 5.10}] \quad (\text{modelos 9, 10 y 11})$$

Donde 1 y 2 son, alternativamente, propano y oxígeno, y  $\theta$  adopta el valor de las ecuaciones 5.8. El modelo 9 supone que el propano se adsorbe y el oxígeno permanece en fase gaseosa, con lo que  $\theta_2 = \theta_{C_3}$  y  $p_1 = p_O$ . Los modelos 10 y 11, suponen que es el oxígeno el que se adsorbe, con lo que  $\theta_2 = \theta_O$  y  $p_1 = p_{C_3}$ . En el modelo 10 el oxígeno se adsorbe de forma no disociativa ( $n = 1$ ) y de forma disociativa en el 11 ( $n = \frac{1}{2}$ ).

Para la formación de propeno, la ecuación resultante para presión parcial de propano constante es directamente proporcional a la presión parcial de oxígeno, con lo que se descarta también el modelo resultante de esta hipótesis.

### 5.2.3.- Modelo de Mars – van Krevelen

El modelo de Mars – van Krevelen<sup>9</sup> asume que la oxidación de hidrocarburos sobre catalizadores óxidos metálicos mixtos transcurre mediante un mecanismo de oxidación – reducción. El hidrocarburo, en fase gaseosa o fisisorbido, reacciona con el oxígeno de la superficie catalítica, reduciendo el catalizador, el cual, en una segunda etapa, es reoxidado por el oxígeno gaseoso. Así, la velocidad de reacción corresponde a la de reducción del catalizador:

$$v = v_r = k_r p_{C_3}^x \theta_o \quad \text{[Ecuación 5.11]}$$

Donde  $k_r$  es la constante de velocidad de la reducción del catalizador,  $x$  es el orden de reacción de hidrocarburo en dicha reducción, y  $\theta_o$  es la fracción de sitios activos totalmente oxidados. La velocidad de reoxidación es:

$$v_{ox} = k_{ox} p_o^y (1 - \theta_o) \quad \text{[Ecuación 5.12]}$$

Donde  $k_{ox}$  es la constante de velocidad para la reoxidación del catalizador,  $y$  es el orden de reacción del oxígeno en dicha reoxidación, y  $(1 - \theta_o)$  la fracción de sitios reducidos. En estado estacionario, ambas velocidades son iguales, con lo que igualando las expresiones 5.11 y 5.12 y despejando  $\theta_o$  resulta:

$$\theta_o = \frac{k_{ox} p_o^y / k_r p_{C_3}^x}{1 + (k_{ox} p_o^y / k_r p_{C_3}^x)} \quad \text{[Ecuación 5.13]}$$

Y sustituyendo en 5.11:

$$v = \frac{k_r p_{C_3}^x k_{ox} p_O^y}{k_r p_{C_3}^x + k_{ox} p_O^y} \quad [\text{Ecuación 5.14}] \quad (\text{modelos 3p, 4p, 12 y 13})$$

Los valores reales de  $x$  e  $y$  no son conocidos, si bien se admite que la reducción del catalizador es de primer orden en propano<sup>10</sup>. Los modelos basados en este mecanismo son los modelos 12 y 13, en el caso de la formación de  $CO_x$ , y los modelos 3p y 4p, para la formación de propeno. Los modelos 12 y 3p suponen que la reacción es de orden 1 en oxígeno ( $y = 1$ ), es decir, que únicamente está implicado un átomo de oxígeno, mientras que los modelos 13 y 4p suponen  $y = 1/2$ , en el que se ven involucrados dos átomos de oxígeno.

Existe una variante de este modelo, en la que se asume que el oxígeno que participa en la reacción no proviene de la red, sino que está adsorbido sobre la superficie catalítica. Este oxígeno adsorbido se encuentra en estado estacionario con el de la fase gaseosa, no en equilibrio. Se trata del modelo del "estado estacionario de adsorción", desarrollado por Downie y colaboradores<sup>11,12</sup>. El desarrollo matemático es paralelo al anterior y conduce a una expresión análoga, por lo que no ha sido tenido en cuenta.

Con fines comparativos, se ha incluido en la discusión la expresión potencial de la velocidad:

$$v = k p_{C_3}^a p_O^b \quad [\text{Ecuación 5.15}] \quad (\text{Expresión potencial})$$

Donde **a** y **b** son los órdenes aparentes de reacción para el propano y el oxígeno, respectivamente, y **k**, la constante aparente de velocidad.

Las expresiones de velocidad correspondientes a los diferentes modelos ensayados para la velocidad de formación de propeno se resumen en la tabla 5.2. En la tabla 5.3 se tienen las correspondientes a la velocidad de formación de CO<sub>x</sub>.

Modelo	Mecanismo	Ecuación de velocidad
1p	LH, 1 centro, adsorción de propano controlante	$v = k p_{C_3}$
2p	LH, dos centros, adsorción de propano controlante	$v = k p_{C_3}$
3p	MVK, orden 1 en oxígeno	$v = \frac{k_r p_{C_3} k_{ox} p_o}{k_r p_{C_3} + k_{ox} p_o}$
4p	MVK, orden 1/2 en oxígeno	$v = \frac{k_r p_{C_3} k_{ox} p_o^{1/2}}{k_r p_{C_3} + k_{ox} p_o^{1/2}}$
5p	Ecuación potencial	$v = k p_{C_3}^a$

Tabla 5.2.- Expresiones de velocidad de los modelos cinéticos ensayados para la formación de propeno. L.H. = Langmuir - Hinshelwood, R.E. = Rideal - Eley, M.V.K. = Mars - Van Krevelen.

Modelo	Mecanismo	Ecuación de velocidad
1	LH, 1 tipo de centro, adsorción de propano controlante, adsorción O <sub>2</sub> no disociativa.	$v = \frac{kp_{C_3}}{1 + K_O p_O}$
2	LH, 1 tipo de centro, adsorción de propano controlante, adsorción O <sub>2</sub> disociativa	$v = \frac{kp_{C_3}}{1 + (K_O p_O)^{1/2}}$
3	LH, 1 tipo de centro, adsorción de O <sub>2</sub> controlante, adsorción O <sub>2</sub> no disociativa	$v = \frac{kp_O}{1 + K_{C_3} p_{C_3}}$
4	LH, 1 tipo de centro, adsorción de O <sub>2</sub> controlante, adsorción O <sub>2</sub> disociativa	$v = \frac{kp_O^{1/2}}{1 + K_{C_3} p_{C_3}}$
5	LH, 1 tipo de centro, reacción superficial controlante, adsorción O <sub>2</sub> no disociativa	$v = \frac{kK_{C_3} p_{C_3} K_O p_O}{(1 + K_{C_3} p_{C_3} + K_O p_O)^2}$
6	LH, 1 tipo de centro, reacción superficial controlante, adsorción O <sub>2</sub> disociativa	$v = \frac{kK_{C_3} p_{C_3} (K_O p_O)^{1/2}}{[1 + K_{C_3} p_{C_3} + (K_O p_O)^{1/2}]^2}$
7	LH, 2 tipos de centros, reacción superficial controlante, adsorción O <sub>2</sub> no disociativa	$v = \frac{kK_{C_3} p_{C_3} K_O p_O}{(1 + K_{C_3} p_{C_3})(1 + K_O p_O)}$
8	LH, 2 tipos de centros, reacción superficial controlante, adsorción O <sub>2</sub> disociativa	$v = \frac{kK_{C_3} p_{C_3} (K_O p_O)^{1/2}}{(1 + K_{C_3} p_{C_3})(1 + (K_O p_O)^{1/2})}$
9	RE, reacción superficial controlante, se adsorbe el propano, no el O <sub>2</sub>	$v = \frac{kK_{C_3} p_{C_3} p_O}{1 + K_{C_3} p_{C_3}}$
10	RE, reacción superficial controlante, se adsorbe el O <sub>2</sub> (no disociativa)	$v = \frac{kK_O p_O p_{C_3}}{1 + K_O p_O}$
11	RE, reacción superficial controlante, se adsorbe el O <sub>2</sub> (disociativa)	$v = \frac{kp_{C_3} (K_O p_O)^{1/2}}{1 + (K_O p_O)^{1/2}}$
12	MVK, orden 1 en O	$v = \frac{k_r p_{C_3} k_{ox} p_O}{k_r p_{C_3} + k_{ox} p_O}$
13	MVK, orden 1/2 en O	$v = \frac{k_r p_{C_3} k_{ox} p_O^{1/2}}{k_r p_{C_3} + k_{ox} p_O^{1/2}}$

14	Ecuación potencial	$v = kp_{C_3}^a p_O^b$
----	--------------------	------------------------

Tabla 5.3.- Expresiones de velocidad de los modelos cinéticos ensayados para la formación de  $CO_x$ . L.H. = Langmuir - Hinshelwood, R.E. = Rideal - Eley, M.V.K. = Mars - Van Krevelen.

### 5.3.- Análisis cinético

El análisis cinético de los datos experimentales se ha realizado por el método de Hougen y Watson. Básicamente, este método consiste en ajustar los datos experimentales a las ecuaciones derivadas de los diferentes mecanismos propuestos y escoger la expresión que mejor ajuste.

Las expresiones de velocidad de las tablas 5.2 y 5.3 son, en general, complejas e implican varias constantes desconocidas, que hay que estimar. Para ello, resulta conveniente linealizarlas en función de las variables conocidas experimentalmente ( $p_{C_3}$  y  $p_O$ ). Una vez hecho esto, se realiza el ajuste de los datos experimentales, se discrimina estadísticamente entre los diferentes modelos y se evalúa los valores obtenidos para las diferentes constantes.

De cada expresión de velocidad se han obtenido dos expresiones del tipo  $y = ax + b$ , según se trabaje con los datos obtenidos a presión parcial de oxígeno o de propano constante (subíndices **C3** en el primer caso, **O** en el segundo). A presión parcial de oxígeno constante, el término independiente,  $x_{C_3}$ , es función únicamente de la presión parcial de propano. A presión parcial de propano constante, dicho término,  $x_O$ , es función únicamente de la presión parcial de oxígeno. Así, por ejemplo, para el modelo 1 de la velocidad de obtención de  $CO_x$ , la expresión de velocidad es:

$$v = \frac{kp_{C_3}}{1 + K_O p_O} \quad [\text{Ecuación 5.3}]$$

En esta expresión, si se mantiene constante la presión parcial de oxígeno y se agrupa los términos constantes ( $K_o$  y  $p_o$ ), resulta:

$$v = \frac{k}{1 + K_o p_o} p_{C_3} \quad [\text{Ecuación 5.16}]$$

Cuya única variable en el segundo miembro, a temperatura constante, es  $p_{C_3}$ . Por comparación con  $y = ax + b$  resulta:

$$y_{C_3} = v ; a_{C_3} = \frac{k}{1 + K_o p_o} ; x_{C_3} = p_{C_3} ; b_{C_3} = 0 \quad [\text{Ecuación 5.17}]$$

De igual modo, si se mantiene constante la presión parcial de propano, queda  $p_o$  como única variable independiente, por lo que, invirtiendo la expresión 5.16 y reagrupando:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_o}{k p_{C_3}} p_o + \frac{1}{k p_{C_3}} \quad [\text{Ecuación 5.18}]$$

Y, por comparación con  $y = ax + b$ :

$$y_o = 1/v ; a_o = \frac{K_o}{k p_{C_3}} ; x_o = p_o ; b_o = \frac{1}{k p_{C_3}} \quad [\text{Ecuación 5.19}]$$

De un modo similar se obtienen las expresiones linealizadas de los demás modelos. Los distintos términos de las expresiones linealizadas se agrupan en la tabla 5.4 (formación de propeno) y 5.5 (formación de  $CO_x$ ).

El ajuste de los datos experimentales a las distintas ecuaciones de velocidad linealizadas se ha realizado por el método de los mínimos cuadrados, aplicando en paralelo tres criterios estadísticos para comprobar la bondad del

ajuste. Los test elegidos han sido la  $\psi$  de Exner<sup>13</sup>, la  $F$  de Fisher<sup>14</sup> y el coeficiente de correlación (**c.c.**), cuyo valor máximo es la unidad cuando el ajuste es del 100% de los valores experimentales. Cuando mejor es el ajuste, mayor es el valor de  $F$  y menor es el de  $\psi$ . El valor máximo admisible de  $\psi$  es 0.5, siendo el ajuste significativo para  $\psi \leq 0.2$ . Asimismo, el ajuste es significativo para  $F \geq 100$ .

Los criterios elegidos para la discriminación de modelos han sido que todas las constantes, por ser conceptos físicos, deben tener valor positivo y, en segundo lugar, la bondad estadística del ajuste.

En las tablas 5.4 y 5.5 se presentan las ecuaciones linealizadas para los diferentes modelos cinéticos. En los casos en que una misma expresión linealizada corresponda a diferentes modelos, la discriminación entre los mismos deberá basarse en criterios químicos.

Modelo	$y_{C3}$	$a_{C3}$	$x_{C3}$	$b_{C3}$
1p, 2p	$v$	$k$	$p_{C3}$	0
3p	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{k_r}$	$\frac{1}{p_{C3}}$	$\frac{1}{k_{ox}p_0}$
4p	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{k_r}$	$\frac{1}{p_{C3}}$	$\frac{1}{k_{ox}\sqrt{p_0}}$
E.P.	$\ln v$	$\ln k$	$\ln p_{C3}$	$\ln k$

**Tabla 5.4.- Variables de las expresiones de velocidad linealizadas para la formación de propeno,  $p_0$  constante. E.P.: expresión potencial.**

Modelo	Ec. Lineal para $p_o$ constante			
	$y_{C3}$	$a_{C3}$	$x_{C3}$	$b_{C3}$
1	$v$	$\frac{k}{1+K_o p_o}$	$p_{C3}$	0
2	$v$	$\frac{k}{1+\sqrt{K_o p_o}}$	$p_{C3}$	0
3	$\frac{1}{v}$	$\frac{K_{C3}}{k p_o}$	$p_{C3}$	$\frac{1}{k p_o}$
4	$\frac{1}{v}$	$\frac{K_{C3}}{k \sqrt{p_o}}$	$p_{C3}$	$\frac{1}{k \sqrt{p_o}}$
5	$\sqrt{\frac{p_{C3}}{v}}$	$\sqrt{\frac{K_{C3}}{k K_o p_o}}$	$p_{C3}$	$\frac{1+K_o p_o}{\sqrt{k K_{C3} K_o p_o}}$
6	$\sqrt{\frac{p_{C3}}{v}}$	$\sqrt{\frac{K_{C3}}{k \sqrt{K_o p_o}}}$	$p_{C3}$	$\frac{1+\sqrt{K_o p_o}}{\sqrt{k K_{C3} \sqrt{K_o p_o}}}$
7	$\frac{1}{v}$	$\left(1 + \frac{1}{K_o p_o}\right) \frac{1}{k K_{C3}}$	$\frac{1}{p_{C3}}$	$\frac{1}{k} \left(1 + \frac{1}{K_o p_o}\right)$
8	$\frac{1}{v}$	$\left(1 + \frac{1}{\sqrt{K_o p_o}}\right) \frac{1}{k K_{C3}}$	$\frac{1}{p_{C3}}$	$\frac{1}{k} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{K_o p_o}}\right)$
9	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{k K_{C3} p_o}$	$\frac{1}{p_{C3}}$	$\frac{1}{k p_o}$
10	$v$	$\frac{k K_o p_o}{1+K_o p_o}$	$p_{C3}$	0
11	$v$	$\frac{k \sqrt{K_o p_o}}{1+\sqrt{K_o p_o}}$	$p_{C3}$	0
12	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{k_r}$	$\frac{1}{p_{C3}}$	$\frac{1}{k_{ox} p_o}$
13	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{k_r}$	$\frac{1}{p_{C3}}$	$\frac{1}{k_{ox} \sqrt{p_o}}$
E.P.	$\ln v$	$a$	$\ln p_{C3}$	$b \ln p_o + \ln k$

Tabla 5.5.a.- Variables de las expresiones de velocidad linealizadas para la formación de  $CO_x$ , presión parcial de oxígeno constante. E.P.: expresión potencial.

Ec. Lineal para $p_{C_3}$ constante				
Modelo	$y_0$	$a_0$	$x_0$	$b_0$
1	$\frac{1}{v}$	$\frac{K_0}{kp_{C_3}}$	$p_0$	$\frac{1}{kp_{C_3}}$
2	$\frac{1}{v}$	$\frac{\sqrt{K_0}}{kp_{C_3}}$	$\sqrt{p_0}$	$\frac{1}{kp_{C_3}}$
3	$v$	$\frac{k}{1+K_{C_3}p_{C_3}}$	$p_0$	0
4	$v$	$\frac{k}{1+K_{C_3}p_{C_3}}$	$\sqrt{p_0}$	0
5	$\sqrt{\frac{p_0}{v}}$	$\sqrt{\frac{K_0}{kK_{C_3}p_{C_3}}}$	$p_0$	$\frac{1+K_{C_3}p_{C_3}}{\sqrt{kK_{C_3}K_0p_{C_3}}}$
6	$\sqrt{\frac{\sqrt{p_0}}{v}}$	$\sqrt{\frac{\sqrt{K_0}}{kK_{C_3}p_{C_3}}}$	$\sqrt{p_0}$	$\frac{1+K_{C_3}p_{C_3}}{\sqrt{kK_{C_3}p_{C_3}\sqrt{K_0}}}$
7	$\frac{1}{v}$	$\left(1 + \frac{1}{K_{C_3}p_{C_3}}\right) \frac{1}{kK_0}$	$\frac{1}{p_0}$	$\frac{1}{k} \left(1 + \frac{1}{K_{C_3}p_{C_3}}\right)$
8	$\frac{1}{v}$	$\left(1 + \frac{1}{K_{C_3}p_{C_3}}\right) \frac{1}{k\sqrt{K_0}}$	$\frac{1}{\sqrt{p_0}}$	$\frac{1}{k} \left(1 + \frac{1}{K_{C_3}p_{C_3}}\right)$
9	$v$	$\frac{kK_{C_3}p_{C_3}}{1+K_{C_3}p_{C_3}}$	$p_0$	0
10	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{kK_0p_{C_3}}$	$\frac{1}{p_0}$	$\frac{1}{kp_{C_3}}$
11	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{kp_{C_3}\sqrt{K_0}}$	$\frac{1}{\sqrt{p_0}}$	$\frac{1}{kp_{C_3}}$
12	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{k_{ox}}$	$\frac{1}{p_0}$	$\frac{1}{k_r p_{C_3}}$
13	$\frac{1}{v}$	$\frac{1}{k_{ox}}$	$\frac{1}{\sqrt{p_0}}$	$\frac{1}{k_r p_{C_3}}$
14	$\ln v$	$b$	$\ln p_0$	$a \ln p_0 + \ln k$

Tabla 5.5.b.- Variables de las expresiones de velocidad linealizadas para la formación de  $CO_x$ , presión parcial de propano constante. E.P.: expresión potencial.

#### 5.4.- Estudio de la formación de propeno: influencia de la presión parcial de propano

Como se puede observar en la figura 5.1 (página 141), la velocidad de formación de propeno es independiente de la presión parcial de oxígeno, por lo que sólo se incluye aquí el análisis de la influencia de la presión parcial de propano en la velocidad de formación de propeno. El estudio se ha llevado a cabo mediante el ajuste de los datos de velocidad intrínseca (anexos 9 – 13) a las expresiones linealizadas en función de  $p_{C_3}$ , a presión parcial de oxígeno constante. Los resultados de estos ajustes se muestran en el anexo 27. Del análisis de los datos presentados se deduce que los modelos cuya ecuación linealizada es del tipo  $v = v(p)$  como  $1/v = v(1/p)$  son probables. Asimismo, el ajuste de la expresión potencial es significativo.

##### 5.4.1.- Discusión de los resultados

Los valores de las distintas constantes junto con su error\* para los modelos 1p y 2p, de linealización  $v = v(p)$  se resumen en la tabla 5.6. Ambos modelos son tipo Langmuir – Hinshelwood, con la adsorción de propano como etapa limitante de la velocidad. Mientras que en el modelo 1p sólo hay un tipo de centro de adsorción, por el que compiten propano y oxígeno, el modelo 2p asume que existen dos tipos de centros de adsorción, uno para cada molécula, por lo que la adsorción de ambos reactivos es no competitiva. La ecuación resultante en ambos modelos es  $v = kp_{C_3}$ . Según la tabla 5.4, la pendiente de la ecuación linealizada,  $a$ , es igual a la constante de velocidad,  $k$ . Como se ve en la tabla 5.6, la constante de velocidad aumenta con la temperatura, por lo que no podemos descartar este modelo.

---

\* Sea  $f(x,y)$ ,  $\varepsilon_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} I.C._x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} I.C._y\right)^2}$ , donde I.C. es el índice de confianza para el 95 % de los casos.

Modelos 1p / 2p		
x	T <sub>reacción</sub> (°C)	k
0	425	942 ± 6
	450	1521 ± 8
	475	2290 ± 7
0.25	425	1197 ± 12
	450	1993 ± 11
	475	2950 ± 12
0.5	425	1170 ± 3
	450	1787 ± 5
	475	2506 ± 3
0.75	425	824 ± 1
	450	1155 ± 4
	475	1498 ± 4
1	425	906 ± 2
	450	1192 ± 4
	475	1575 ± 6

**Tabla 5.6.- Valores de k obtenidos para cada catalizador según los modelo 1p y 2p. Unidades de k:  $\mu\text{mol/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{atm}$ .**

En la tabla 5.7 se resumen los valores obtenidos para las constantes del modelo 3p, Mars – Van Krevelen sin disociación del oxígeno. Según la tabla 5.4, se tiene que:

$$k_r = \frac{1}{a_{C_3}} \quad \varepsilon_{k_r} = \frac{IC_{a_{C_3}}}{a_{C_3}^2} \quad [\text{Ecuación 5.20}]$$

$$k_{ox} = \frac{1}{p_o \cdot b_{C_3}} \quad \varepsilon_{k_{ox}} = \frac{IC_{b_{C_3}}}{p_o \cdot b_{C_3}^2} \quad [\text{Ecuación 5.21}]$$

En todos los casos  $k_r$  aumenta con la temperatura, pero los valores de  $k_{ox}$  y su variación sólo tienen sentido físico las muestras  $x = 0$  y  $0.25$ , pues, sólo en

estos casos, aumenta con la temperatura. Así, no podemos descartar inicialmente estos modelos para ambos catalizadores.

Modelo 3p					
x	T <sub>r</sub> (°C)	a	b	k <sub>r</sub>	k <sub>ox</sub>
0	425	0.00089 ± 0.00009	0.003 ± 0.002	1120 ± 110	7400 ± 6600
	450	0.00053 ± 0.00009	0.002 ± 0.002	1900 ± 300	9000 ± 10000
	475	0.00041 ± 0.00002	0.0005 ± 0.0005	2460 ± 120	37000 ± 37000
0.25	425	0.00063 ± 0.00011	0.0033 ± 0.0031	1600 ± 300	6000 ± 5500
	450	0.00042 ± 0.00003	0.0013 ± 0.0007	2380 ± 150	15435 ± 8800
	475	0.000304 ± 0.000004	0.00053 ± 0.00011	3290 ± 40	37400 ± 7500
0.5	425	0.00087 ± 0.00006	-0.0004 ± 0.0015	1160 ± 80	-50000 ± 200000
	450	0.00060 ± 0.00005	-0.0008 ± 0.0015	1670 ± 150	-25000 ± 47000
	475	0.000400 ± 0.000014	-0.0001 ± 0.0004	2500 ± 90	-347000 ± 2400000
0.75	425	0.00121 ± 0.00005	-0.0001 ± 0.0015	830 ± 40	-190000 ± 2600000
	450	0.00097 ± 0.00008	-0.002 ± 0.002	1030 ± 80	-11000 ± 13000
	475	0.00072 ± 0.00003	-0.0009 ± 0.0007	1390 ± 50	-23000 ± 18000
1	425	0.00121 ± 0.00011	-0.002 ± 0.003	820 ± 80	-10000 ± 15000
	450	0.00091 ± 0.00006	-0.001 ± 0.002	1101 ± 80	-16000 ± 22000
	475	0.00074 ± 0.00004	-0.0016 ± 0.0010	1360 ± 70	-12000 ± 7300

Tabla 5.7.- Valores de k<sub>r</sub> y k<sub>ox</sub> (μmol/atm·h·m<sup>2</sup>) obtenidos para el modelo 3p. Unidades de a: atm·h·m<sup>2</sup>/μmol; unidades de b: h·m<sup>2</sup>/μmol.

Ahora bien, los valores de k<sub>ox</sub> obtenidos, especialmente a partir de x = 0.5, se deben a que el valor de **b** es muy pequeño y del mismo orden que el índice de confianza, lo que puede tener lugar si k<sub>ox</sub>p<sub>o</sub> >> k<sub>r</sub>p<sub>r</sub> en la expresión 5.14. Si esto es así, al simplificar dicha expresión queda como **v = kp<sub>c3</sub>**, que es equivalente a la ecuación correspondiente a los modelos tipo Langmuir – Hinshelwood, 1p y 2p.

Lo mismo sucede con el modelo 4p, del mismo tipo que el anterior, pero en el que el oxígeno se adsorbe disociativamente. Las expresiones de las constantes correspondientes a este modelo son, según la tabla 5.4:

$$k_r = \frac{1}{a_{C_3}} \quad \varepsilon_{k_r} = \frac{IC_{a_{C_3}}}{a_{C_3}^2} \quad [\text{Ecuación 5.22}]$$

$$k_{ox} = \frac{1}{\sqrt{p_O} \cdot b_{C_3}} \quad \varepsilon_{k_{ox}} = \frac{IC_{b_{C_3}}}{\sqrt{p_O} \cdot b_{C_3}^2} \quad [\text{Ecuación 5.23}]$$

Los resultados de estos modelos se resumen en la tabla 5.8.

Modelo 4p					
x	T <sub>reaccion</sub> (°C)	a	b	k <sub>r</sub>	k <sub>ox</sub>
0	425	0.00089 ± 0.00009	0.003 ± 0.002	1120 ± 110	1700 ± 1500
	450	0.00053 ± 0.00009	0.002 ± 0.002	1900 ± 300	2000 ± 2200
	475	0.00041 ± 0.00002	0.0005 ± 0.0005	2460 ± 120	8000 ± 8000
0.25	425	0.00063 ± 0.00011	0.003 ± 0.003	1600 ± 300	1340 ± 1200
	450	0.00042 ± 0.00003	0.0013 ± 0.0007	2380 ± 150	3500 ± 2000
	475	0.000304 ± 0.000004	0.00053 ± 0.00011	3290 ± 40	8400 ± 1700
0.5	425	0.00087 ± 0.00006	0.0004 ± 0.0016	1160 ± 80	-12000 ± 50000
	450	0.00060 ± 0.00005	-0.0008 ± 0.0015	1670 ± 150	-6000 ± 10000
	475	0.000400 ± 0.000014	-0.0001 ± 0.0004	2500 ± 90	-80000 ± 500000
0.75	425	0.00121 ± 0.00005	-0.0001 ± 0.0015	830 ± 40	-42000 ± 600000
	450	0.00097 ± 0.00008	-0.002 ± 0.002	1030 ± 80	-2400 ± 3000
	475	0.00072 ± 0.00003	-0.0009 ± 0.0007	1390 ± 50	-5000 ± 4000
1	425	0.00121 ± 0.00011	-0.002 ± 0.003	820 ± 80	-2300 ± 3500
	450	0.00091 ± 0.00006	-0.001 ± 0.002	1100 ± 80	-4000 ± 5000
	475	0.00074 ± 0.00004	-0.0016 ± 0.0010	1360 ± 70	-2700 ± 1600

Tabla 5.8.- Valores de k<sub>r</sub> y k<sub>ox</sub> (μmol/atm·h·m<sup>2</sup>) obtenidos para el modelo 4p. Unidades de a: atm·h·m<sup>2</sup>/μmol; unidades de b: h·m<sup>2</sup>·atm<sup>1/2</sup>/μmol.

Por último, se ha calculado  $a_{c3}$ , el orden de reacción en propano, y  $k$ , la constante de velocidad de la formación de propeno, aplicando la expresión potencial de la velocidad (5.15). Así, se obtienen los valores de la tabla 5.9. El orden de reacción es igual a la pendiente de la recta y la constante de velocidad, se obtiene aplicando el antilogaritmo neperiano a la ordenada en el origen,  $b$ .

Expresión potencial				
x	T <sub>reaccion</sub> (°C)	b	a <sub>c3</sub>	k
0	425	6.6 ± 0.3	0.89 ± 0.10	699.7 ± 0.4
	450	7.0 ± 0.3	0.89 ± 0.10	1105.2 ± 0.4
	475	7.63 ± 0.16	0.96 ± 0.05	2066.9 ± 0.2
0.25	425	6.6 ± 0.5	0.84 ± 0.16	761.5 ± 0.8
	450	7.31 ± 0.10	0.90 ± 0.03	1501.63 ± 0.11
	475	7.80 ± 0.05	0.93 ± 0.02	2440.02 ± 0.05
0.5	425	7.06 ± 0.18	1.00 ± 0.06	1164.8 ± 0.2
	450	7.6 ± 0.3	1.03 ± 0.08	1928.9 ± 0.3
	475	7.81 ± 0.10	1.00 ± 0.03	2476.67 ± 0.11
0.75	425	6.69 ± 0.12	0.99 ± 0.04	803.60 ± 0.13
	450	7.24 ± 0.18	1.07 ± 0.06	1387.6 ± 0.2
	475	7.44 ± 0.13	1.04 ± 0.04	1696.11 ± 0.15
1	425	6.9 ± 0.2	1.04 ± 0.07	1027.0 ± 0.3
	450	7.2 ± 0.2	1.04 ± 0.07	1329.2 ± 0.3
	475	7.60 ± 0.13	1.09 ± 0.04	2003.61 ± 0.15

Tabla 5.9.- Valores de  $a_{c3}$  (orden aparente de reacción para el propano) y  $k$  ( $\mu\text{mol/h}\cdot\text{m}^2$ ), obtenidos con la expresión potencial.

Como hemos visto, la expresión  $v = k p_{C_3}$  es la que mejor ajusta con los datos experimentales de velocidad de formación de propeno. La constante aparente de velocidad obtenida con dicha expresión tiende a aumentar con la temperatura, como podemos apreciar también en la figura 5.4. En ella vemos cómo, además de aumentar con la temperatura, el valor de la constante de velocidad aparente aumenta con el contenido en Ni de los catalizadores hasta alcanzar un máximo para  $x = 0.25$ , y desciende hasta alcanzar el mínimo en los catalizadores mixtos ricos en Ni,  $x = 0.75$  (ver figura 4.12, página 127).

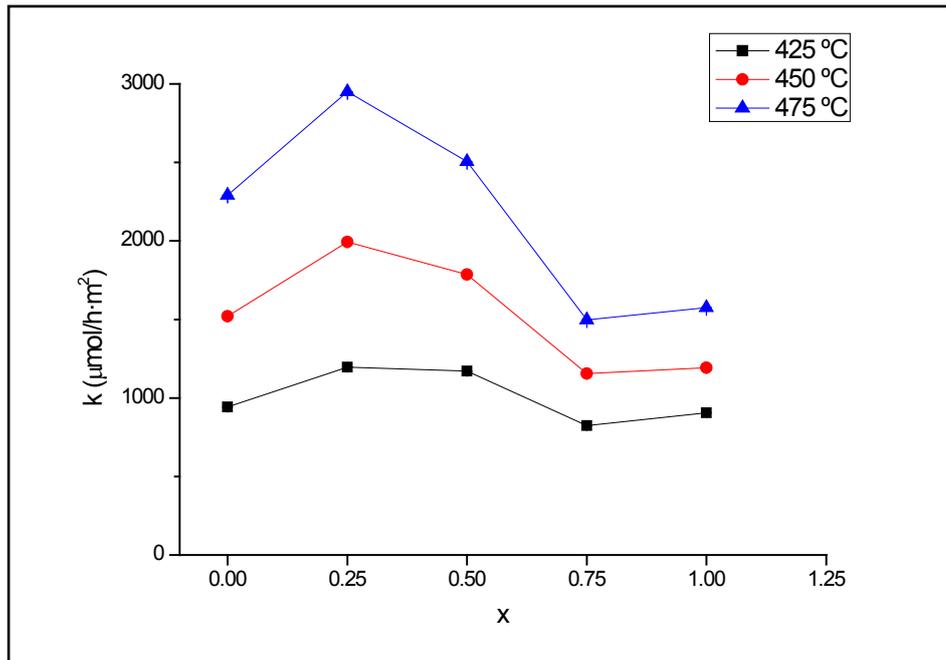


Figura 5.4.- Valores de  $k$  aparente para la formación de propeno a las 3 temperaturas de trabajo frente a  $x$ .

Esta expresión,  $v = k p_{C_3}$ , se corresponde con los siguientes modelos:

- Langmuir – Hinshelwood, en el que la adsorción del propano es la controlante de la velocidad, con un tipo de centro activo en el modelo 1p (adsorción competitiva) y dos tipos de centros activos en el 2p (adsorción no competitiva), sin poder discriminar entre ambos.
- Mars – Van Krevelen, en el que la velocidad de oxidación de la superficie catalítica es muy rápida,  $k_{ox} p_{O_2}^n \gg k_r p_{C_3}$ .

Según otros estudios cinéticos de la ODH de propano sobre molibdatos mixtos de Co y Ni<sup>10,15,16</sup>, el mecanismo de formación de propeno es del tipo Mars – Van Krevelen (ecuación 5.14). Como ya se ha comentado, un aumento en el contenido en Ni de las muestras acelera la reducción del molibdeno, con lo que la reoxidación de la superficie catalítica debe ser también acelerada para impedir la desactivación del catalizador. Si la velocidad de reposición del oxígeno de red por el oxígeno gaseoso es muy rápida comparada con la velocidad de eliminación, la concentración de oxígeno de red en la superficie del catalizador es esencialmente constante e independiente de la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa, con lo que la reacción es de orden cero en oxígeno. Así, en la expresión 5.14, se puede decir que  $k_{ox} p_{O_2}^n \gg k_r p_{C_3}$ , con lo que al simplificar la expresión 3p se tiene que  $v = k p_{C_3}$ , que es equivalente a la ecuación correspondiente a los modelos tipo Langmuir – Hinshelwood.

### 5.5.- Cinética de formación de los productos secundarios

El análisis de las gráficas de selectividad frente a conversión (figuras 4.7.a/b, páginas 122 y 123) sobre la serie de catalizadores preparados a 500°C y en las condiciones de reacción empleadas permite establecer que los óxidos de carbono  $\text{CO}_x$  son productos secundarios de la reacción, es decir, se forman a partir del propeno obtenido. Cabe plantearse, pues, estudiar la cinética de la formación de  $\text{CO}_x$  en función de la presión parcial de propeno. Dado que la selectividad a  $\text{CO}_x$  es muy baja, se puede considerar que la cantidad de propeno que se consume para formar  $\text{CO}_x$  no es significativa frente al propeno obtenido. Dicha aproximación, que sólo es válida en condiciones de régimen diferencial, nos conduce a formular las siguientes hipótesis de partida:

- La concentración de propeno y oxígeno no varían a lo largo del reactor.
- El reactor funciona como un tanque agitado ideal, es decir, la composición de reactivos y productos es constante en él.

Si esto se cumple, la concentración del propeno que origina la formación de  $\text{CO}_x$  es igual a la existentes en los gases de salida del reactor, por lo que es posible analizar la formación de  $\text{CO}_x$  en función de la presión parcial de oxígeno a la entrada del reactor ( $p_{\text{O}}$ ) y la presión parcial de propeno a la salida ( $p_{\text{C}_3=}$ ). En el anexo 28 se presentan los datos de velocidad de formación de CO y  $\text{CO}_2$  en función de la presión parcial de propeno a la salida del reactor. La representación gráfica de estos datos se encuentra en el anexo 29.

La presión parcial del propeno obtenido es:

$$p_{\text{C}_3=} = \frac{n_{\text{C}_3=}}{\sum_i n_i} \cdot p_T = \frac{F_{\text{C}_3=}}{\sum_i (F_{\text{reactivos}} + F_{\text{productos}} + F_{\text{He}})} \cdot p_T \quad [\text{Ecuación 5.24}]$$

Donde  $n_i$  son los moles del producto  $i$  y el subíndice  $C_3^-$  representa al propeno.  $F_i$  es el flujo, en moles/h, del gas  $i$ .

Dado que se ha trabajado en condiciones de régimen diferencial, a presiones parciales de propano pequeñas, el incremento de moles gaseosos en la reacción,  $\Delta n_i$ , es muy pequeño. Además, como los  $CO_x$  son productos secundarios, es posible despreciar las posibles reacciones paralelas que involucrarían al propano alimentado y asumir que la presión parcial del propeno obtenido es igual a la del propano alimentado multiplicado por el rendimiento en propeno:

$$p_{C_3^-} = \frac{p_{C_3} \cdot Y_{C_3^-}}{100} \quad [\text{Ecuación 5.25}]$$

### 5.5.1.- Estudio de la formación de CO

Los resultados de los ajustes lineales se encuentran en los anexos 30 (influencia de  $p_o$ ) y 31 (influencia de  $p_{C_3^-}$ ). En la tabla 5.10 se resumen los modelos que presentan ajuste significativo a las tres temperaturas de trabajo. En algún caso los modelos de dicha tabla no presentan ajuste significativo a una de las temperaturas de trabajo. Teniendo en cuenta el posible error en la medida del propeno obtenido y que, al tratarse de productos minoritarios, el error relativo es mayor, hemos incluido dichos modelos. No obstante, los puntos en los que la conversión ha sido muy superior al 10 % no han sido tenidos en cuenta en los análisis.

Catalizador	Influencia de $p_{C_3=}$	Influencia de $p_o$
$x = 0$		$5 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(p_o) \right)$ $6 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(\sqrt{p_o}) \right)$
$x = 0.25$	$5, 6 \left( \sqrt{\frac{p_{C_3=}}{v}} = v(p_{C_3=}) \right)$	$5 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(p_o) \right)$ $6 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(\sqrt{p_o}) \right)$
$x = 0.5$		$5 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(p_o) \right)$ $6 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(\sqrt{p_o}) \right)$
$x = 0.75$	$7, 8, 9, 12, 13 \left( \frac{1}{v} = v\left(\frac{1}{p_{C_3=}}\right) \right)$ $14 \left( \ln v = v(\ln p_{C_3=}) \right)$	$5 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(p_o) \right)$ $6 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(\sqrt{p_o}) \right)$
$x = 1$		$2 \left( \frac{1}{v} = v(\sqrt{p_o}) \right)$ $5 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(p_o) \right)$ $6 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(\sqrt{p_o}) \right)$

**Tabla 5.10.- Modelos que presentan ajuste lineal significativo para la velocidad de formación de CO.**

A continuación se procede al análisis de los datos cinéticos obtenidos con los modelos que presentan ajuste significativo para la influencia de la variación de la presión parcial de propeno y oxígeno simultáneamente. Estos son los modelos 5 y 6, para todos los catalizadores, y los modelos 8 y 13 para x = 0 (Co1). Vamos a examinar los valores de las constantes obtenidos en cada caso.

El modelo 5 implica un mecanismo de Langmuir – Hinshelwood con un tipo de centro, en el que la reacción sobre la superficie catalítica es la controlante de la velocidad y la adsorción del oxígeno es no disociativa. Según la tabla 5.5, se tiene que:

$$k = \frac{1}{a_{C3=} a_o \sqrt{p_{C3=} p_o}} \quad \epsilon_k = \frac{\sqrt{(a_{C3=} \epsilon_{a_{C3=}})^2 + (a_{C3=} \epsilon_{a_o})^2}}{(a_{C3=} a_o)^2 \sqrt{p_{C3=} p_o}}$$

[Ecuación 5.26]

$$K_{C3=} = \frac{a_{C3=}}{b_{C3=} - a_o \sqrt{p_{C3=} p_o}} \quad \epsilon_{K_{C3=}} = \frac{\sqrt{\epsilon_{a_{C3=}}^2 (b_{C3=} - a_o \sqrt{p_{C3=} p_o})^2 + a_{C3=}^2 (\epsilon_{b_{C3=}} + p_{C3=} p_o \epsilon_{a_{C3=}}^2)}}{(b_{C3=} - a_o \sqrt{p_{C3=} p_o})^2}$$

[Ecuación 5.27]

$$K_o = \frac{\sqrt{p_{C3=}} a_o}{b_{C3=} \sqrt{p_o} - a_o p_o \sqrt{p_{C3=}}} \quad \epsilon_{K_o} = \frac{\sqrt{p_{C3=} ((b_{C3=} \epsilon_{a_o})^2 + (a_o \epsilon_{b_{C3=}})^2)}}{\sqrt{p_o} (b_{C3=} - a_o \sqrt{p_{C3=} p_o})^2}$$

[Ecuación 5.28]

Los datos correspondientes a este modelo se encuentran en la tabla 5.11.

Modelo 5								
x	T(°C)	a <sub>C3=</sub>	b <sub>C3=</sub>	a <sub>O</sub>	b <sub>O</sub>	k	K <sub>C3=</sub>	K <sub>O</sub>
0	425	2.8 ± 1.1	0.0157 ± 0.0011	0.9 ± 0.2	0.15 ± 0.02	90 ± 20	240 ± 95	7 ± 2
	450	1.5 ± 0.3	0.0140 ± 0.0005	0.65 ± 0.10	0.101 ± 0.011	186 ± 16	140 ± 30	7 ± 2
	475	1.4 ± 0.3	0.0119 ± 0.0009	0.59 ± 0.09	0.066 ± 0.009	182 ± 16	170 ± 40	10 ± 3
0.25	425	2.3 ± 1.9	0.011 ± 0.002	0.70 ± 0.05	0.097 ± 0.005	120 ± 40	330 ± 270	10 ± 3
	450	1.5 ± 0.5	0.0090 ± 0.0009	0.58 ± 0.03	0.052 ± 0.003	183 ± 17	280 ± 90	13 ± 2
	475	1.0 ± 0.4	0.0081 ± 0.0011	0.38 ± 0.07	0.042 ± 0.007	370 ± 30	180 ± 80	11 ± 4
0.5	425	1.74 ± 0.79	0.013 ± 0.001	0.79 ± 0.11	0.092 ± 0.011	130 ± 20	190 ± 90	10 ± 3
	450	1.01 ± 0.35	0.010 ± 0.001	0.40 ± 0.09	0.059 ± 0.009	360 ± 30	150 ± 50	8 ± 3
	475	0.54 ± 0.08	0.0075 ± 0.0003	0.26 ± 0.05	0.038 ± 0.004	960 ± 30	97 ± 15	7 ± 2
0.75	425	1.36 ± 0.38	0.0122 ± 0.0009	0.55 ± 0.08	0.076 ± 0.008	203 ± 17	160 ± 50	9 ± 2
	450	0.69 ± 0.31	0.0093 ± 0.0010	0.40 ± 0.03	0.046 ± 0.003	480 ± 40	110 ± 50	10 ± 2
	475	0.43 ± 0.11	0.0077 ± 0.0004	0.31 ± 0.04	0.031 ± 0.003	910 ± 40	80 ± 20	10 ± 2
1	425	1.05 ± 0.29	0.0110 ± 0.0007	0.59 ± 0.07	0.065 ± 0.007	250 ± 20	150 ± 40	10 ± 2
	450	0.56 ± 0.42	0.0085 ± 0.0013	0.38 ± 0.06	0.043 ± 0.006	610 ± 90	100 ± 70	10 ± 3
	475	0.39 ± 0.07	0.0068 ± 0.0003	0.27 ± 0.04	0.031 ± 0.004	1130 ± 40	86 ± 16	10 ± 2

Tabla 5.11.- Valores de k (μmol/h·m<sup>2</sup>), K<sub>C3=</sub> (atm<sup>-1</sup>) y K<sub>O</sub> (atm<sup>-1</sup>) obtenidos para el modelo 5. Unidades de a<sub>C3=</sub> y a<sub>O</sub>: h<sup>1/2</sup>·m/atm<sup>1/2</sup>·μmol<sup>1/2</sup>. Unidades de b<sub>C3=</sub> y b<sub>O</sub>: h<sup>1/2</sup>·m·atm<sup>1/2</sup>/μmol<sup>1/2</sup>.

Como se puede observar, los valores de k obtenidos aumentan con la temperatura y las constantes de adsorción de propeno y oxígeno, K<sub>C3=</sub> y K<sub>O</sub>, disminuyen con la temperatura o permanecen constantes, si tenemos en cuenta los márgenes de error calculados. Así pues, no se puede descartar este modelo en el caso de estos catalizadores.

El modelo 6 corresponde al mismo mecanismo que el 5, pero en el que la disociación del oxígeno es disociativa. Según la tabla 5.5, se tiene que:

$$k = \frac{1}{a_{C3=} a_o \sqrt{p_{C3=} \sqrt{p_o}}} \quad \epsilon_k = \frac{\sqrt{(a_{C3=} \epsilon_{a_{C3=}})^2 + (a_{C3=} \epsilon_{a_o})^2}}{(a_{C3=} a_o)^2 \sqrt{p_{C3=} \sqrt{p_o}}}$$

[Ecuación 5.29]

$$K_{C3=} = \frac{a_{C3=}}{b_{C3=} - a_o \sqrt{p_{C3=} \sqrt{p_o}}} \quad \epsilon_{K_{C3=}} = \frac{\sqrt{\epsilon_{a_{C3=}}^2 (b_{C3=} - a_o \sqrt{p_{C3=} \sqrt{p_o}})^2 + a_{C3=}^2 (\epsilon_{a_{C3=}} + p_{C3=} \sqrt{p_o} \epsilon_{a_{C3=}})^2}}{(b_{C3=} - a_o \sqrt{p_{C3=} \sqrt{p_o}})^2}$$

[Ecuación 5.30]

$$K_o = \frac{p_{C3=} a_o^2}{\sqrt{p_o} (b_{C3=} - a_o \sqrt{p_{C3=} \sqrt{p_o}})} \quad \epsilon_{K_o} = \frac{2 a_o p_{C3=} \sqrt{(b_{C3=} \epsilon_{a_o})^2 + (a_o \epsilon_{b_{C3=}})^2}}{\sqrt{p_o} (b_{C3=} - a_o \sqrt{p_{C3=} \sqrt{p_o}})^3}$$

[Ecuación 5.31]

Este modelo presenta un ajuste significativo para todos los catalizadores. Los valores de las diferentes constantes obtenidos en este caso se presentan a continuación.

Modelo 6								
x	T(°C)	a <sub>C3=</sub>	b <sub>C3=</sub>	a <sub>o</sub>	b <sub>o</sub>	k	K <sub>C3=</sub>	K <sub>o</sub>
0	425	2.8 ± 0.9	0.0157 ± 0.0009	0.39 ± 0.09	0.31 ± 0.03	95 ± 7	230 ± 80	2 ± 1
	450	1.5 ± 0.3	0.0140 ± 0.0004	-0.043 ± 0.011	0.31 ± 0.04	-1326 ± -9	100 ± 18	0.03 ± 0.01
	475	1.4 ± 0.3	0.0119 ± 0.0008	0.31 ± 0.04	0.129 ± 0.013	167 ± 6	180 ± 40	7 ± 3
0.25	425	2 ± 2	0.011 ± 0.002	0.34 ± 0.03	0.192 ± 0.009	120 ± 17	330 ± 270	6 ± 4
	450	1.5 ± 0.5	0.0090 ± 0.0009	0.33 ± 0.04	0.093 ± 0.012	152 ± 9	320 ± 100	17 ± 10
	475	1.0 ± 0.4	0.0081 ± 0.0011	0.20 ± 0.03	0.083 ± 0.010	342 ± 16	190 ± 90	7 ± 5
0.5	425	1.7 ± 0.8	0.0133 ± 0.0013	0.38 ± 0.15	0.19 ± 0.04	127 ± 14	200 ± 90	5 ± 6
	450	1.0 ± 0.4	0.0096 ± 0.0009	0.17 ± 0.05	0.126 ± 0.015	411 ± 16	140 ± 50	2 ± 2
	475	0.54 ± 0.08	0.0075 ± 0.0003	0.10 ± 0.02	0.081 ± 0.005	1106 ± 13	92 ± 14	1.6 ± 0.7
0.75	425	1.4 ± 0.4	0.0122 ± 0.0009	0.23 ± 0.02	0.161 ± 0.007	224 ± 8	150 ± 40	2.7 ± 0.9
	450	0.7 ± 0.3	0.0093 ± 0.0010	0.20 ± 0.02	0.092 ± 0.006	460 ± 20	110 ± 50	3 ± 2
	475	0.43 ± 0.11	0.0077 ± 0.0004	0.13 ± 0.03	0.069 ± 0.008	1030 ± 20	80 ± 20	3 ± 2
1	425	1.1 ± 0.3	0.0110 ± 0.0007	0.30 ± 0.02	0.127 ± 0.006	230 ± 10	150 ± 40	19 ± 2
	450	0.6 ± 0.4	0.0085 ± 0.0013	0.20 ± 0.02	0.083 ± 0.008	560 ± 40	110 ± 80	7 ± 4
	475	0.39 ± 0.07	0.0068 ± 0.0003	0.134 ± 0.013	0.061 ± 0.004	1064 ± 15	89 ± 17	6 ± 2

Tabla 5.12.- Valores de  $k$  ( $\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ ),  $K_{C3=}$  ( $\text{atm}^{-1}$ ) y  $K_o$  ( $\text{atm}^{-1}$ ) obtenidos para el modelo 6. Unidades de  $a_{C3=}$ :  $\text{m}\cdot\text{h}^{1/2}/\mu\text{mol}^{1/2}\cdot\text{atm}^{1/2}$ ;  $b_{C3=}$ :  $\text{h}^{1/2}\cdot\text{m}\cdot\text{atm}^{1/2}/\mu\text{mol}^{1/2}$ ;  $a_o$  y  $b_o$ :  $\text{h}^{1/2}\cdot\text{m}\cdot\text{atm}^{1/4}/\mu\text{mol}^{1/2}$ .

En el caso de  $x = 0$ , tanto la constante cinética  $k$  como las termodinámicas  $K_{C3=}$  y  $K_o$  carecen de sentido físico. Los parámetros obtenidos para los demás catalizadores presentan valores coherentes con su significado físico. Así pues, no podemos descartar este modelo para los catalizadores de composición  $x \geq 0.25$ .

En resumen, únicamente el modelo 5 presenta ajuste significativo para la muestra  $x = 0$ , mientras que, para el resto de muestras, tanto el modelo 5 como el 6 ajustan significativamente. Llegados a este punto, hay que discernir entre ambos modelos. Para ello, se representan los valores de velocidad de

formación de CO calculados con cada modelo frente a los valores experimentales (figuras 5.5 – 5.8 y tabla 5.13).

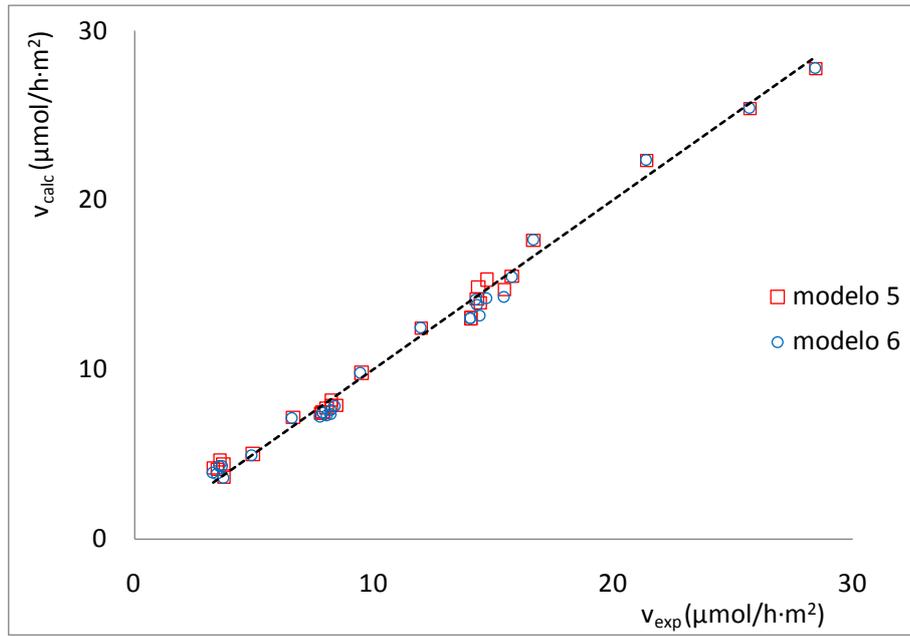


Figura 5.5.- Comparación de la velocidad de formación de CO calculada con los modelos 5 y 6 con la experimental,  $x = 0.25$ .

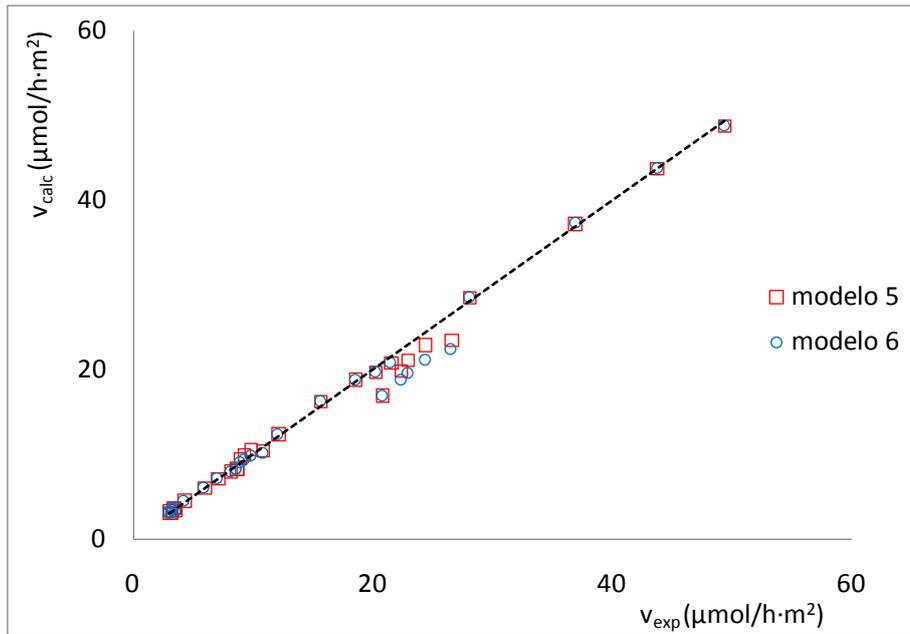


Figura 5.6.- Comparación de la velocidad de formación de CO calculada con los modelos 5 y 6 con la experimental,  $x = 0.5$ .

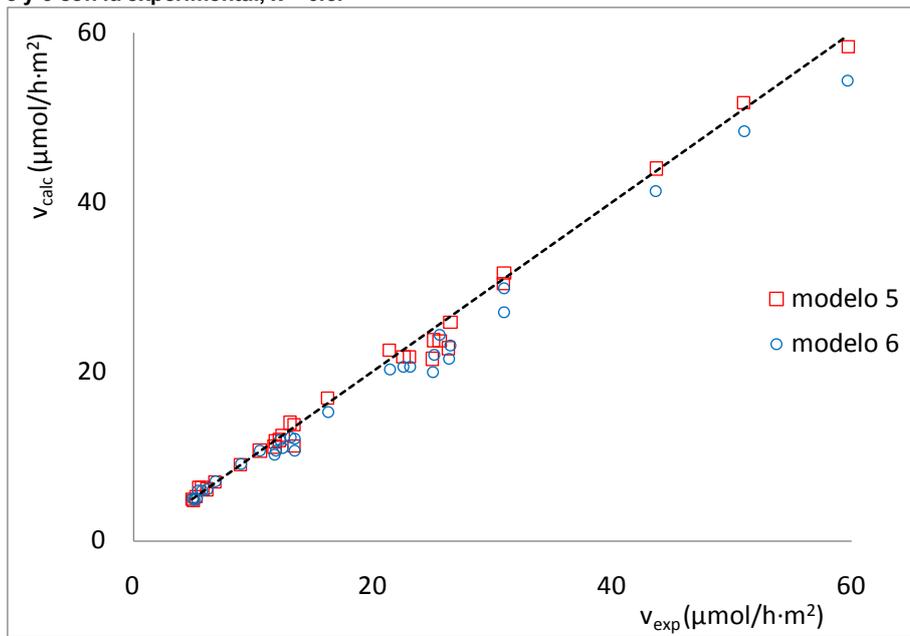


Figura 5.7.- Comparación de la velocidad de formación de CO calculada con los modelos 5 y 6 con la experimental,  $x = 0.75$ .

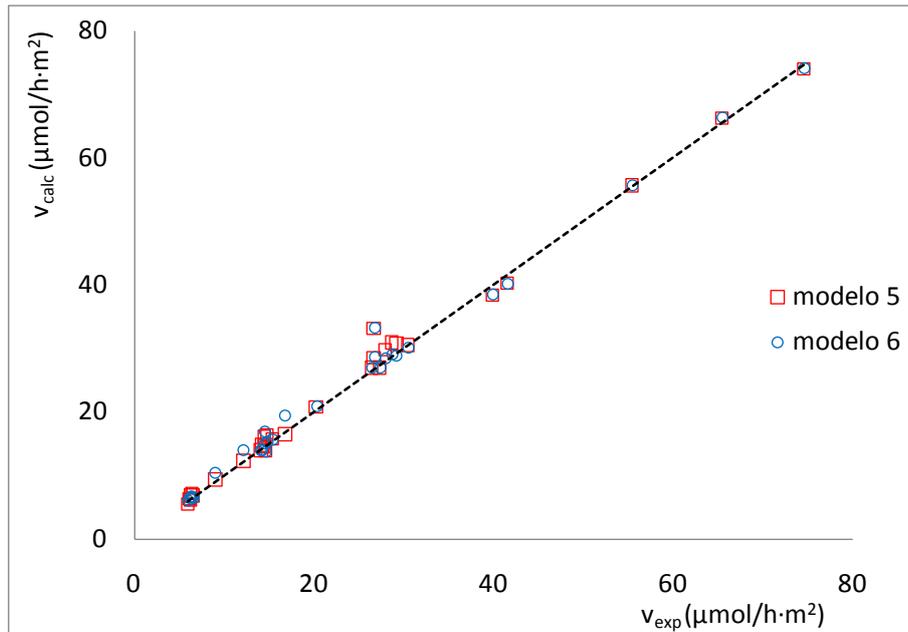


Figura 5.8.- Comparación de la velocidad de formación de CO calculada con los modelos 5 y 6 con la experimental,  $x = 1$ .

x	modelo	a	c.c.	$\psi$	F
0.25	5	$1.2 \pm 0.4$	0.994	0.13	2100
	6	$1.1 \pm 0.3$	0.996	0.11	3000
0.5	5	$1.0 \pm 0.2$	0.998	0.08	62000
	6	$1.0 \pm 0.2$	0.997	0.08	5000
0.75	5	$1.0 \pm 0.3$	0.997	0.08	5700
	6	$1.0 \pm 0.2$	0.9987	0.06	11200
1	5	$1.0 \pm 0.4$	0.998	0.08	6200
	6	$1.0 \pm 0.2$	0.9996	0.03	33000

Tabla 5.13.- Ajuste de los datos de velocidad de formación de CO calculados con los modelos 5 y 6 frente a los experimentales. a es la pendiente de la recta.

Estadísticamente, no es posible discriminar entre ambos modelos. Sin embargo, los valores obtenidos con el modelo 6 son más sesgados que los obtenidos con el modelo 5 para  $x = 0.75$ . Como, además, el modelo 5 presenta ajuste significativo para todos los catalizadores, podemos pensar que es el más probable. La poca diferencia que se encuentra entre los parámetros

estadísticos de ambos modelos es debida al pequeño valor de  $K_0$  obtenido, especialmente en el modelo 6.

Se ha calculado la energía de activación con los modelos más probables para la formación de propeno y CO. Si definimos la velocidad de obtención del producto  $p$  como

$$v_p = k \cdot \prod_i C_i^{n_i} \quad [\text{Ecuación 5.35}]$$

Entonces

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [\text{Ecuación 5.36}]$$

Y, aplicando logaritmos a ambos lados de la ecuación 26, queda:

$$\text{Ln}k = \text{Ln}A - \frac{E_a}{RT} \quad [\text{Ecuación 5.37}]$$

Por lo que representando el logaritmo neperiano de la constante cinética obtenida según el modelo más probable frente a la inversa de la temperatura del reactor, se obtiene una recta cuya ordenada en el origen es el logaritmo neperiano del factor preexponencial  $A$  y cuya pendiente es la energía de activación de la reacción (o etapa) dividida por la constante de los gases  $R$  ( $R = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Los valores de energía de activación obtenidos para cada catalizador se encuentran en la tabla 5.14.

x	Formación de propeno		Formación de CO	
	modelo	$E_a$ (K <sub>cal</sub> /mol)	modelo	$E_a$ (K <sub>cal</sub> /mol)
0	Langmuir – Hinshelwood / Mars – Van Krevelen	18.4 ± 1.4	5, Langmuir - Hinshelwood	15 ± 20
0.25		19 ± 3		23 ± 9
0.5		16 ± 2		41.5 ± 0.1
0.75		12 ± 2		31 ± 4
1		11.4 ± 0.8		31 ± 6

**Tabla 5.14.- Energías de activación para la formación de productos, calculadas con los modelos cinéticos más probables.**

### 5.5.2.- Estudio de la formación de CO<sub>2</sub>

Los resultados de los ajustes lineales se encuentran en los anexos 32 (influencia de  $p_o$ ) y 33 (influencia de  $p_{C3=}$ ). En la tabla 5.15 se resumen los modelos que presentan ajuste significativo a las tres temperaturas de trabajo.

Catalizador	Influencia de $p_{C3=}$	Influencia de $p_o$
$x = 0$	7, 8, 9, 12, 13 $\left( \frac{1}{v} = v \left( \frac{1}{p_{C3=}} \right) \right)$ 14 $(\ln v = v(\ln p_{C3=}))$	-
$x = 0.25$	1, 2, 10, 11 $(v = v(p_{C3=}))$	5 $\left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(p_o) \right)$

	$7, 8, 9, 12, 13 \left( \frac{1}{v} = v \left( \frac{1}{p_{C_3=}} \right) \right)$ $14 (\ln v = v(\ln p_{C_3=}))$	$14 (\ln v = v(\ln p_o))$
x = 0.5	$1, 2, 10, 11 (v = v(p_{C_3=}))$ $7, 8, 9, 12, 13 \left( \frac{1}{v} = v \left( \frac{1}{p_{C_3=}} \right) \right)$ $14 (\ln v = v(\ln p_{C_3=}))$	$14 (\ln v = v(\ln p_o))$
x = 0.75	-	$5 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(p_o) \right)$
x = 1	$1, 2, 10, 11 (v = v(p_{C_3=}))$ $7, 8, 9, 12, 13 \left( \frac{1}{v} = v \left( \frac{1}{p_{C_3=}} \right) \right)$ $14 (\ln v = v(\ln p_{C_3=}))$	$5 \left( \sqrt{\frac{p_o}{v}} = v(p_o) \right)$

**Tabla 5.15.- Modelos que presentan ajuste lineal significativo para la velocidad de formación de CO<sub>2</sub>.**

En el caso de la formación de CO<sub>2</sub>, ningún modelo presenta un ajuste significativo para todas las temperaturas de trabajo en función de la presión parcial de cada reactivo, pues los que ajustan para presión de propeno constante no lo hacen para presión de oxígeno constante, y viceversa (se ha exceptuado el modelo potencial de velocidad, debido a que no corresponde a ningún modelo cinético). Este hecho podría significar que el CO<sub>2</sub> no es obtenido únicamente a partir del propeno formado en el lecho catalítico y no desorbido, sino también por combustión de otros productos, aislados o no, posteriores al propeno. De hecho, la velocidad de formación de CO<sub>2</sub> es directamente proporcional a la presión parcial del CO obtenido (ver anexo 34), lo que podría indicar que se forme a partir de él, pero también que el mecanismo de formación de ambos productos fuera similar.

### 5.7.- Resumen de resultados

La deshidrogenación oxidativa de propano sobre los catalizadores de composición  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$  produce propeno con una elevada selectividad y, en menor medida, óxidos de carbono. La formación de propeno sigue, muy probablemente, un modelo tipo Mars – Van Krevelen, en el que la velocidad de reoxidación de la superficie catalítica es mucho mayor que la de reducción ( $k_{\text{ox}}p_{\text{O}} \gg k_{\text{r}}p_{\text{C}_3}$ ), sin descartar un modelo tipo Langmuir – Hinshelwood, pues las ecuaciones resultantes de ambos modelos resultan ser equivalentes. Así pues, el paso determinante de la velocidad de formación de propeno es, o bien la reacción del propano adsorbido con el oxígeno de red (Mars – Van Krevelen), o bien la adsorción del propano sobre la superficie catalítica (Langmuir – Hinshelwood). Estos resultados concuerdan con la bibliografía consultada<sup>10,15,16</sup>.

El modelo más probable para la formación de CO es de tipo Langmuir – Hinshelwood, con un solo tipo de centro de adsorción y en el que la reacción superficial es la controlante de la velocidad. Aunque el oxígeno puede disociarse, o no, al ser adsorbido, el modelo que supone que su adsorción es no disociativa es algo más probable.

El tercer producto carbonado obtenido en la reacción es el  $\text{CO}_2$ . No se ha encontrado ningún modelo que presente un ajuste significativo con los datos experimentales de velocidad debido, probablemente, a que se forma a partir del CO obtenido o a partir de un intermedio inestable no detectado, como pudiera ser la acroleína.

Se ha resumido el esquema reactivo propuesto en la figura 5.9. Los modelos cinéticos más probables obtenidos para las etapas 1 y 2 están detallados en la tabla 5.16.

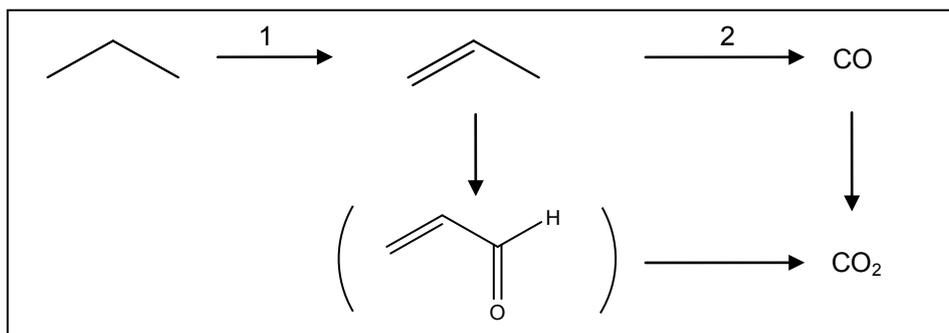


Figura 5.9.- Esquema de la ODH de propano sobre los catalizadores  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MoO}_4$  preparados a  $500^\circ\text{C}$ .

Producto	Modelo	Ecuación	Etapas limitantes de la velocidad
Propeno	Mars – Van Krevelen / Langmuir - Hinshelwood	$v = kp_{C_3}$	Adsorción del propano sobre la superficie del catalizador / Reacción del propano adsorbido sobre la superficie del catalizador.
CO	Langmuir - Hinshelwood	$v = \frac{kK_{C_3}p_{C_3}K_0p_o}{\left(1 + K_{C_3}p_{C_3}K_0p_o\right)^2}$	Reducción y reoxidación de la superficie del catalizador / Reacción superficial entre el oxígeno adsorbido y el propano no desorbido; adsorción competitiva, sin disociación del O <sub>2</sub> .

Tabla 5.16.- Resumen de los mecanismos de reacción obtenidos para la formación de propeno y CO en la ODH de propano sobre catalizadores Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub>.

## 5.8.- Bibliografía

- <sup>1</sup> B. C. Alsop, D. A. Dowden, *J. Chem. Phys.* 51 (1954) 679.
- <sup>2</sup> Y. S. Yoon, N. Fujikawa, W. Ueda, Y. Moro-Oka, K. W. Lee, *Catal. Today* 24 (1995) 327.
- <sup>3</sup> S. W. Weller, *Adv. in Chem. Ser.* 148 (1975) 26.
- <sup>4</sup> H. Knözinger, K. Kochloefl, W. Meye, *J. Catal.* 28 (1973) 69.
- <sup>5</sup> C. N. Hinshelwood, "The Kinetics of chemical change", p. 207, Oxford University Press, New York (1940).
- <sup>6</sup> O. Hougen, K. M. Watson, "Chemical Process Principles", Part. III, John Wiley and Sons. New York (1947).
- <sup>7</sup> T. E. Corrigan, *Chem. Eng.*, January, 1999 (1955).
- <sup>8</sup> G. C. Bond, "Catalysis by metals", p. 128. Academic Press. New York (1962).
- <sup>9</sup> P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng., Sci. Suppl.* 3 (1954) 41.
- <sup>10</sup> M.M. Barsan, F.C. Thyron, *Catal. Today* 81 (2003) 159.
- <sup>11</sup> K. A. Shelstad, J. Downie, W. F. Graydon, *Can. J. Chem. Eng.* 38 (1960) 102.
- <sup>12</sup> J. A. Juusola, R. F. Mann, J. Downie, *J. Catal.* 17 (1970) 106
- <sup>13</sup> O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Comm.* 31 (1966) 3222.
- <sup>14</sup> T. Fisher, "Statistical Methods for Chemists", John Wiley and Sons. New York (1955).
- <sup>15</sup> D. L. Stern, R. K. Grasselli, *J. Catal.* 167 (1997) 560.
- <sup>16</sup> M. Sautel, G. Thomas, A. Kaddouri, C. Mazzocchia, R. Anouchinsky, *Appl. Catal. A* 155 (1997) 217.

## **6.- Conclusiones**



## 6.- CONCLUSIONES

El empleo de la metodología de síntesis desarrollada en nuestro grupo de investigación durante los últimos años ha permitido la obtención de materiales nanoestructurados monofásicos en un solo tratamiento térmico. Estos materiales -disoluciones sólidas en todo el intervalo de composición estudiado, en las que los iones Co y Ni están distribuidos homogéneamente- pueden ser obtenidos en condiciones más suaves que las requeridas en las vías convencionales de preparación de materiales mediante reacciones en estado sólido. Los materiales presentan una elevada homogeneidad química en la superficie, aunque se ha detectado la existencia de dominios superficiales ricos en MoO<sub>3</sub>, especialmente en las muestras con alto contenido en Co. El estudio de la microestructura de los materiales revela que están constituidos por partículas de diámetro inferior a 10 nm que forman agregados de entre 20 y 100 nm, independientemente de la composición. El área superficial (BET) oscila entre 10 m<sup>2</sup>/g para el CoMoO<sub>4</sub> y 45 m<sup>2</sup>/g para el NiMoO<sub>4</sub>. La fase  $\beta$  (entorno tetraédrico del molibdeno) es la única presente en las composiciones ricas en Co ( $x \leq 0.5$ ), mientras que la fase  $\alpha$  (entorno octaédrico del molibdeno) predomina en las composiciones ricas en Ni ( $x \geq 0.5$ ), siendo la única presente en el caso del molibdato de níquel preparado a 500°C.

Las medidas de reducción a temperatura programada revelan que la reducibilidad de las muestras aumenta con el contenido en Ni de las mismas. Además, los materiales calcinados a 500°C consumen más H<sub>2</sub> que los calcinados a 400°C, lo que indica un mayor contenido en oxígeno de red, que se asocia a una red más estabilizada por eliminación de vacantes aniónicas.

Se ha llevado a cabo un estudio detallado de la actividad catalítica de los materiales preparados en la deshidrogenación oxidativa de propano. Estos materiales no han mostrado indicios de desactivación y presentan una elevada productividad en propeno, por lo que su empleo como catalizadores en esta

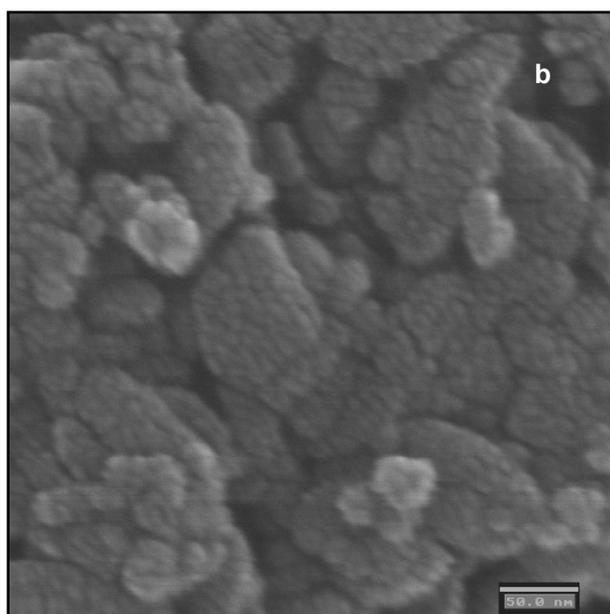
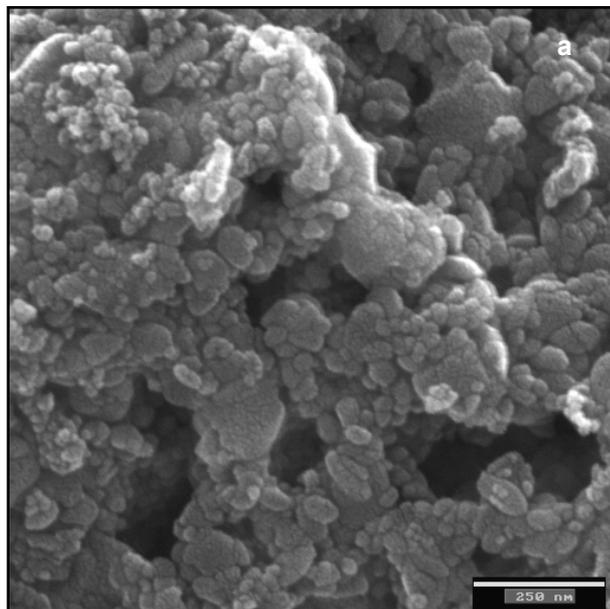
reacción es prometedor. La ODH de propano sobre estos catalizadores produce propeno con una elevada selectividad y, en menor medida, óxidos de carbono. En general, la conversión de propano aumenta con el contenido en níquel de las muestras y disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación de las mismas. La selectividad a propeno de las muestras calcinadas a 400°C presenta dos comportamientos diferentes: menor en el caso de las muestras de alto contenido en Co ( $x \leq 0.25$ ) y mayor en el caso de las muestras de alto contenido en Ni ( $x \geq 0.5$ ). Este hecho puede atribuirse a que, a 400 °C, la fase  $\beta$  no esté totalmente estabilizada en las muestras ricas en Co ( $x < 0.5$ ), como apuntan las medidas de Raman. Los catalizadores preparados a 500°C, en cambio, presentan una selectividad a propeno que disminuye con el contenido en Ni de los mismos siendo, en general, igual o superior a la de los catalizadores calcinados a 400°C, lo que se relaciona con el mayor contenido en oxígeno de red de los primeros.

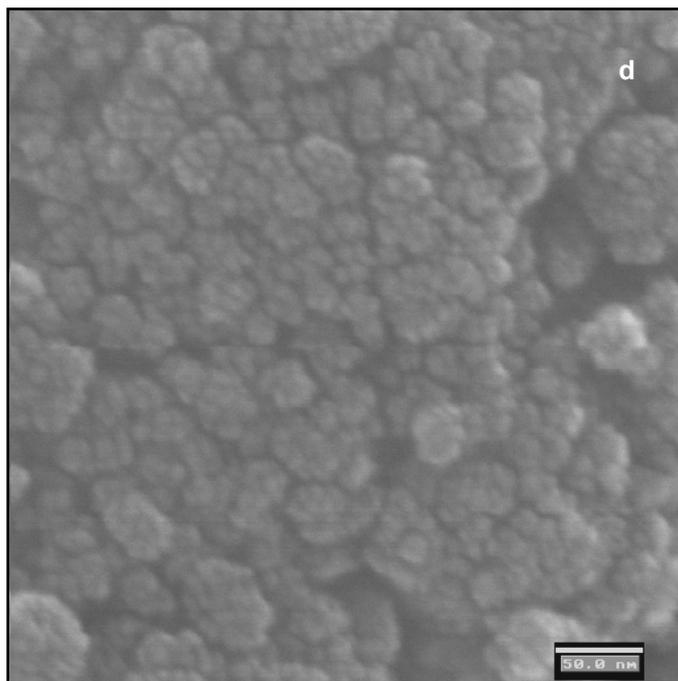
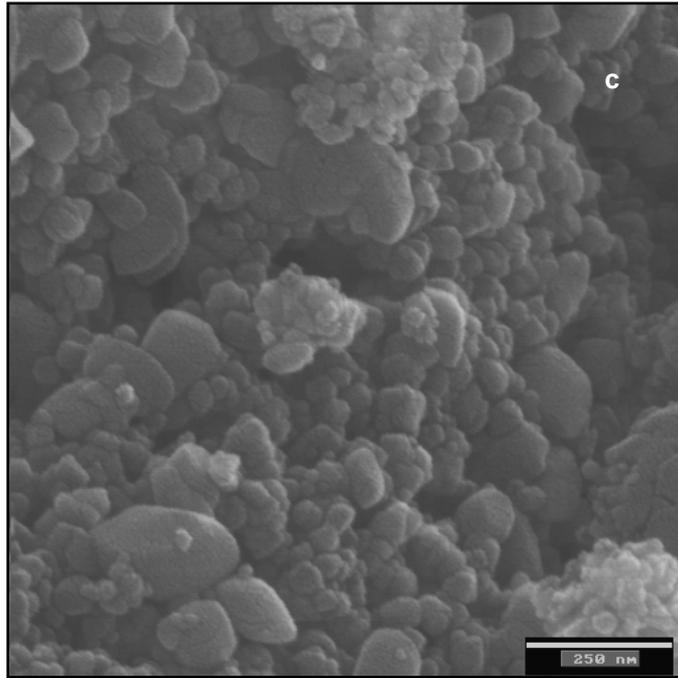
El menor contenido en oxígeno de red en las muestras calcinadas a 400°C, unido a los resultados catalíticos obtenidos, nos permite concluir que su comportamiento como catalizadores en la ODH de propano, en el intervalo de temperaturas ensayado, es anómalo. Por ello, el estudio de la cinética de la ODH de propano se ha llevado a cabo empleando los catalizadores calcinados a 500°C. La etapa limitante más probable de la velocidad de formación de propeno, único producto primario de la reacción, puede ser la adsorción del propano sobre la superficie catalítica (modelo tipo Langmuir – Hinshelwood), o la reacción entre el propano adsorbido y el oxígeno de red del catalizador (modelo tipo Mars – Van Krevelen). En cambio, la etapa limitante de la formación de CO es, probablemente, la reacción sobre la superficie catalítica entre el propeno obtenido y el oxígeno adsorbido (modelo tipo Langmuir - Hinshelwood). En el caso de la formación de CO<sub>2</sub> no se ha encontrado ningún modelo que presente un ajuste significativo con los datos experimentales de velocidad. Esto puede ser debido a que no hay un mecanismo único para la formación de CO<sub>2</sub>, pues puede ser obtenido a través de diferentes vías.

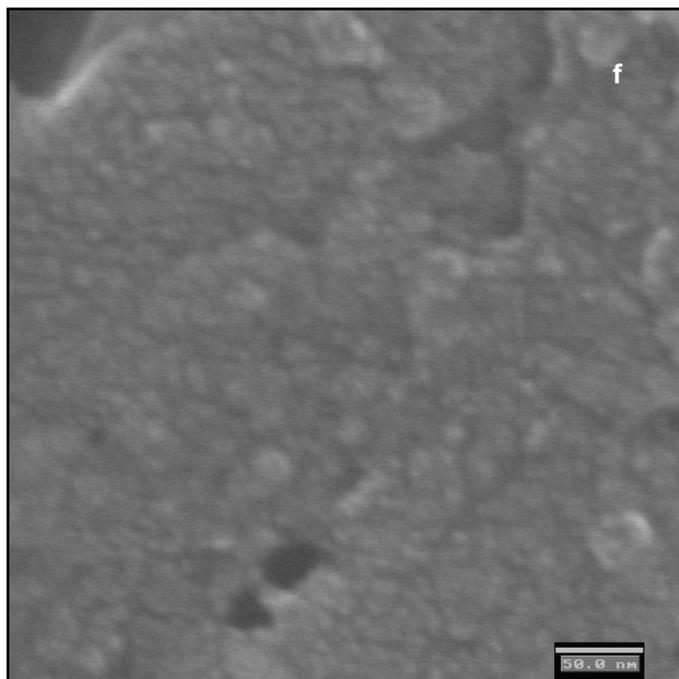
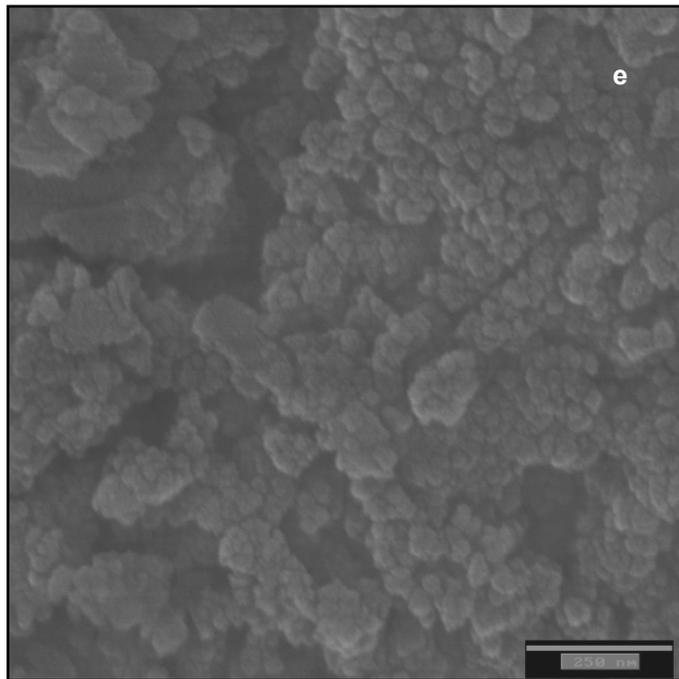
## **7.- Anexos**

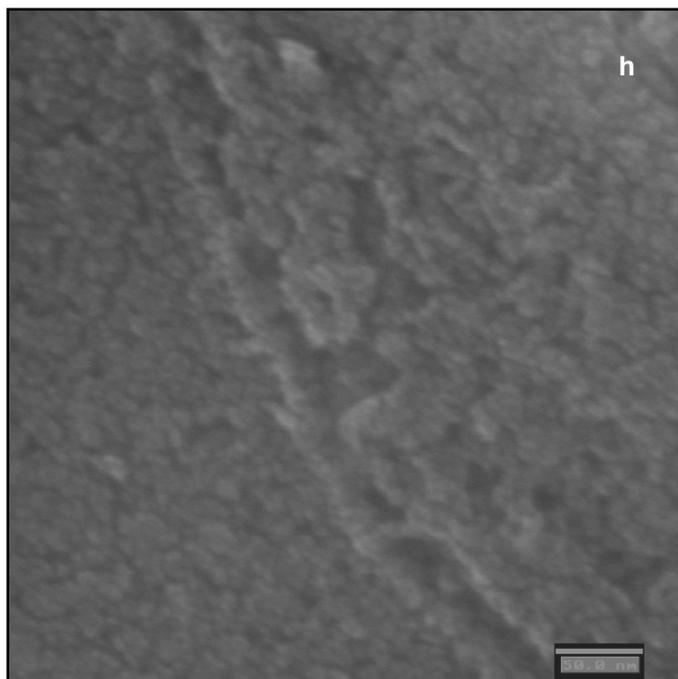
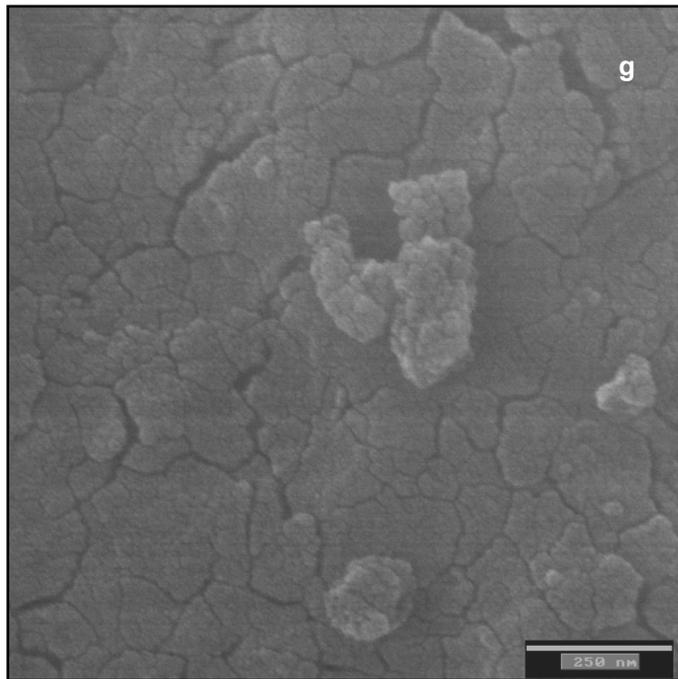


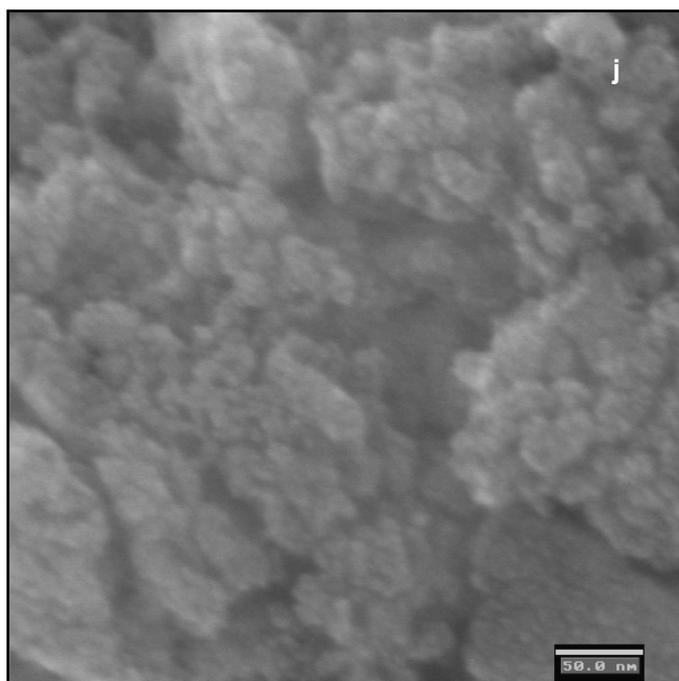
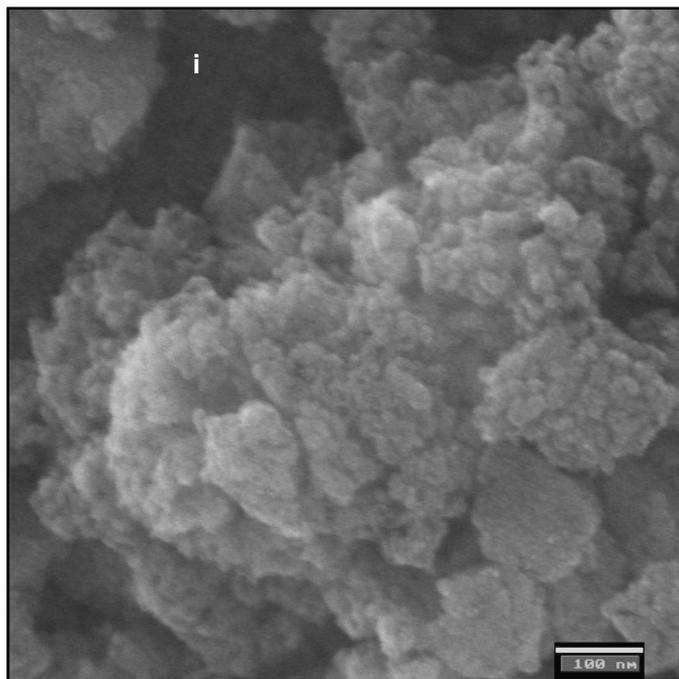
**Anexo 1: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras preparadas a 400°C.  $x=0$ , a, b.  $x=0.25$ , c, d.  $x=0.5$ , e, f.  $x=0.75$ , g,h.  $x=1$ , i,j. Barra de aumentos: 250 nm (a, c, e, g), 100 nm (i) y 50 nm (b, d, f, h, j).**



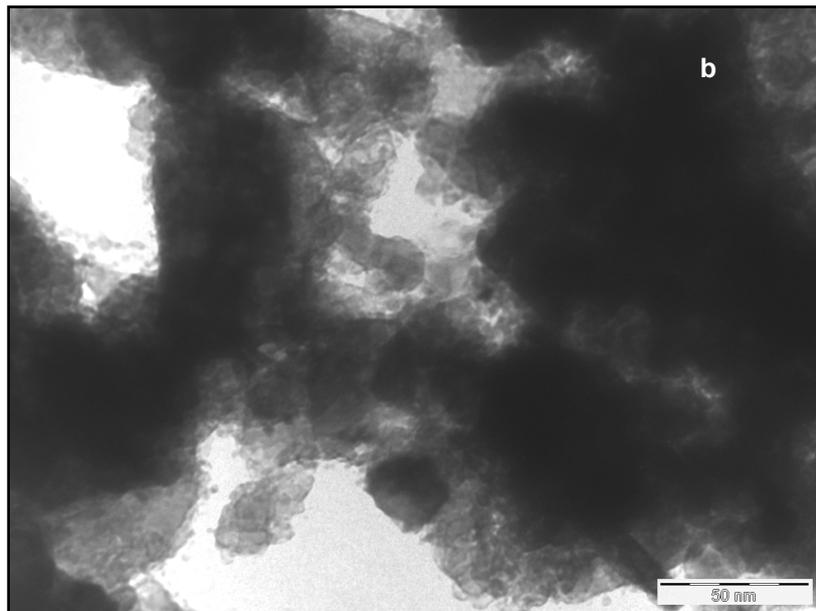
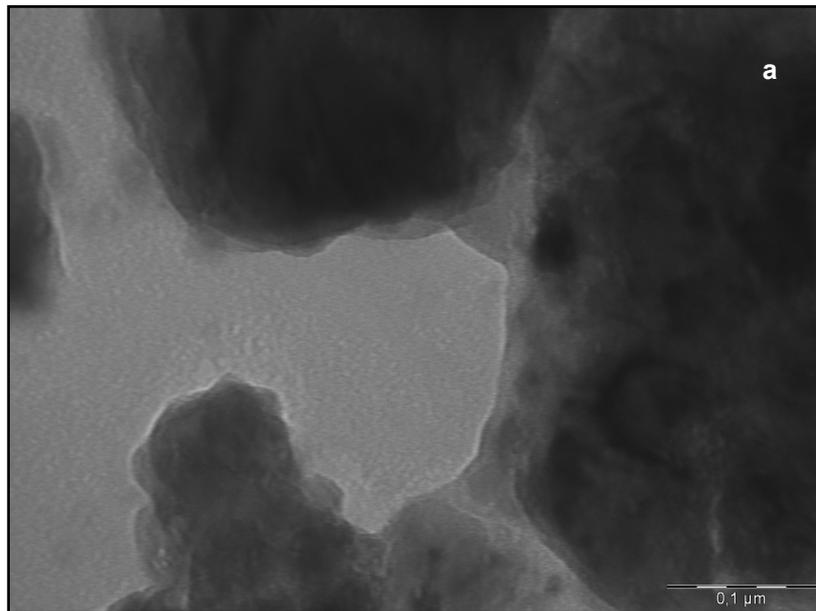


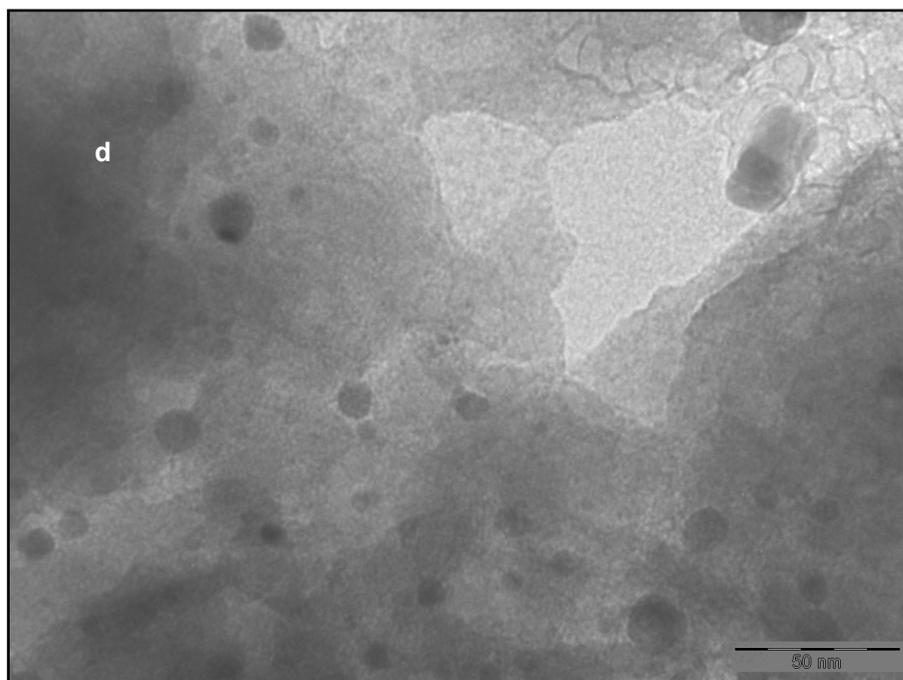
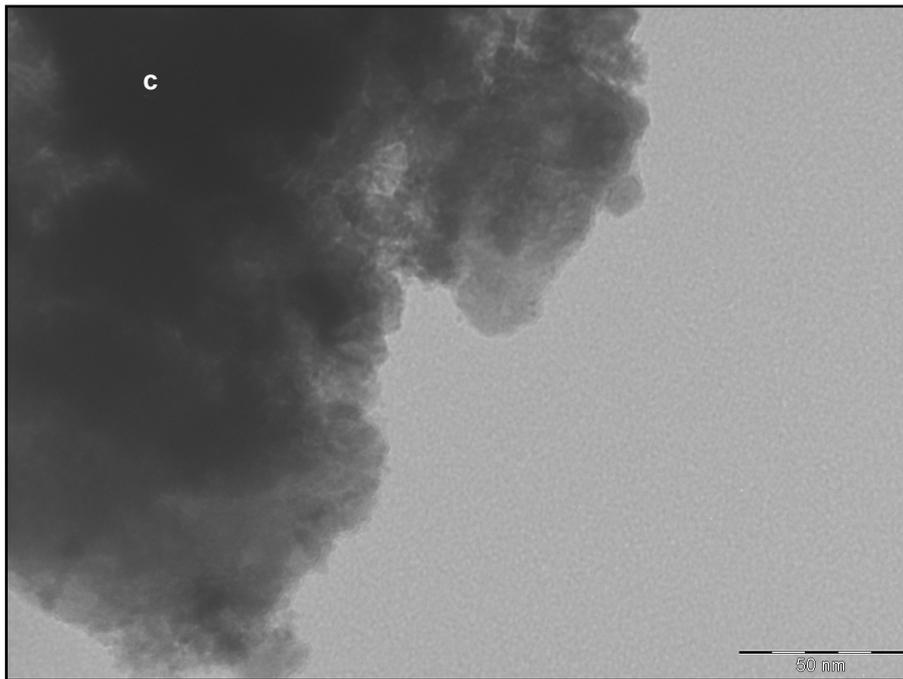


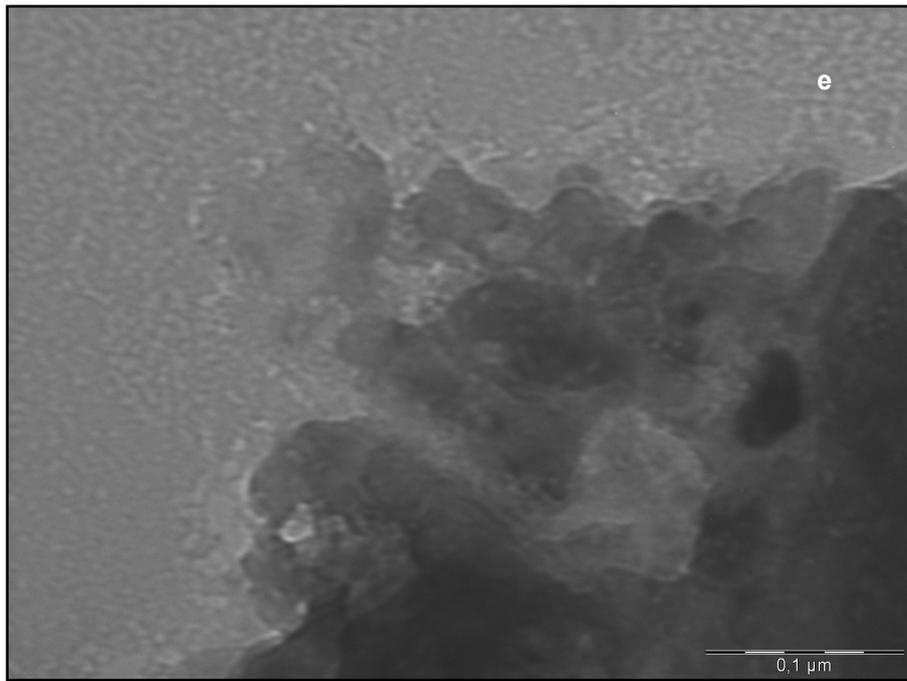




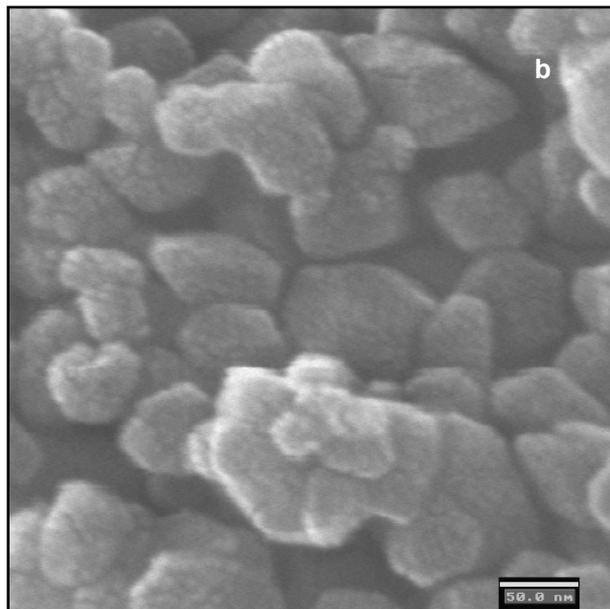
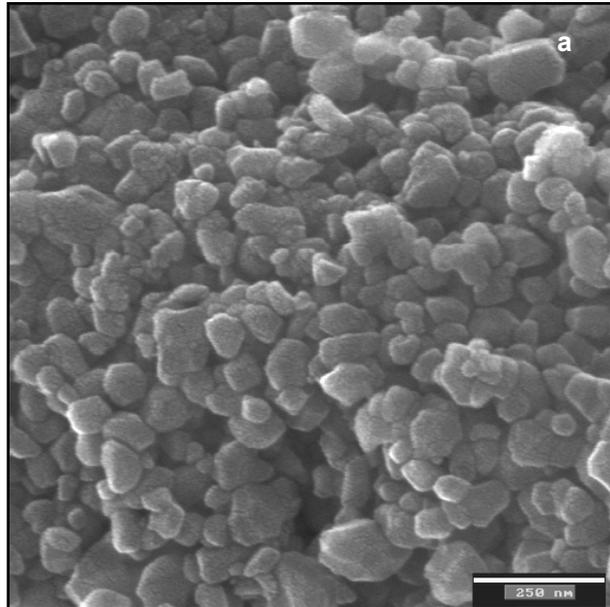
Anexo 2: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras preparadas a 400°C. a)  $x = 0$ ; b)  $x = 0.25$ , c)  $x = 0.50$ , d)  $x = 0.75$ , e)  $x = 1$ . Barra de aumentos: 100 nm (a, e), 50 nm (b, c, d).

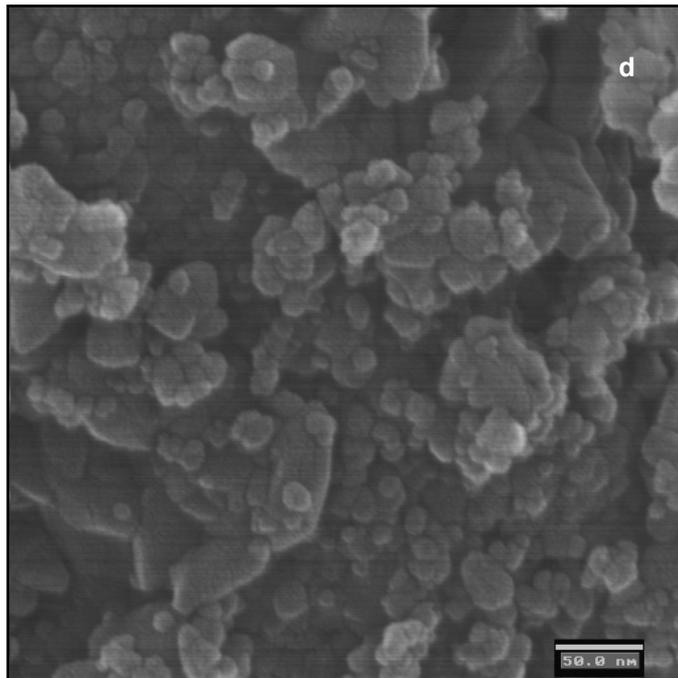
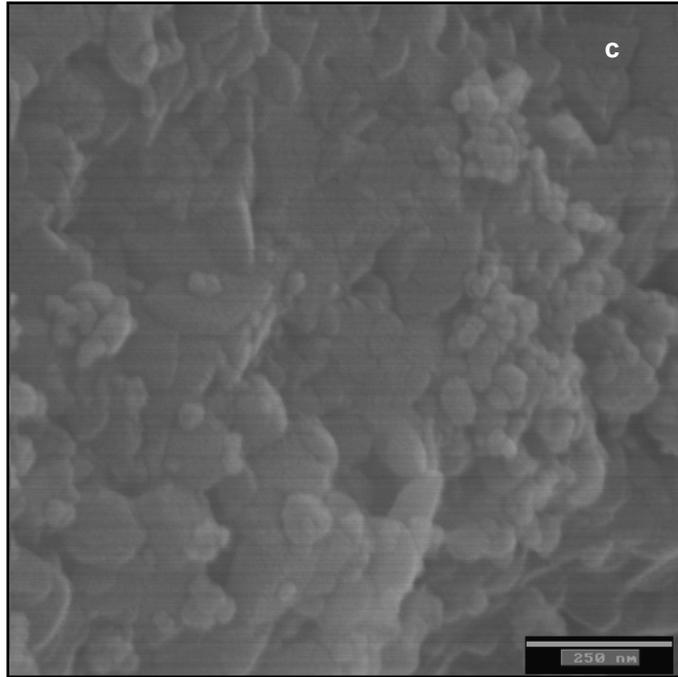


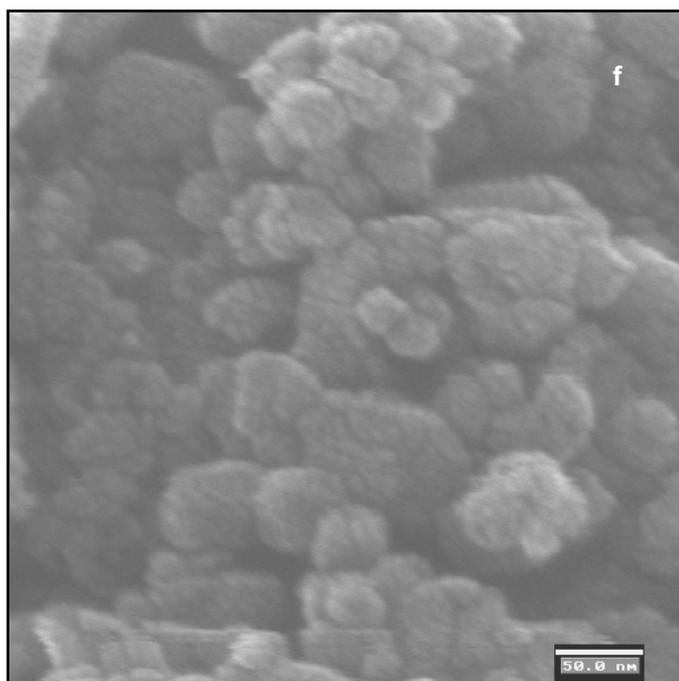
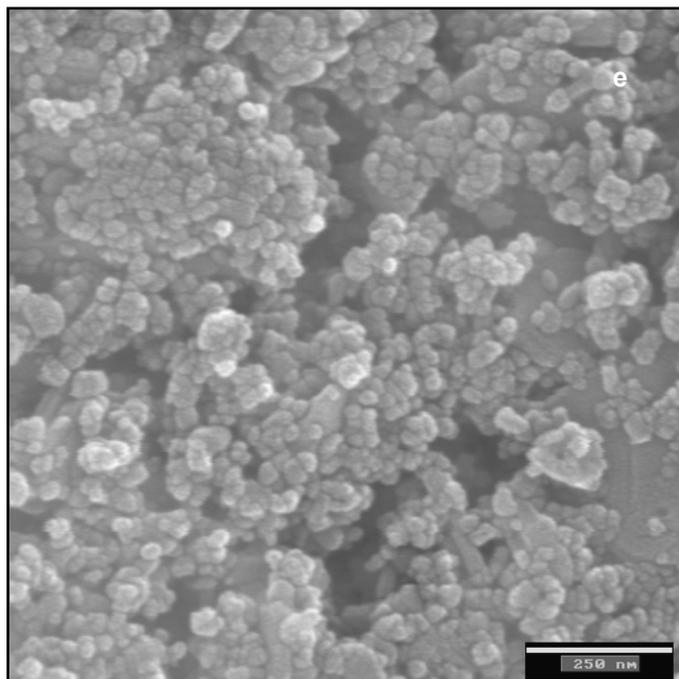


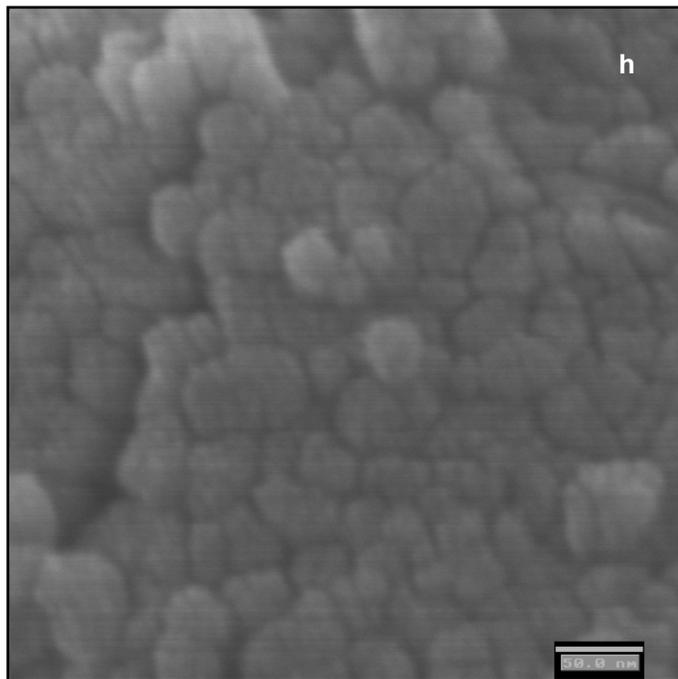
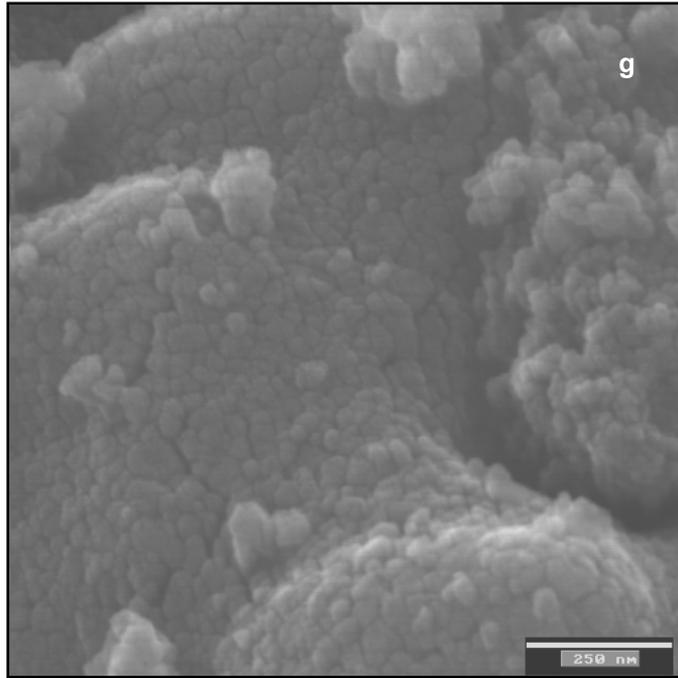


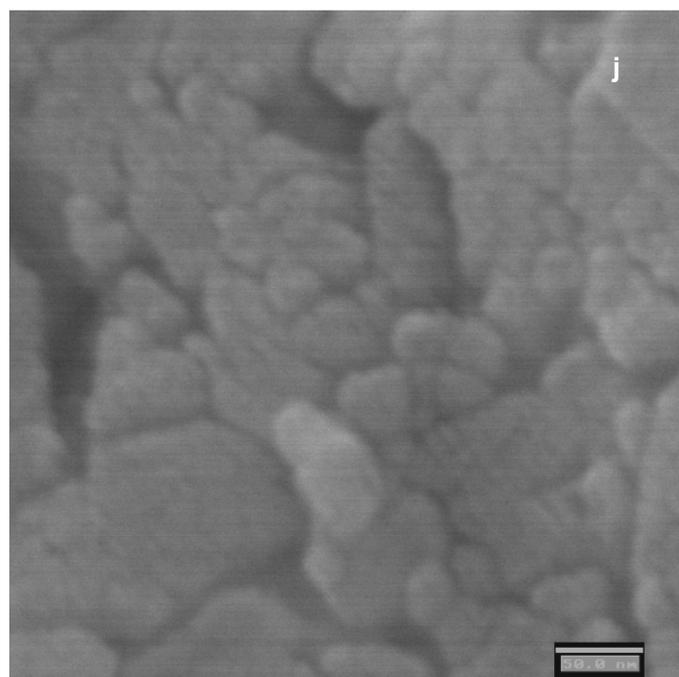
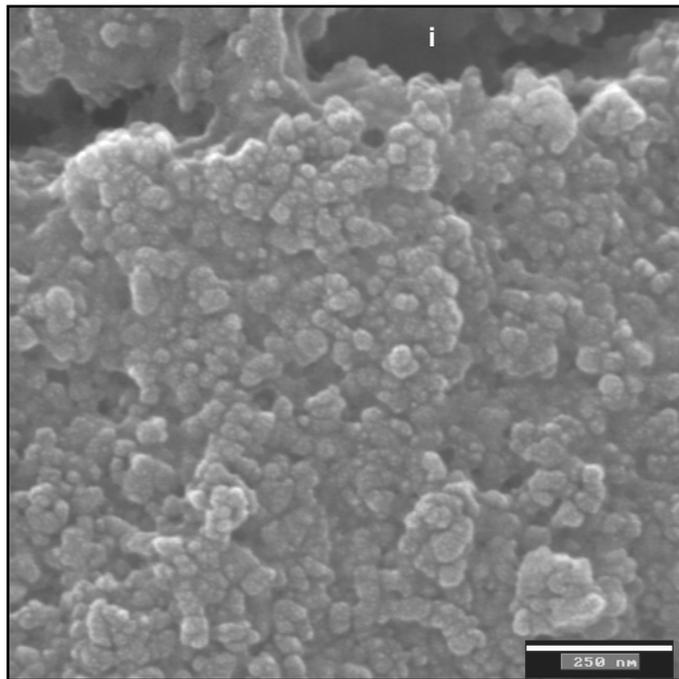
**Anexo 3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras preparadas a 500°C.  $x=0$ , a, b.  $x=0.25$ , c, d.  $x=0.5$ , e, f.  $x=0.75$ , g,h.  $x=1$ , i,j. Barra de aumentos: 250 nm (a, c, e, g, i) y 50 nm (b, d, f, h, j).**



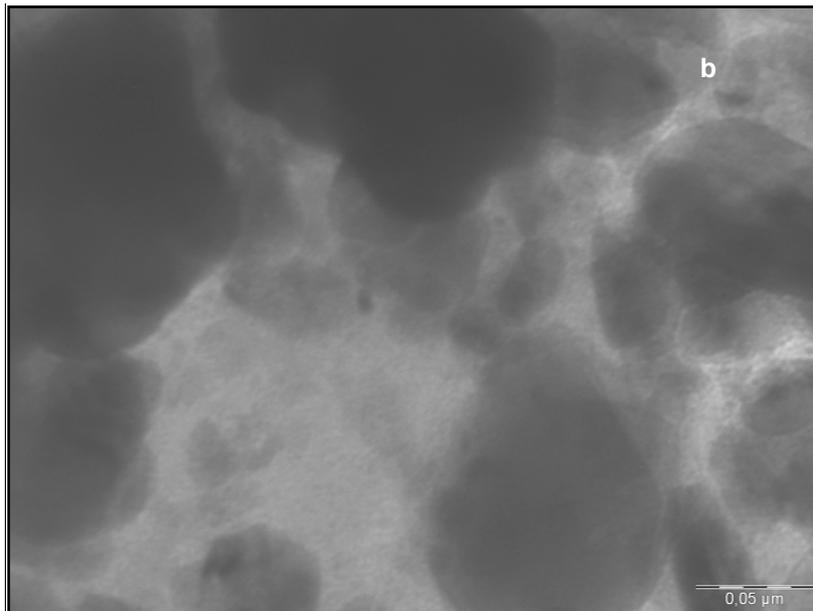
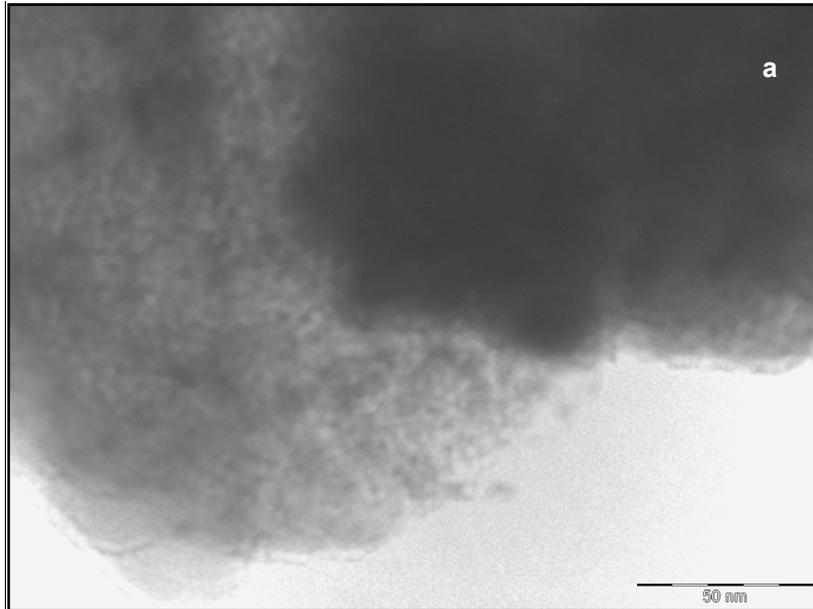


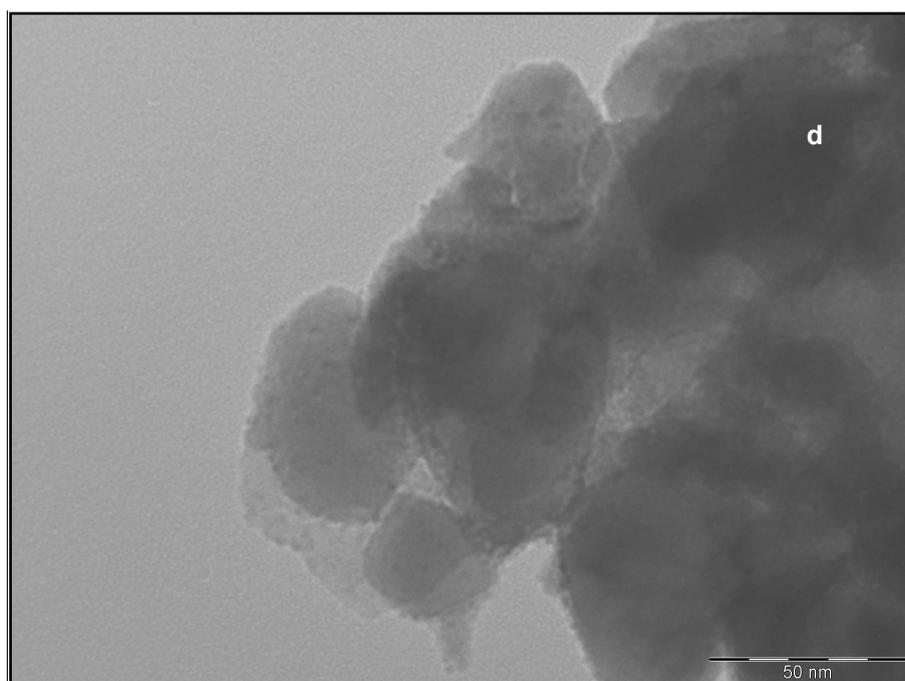
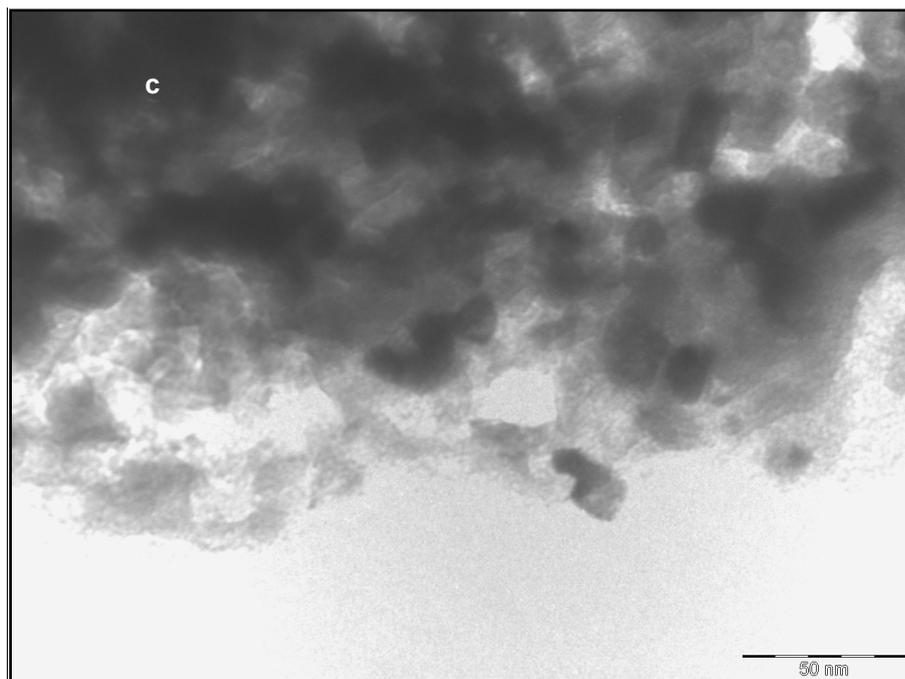


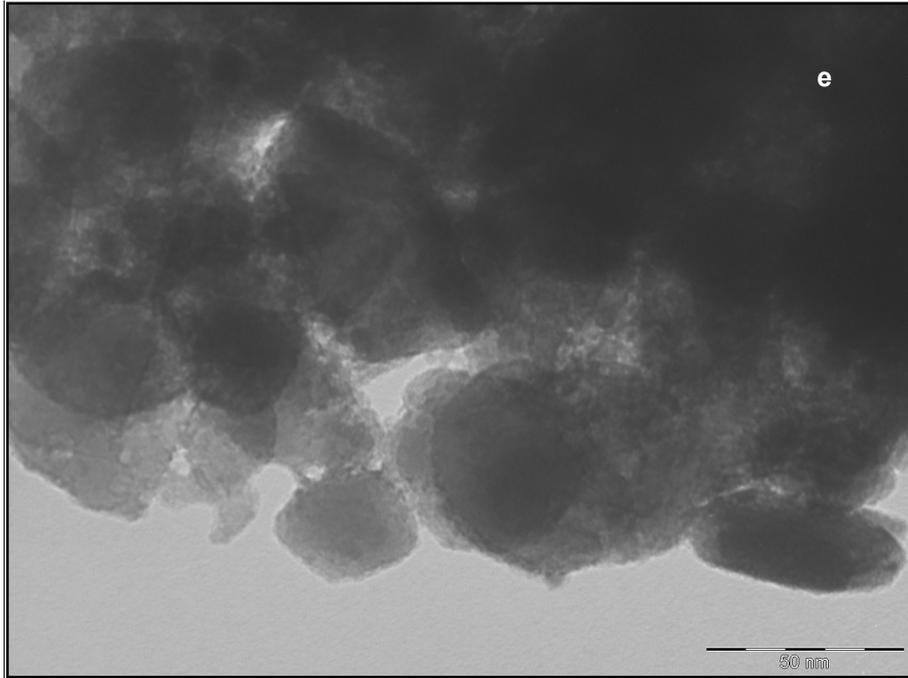




Anexo 4: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las muestras preparadas a 400°C. a)  $x = 0$ ; b)  $x = 0.25$ , c)  $x = 0.50$ , d)  $x = 0.75$ , e)  $x = 1$ . Barra de aumentos: 50 nm.







**Anexo 5: Bandas Raman de los molibdatos mixtos de cobalto y níquel obtenidos. *h*: hombro.**

Co1		Ni0.25		Ni0.5		Ni0.75		Ni1		Asign.
400°C	500°C	400°C	500°C	400°C	500°C	400°C	500°C	400°C	500°C	
994	994	994	994	994	994	993	994	993	995	V <sub>sim</sub> MoO <sub>3</sub>
						957	957	961	961	V <sub>1</sub> MoO <sub>6</sub>
947	949	947	951	948	951					V <sub>1</sub> MoO <sub>4</sub>
937	937	940	940	937	943					V <sub>1</sub> MoO <sub>4</sub>
						906	907	913	913	V <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
		890			893					V <sub>3</sub> MoO <sub>4</sub>
872	873	878	883		886					V <sub>3</sub> MoO <sub>4</sub>
860	859	864			862			861		V <sub>3</sub> MoO <sub>4</sub>
						818	818	818	822	V <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
818	817	817	817	817	817					V <sub>3</sub> MoO <sub>4</sub>
			731		727					
			703		704	704	704	706	707	V <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
688										
667		667	667	669	667		667			MoO <sub>3</sub>
481					481	490	488	493		V <sub>6</sub> MoO <sub>6</sub>
						434				V <sub>5</sub> MoO <sub>6</sub>
421	421		427							V <sub>4</sub> MoO <sub>4</sub>
						414	414	417	417	
					380	385	384	386	386	V <sub>5</sub> MoO <sub>6</sub>
						365	364	369	369	V <sub>4</sub> MoO <sub>6</sub>
369	366	360	372		367					V <sub>4</sub> MoO <sub>4</sub>
352				358		352				V <sub>4</sub> MoO <sub>4</sub>
									326	V <sub>4</sub> MoO <sub>6</sub>
336	330	337	336	336	338					V <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
				307	316					
290	297	289	286	289	288	290		291	291	V <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
	282									V <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
						259	261	269	262	Vibraciones estructurales
221	225			221	219		225		231	

196						194	193	197	195	ales
176	177					174	174	176	176	
157	159	157	155	157	155	155		154		
	142		144			139	140	141	141	
123		123	116	125	125					

**Anexo 6: Bandas Raman de las fases puras. *h*: hombro. \* Obtenidos en el presente trabajo.**

$\beta$ -CoMoO <sub>4</sub> <sup>1</sup>	$\alpha$ -CoMoO <sub>4</sub> <sup>1</sup>	$\beta$ -CoMoO <sub>4</sub> *	$\beta$ -NiMoO <sub>4</sub> <sup>1</sup>	$\alpha$ -NiMoO <sub>4</sub> <sup>1</sup>	$\alpha'$ -NiMoO <sub>4</sub> <sup>2,3</sup>	$\alpha'$ -NiMoO <sub>4</sub> *	MoO <sub>3</sub> <sup>4,5</sup>	Asign.
		994					994	v <sub>sim</sub> MoO <sub>3</sub>
					962	961		v <sub>1</sub> MoO <sub>6</sub>
943		949	945					v <sub>1</sub> MoO <sub>4</sub>
	938	937		937				v <sub>1</sub> MoO <sub>6</sub>
935			935					v <sub>1</sub> MoO <sub>4</sub>
	915			915	914	913		v <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
				903				v <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
896			896					v <sub>3</sub> MoO <sub>4</sub>
884		873	882					v <sub>3</sub> MoO <sub>4</sub>
	880			880				v <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
854		859	854					v <sub>3</sub> MoO <sub>4</sub>
			834h					v <sub>3</sub> MoO <sub>4</sub>
818		817	823			822		v <sub>3</sub> MoO <sub>4</sub>
							821	v <sub>as</sub> MoO <sub>3</sub>
	815			806				v <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
	740			738				v <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
	715h			715				v <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
					706	707		v <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
	700							v <sub>as</sub> MoO <sub>6</sub>
							664	MoO <sub>3</sub>
	476			480				v <sub>6</sub> MoO <sub>6</sub>
	440			438				v <sub>5</sub> MoO <sub>6</sub>
	429			426		417		v <sub>5</sub> MoO <sub>6</sub>
430		421	410					v <sub>4</sub> MoO <sub>4</sub>
	390			382h		386		v <sub>5</sub> MoO <sub>6</sub>
	362			368		369		v <sub>4</sub> MoO <sub>6</sub>
363		366	365					v <sub>4</sub> MoO <sub>4</sub>
				358				v <sub>4</sub> MoO <sub>6</sub>
350			354					v <sub>4</sub> MoO <sub>4</sub>
				343				?

		330		330		326		$v_4\text{MoO}_6$
330	330		330					$v_2\text{MoO}_4$
				310				$v_4\text{MoO}_6$
	286	297		290		291	289	$v_2\text{MoO}_4$
272		282	280				281	$v_2\text{MoO}_4$
				258		262		Vibraciones estructurales
				233h		231		
		225	210					
				213				
	193			194		195		
170		177	170			176		
				170				
	155	159					155	
142		142	146	142		141		
123	130		134	127h				

<sup>1</sup> S. Sheik Salem, *Infrared Phys.* 27 (1987) 309.

<sup>2</sup> E. Payen, M. C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J. Grimblot and P. Bonnelle, *Appl. Spectrosc.* 36 (1982) 30.

<sup>3</sup> M. Woydt, A. Skopp, I. Dorfel, K. Witke, *Wear* 218 (1998) 84.

<sup>4</sup> A. Maione, M. Devillers, *J. Sol. St. Chem.* 177 (2004) 2339.

<sup>5</sup> D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, M. Giurginca, A. Meghea, J. Vakros, G. A. Voyiatzis, Ch. Kordulis, *Vibr. Spectrosc.* 44 (2007) 343.

**Anexo 7: Actividad catalítica de los catalizadores calcinados a 400°C**

En negro tenemos los datos obtenidos en la primera tanda de medidas, y en azul, los obtenidos en la segunda.

<b>(Co1, 400)</b>							
<b>T (°C)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>			<b>Selectividad (%)</b>		
		<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
400	0.80	0.48	0.28	0.04	60.2	34.3	5.58
425	1.66	1.35	0.14	0.17	80.5	8.95	10.5
450	3.76	2.16	0.36	1.24	57.7	9.52	32.8
475	6.21	3.55	0.55	2.11	57.2	8.86	34.0
400	1.16	0.47	0.22	0.47	38.8	19.0	42.2
425	1.93	1.09	0.07	0.76	56.7	4.20	39.1
450	3.97	2.24	0.20	1.54	56.4	4.91	38.7
475	6.27	3.49	0.50	2.28	55.7	7.96	36.3
<b>(Ni0.25, 400)</b>							
<b>T (°C)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>			<b>Selectividad (%)</b>		
		<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
400	2.30	1.18	0.21	0.91	51.3	9.11	39.6
425	4.76	2.29	0.49	1.97	48.2	10.3	41.5
450	8.89	3.66	0.77	4.47	41.3	8.61	50.1
475	13.1	5.25	0.91	6.90	40.2	6.95	52.8
400	3.80	2.32	0.05	1.43	61.0	1.43	37.6
425	5.90	3.20	0.22	2.49	54.1	3.75	42.1
450	8.98	4.44	0.49	4.06	49.4	5.44	45.2
475	12.3	5.01	0.95	6.32	40.7	7.71	51.6
<b>(Ni0.5, 400)</b>							
<b>T (°C)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>			<b>Selectividad (%)</b>		
		<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
400	7.41	3.32	0.95	3.15	44.7	12.8	42.5
425	10.0	4.60	1.41	4.03	45.8	14.0	40.2
450	12.2	6.00	2.43	3.81	49.0	19.9	31.1
475	14.0	6.31	3.60	4.07	45.1	25.7	29.7
400	3.02	2.61	0.23	0.17	86.6	7.8	5.63
425	6.28	4.13	0.75	1.40	65.8	12.0	22.2
450	8.21	4.70	1.71	1.80	56.9	21.0	22.1
475	13.7	6.88	3.41	3.36	50.4	25.0	24.6

<b>(Ni0.75, 400)</b>							
<b>T (°C)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>			<b>Selectividad (%)</b>		
		<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
400	7.13	3.99	1.62	1.51	56.0	22.8	21.2
425	7.16	4.03	1.59	1.54	56.2	22.2	21.6
450	12.1	5.65	3.48	2.96	46.7	28.8	24.5
475	19.5	6.99	7.21	5.25	36.0	37.1	27.0
400	6.73	4.58	1.26	0.89	68.1	18.8	13.2
425	7.94	4.89	1.60	1.44	61.6	20.2	18.2
450	12.2	6.04	3.45	2.70	49.6	28.3	22.1
475	18.9	6.58	7.31	5.04	34.7	38.6	26.6
<b>(Ni1, 400)</b>							
<b>T (°C)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>			<b>Selectividad (%)</b>		
		<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
400	3.64	2.73	0.47	0.44	74.9	13.0	12.1
425	6.92	4.07	1.93	0.91	58.9	27.9	13.2
450	10.52	5.31	3.35	1.86	50.5	31.8	17.6
475	15.23	6.40	5.33	3.50	42.0	35.0	23.0
400	3.35	2.67	0.40	0.28	79.7	12.0	8.3
425	6.21	4.00	1.29	0.93	64.4	20.7	14.9
450	9.34	5.13	2.39	1.81	55.0	25.6	19.4
475	14.78	6.53	4.85	3.40	44.2	32.8	23.0

## Anexo 8: Actividad catalítica de los catalizadores calcinados a 500°C

<b>(Co1, 400)</b>							
T (°C)	Conversión (%)	Rendimiento (%)			Selectividad (%)		
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
400	1.40	1.31	0.09	0.00	93.4	6.45	0.00
425	2.12	1.94	0.17	0.00	91.8	8.25	0.00
450	3.59	2.96	0.28	0.34	88.0	10.7	1.33
475	6.01	4.75	0.76	0.51	78.9	12.6	8.48
<b>(Ni0.25, 400)</b>							
T (°C)	Conversión (%)	Rendimiento (%)			Selectividad (%)		
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
400	1.34	1.15	0.13	0.07	85.2	9.40	5.4
425	2.38	2.09	0.27	0.25	80.0	10.6	9.5
450	4.57	3.61	0.58	0.37	79.2	12.6	8.2
475	6.96	5.06	1.02	0.93	72.2	13.9	13.2
<b>(Ni0.5, 400)</b>							
T (°C)	Conversión (%)	Rendimiento (%)			Selectividad (%)		
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
400	1.82	1.64	0.13	0.05	90.1	6.99	2.95
425	3.39	2.93	0.35	0.11	86.4	10.3	3.28
450	5.78	4.17	1.00	0.60	72.2	17.4	10.4
475	9.64	5.17	2.42	2.05	53.7	25.1	21.3
<b>(Ni0.75, 400)</b>							
T (°C)	Conversión (%)	Rendimiento (%)			Selectividad (%)		
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
400	3.28	2.69	0.42	0.17	81.9	12.8	5.31
425	5.86	3.97	1.14	0.76	68.7	19.4	13.0
450	9.68	5.18	2.68	1.83	53.2	27.6	18.9
475	15.1	6.93	5.10	3.06	45.9	33.8	20.3
<b>(Ni1, 400)</b>							
T (°C)	Conversión (%)	Rendimiento (%)			Selectividad (%)		
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
400	3.41	2.54	0.51	0.35	74.6	15.8	10.3
425	6.33	3.86	1.32	1.15	60.9	20.9	18.1
450	10.1	4.74	2.87	2.52	46.8	28.4	24.9
475	16.6	6.05	5.69	4.91	36.4	34.2	29.5

## Anexo 9

Velocidades iniciales de formación de productos, (Co1, 500)

T (°C)	p <sub>O2</sub>	p <sub>C3</sub>	v <sub>i</sub> formación (μmol/h·g <sub>cat</sub> )			v <sub>i</sub> formación (μmol/h·m <sup>2</sup> )		
			Propeno	CO	CO <sub>2</sub>	Propeno	CO	CO <sub>2</sub>
425	<b>0.05</b>	0.02	276	25	0	23	2.05	0.00
425	<b>0.07</b>	0.02	276	19	3	23	1.56	0.27
425	<b>0.08</b>	0.02	270	16	3	22	1.36	0.27
425	<b>0.10</b>	0.02	281	20	3	23	1.68	0.27
425	<b>0.15</b>	0.02	269	22	7	22	1.85	0.60
425	0.05	<b>0.02</b>	276	25	0	23	2.05	0.00
425	0.05	<b>0.03</b>	431	26	14	36	2.19	1.11
425	0.05	<b>0.05</b>	559	31	15	46	2.56	1.23
425	0.05	<b>0.07</b>	773	36	9	64	3.00	0.76
425	0.05	<b>0.08</b>	954	46	18	79	3.76	1.52
450	<b>0.05</b>	0.02	452	55	9	37	4.54	0.70
450	<b>0.07</b>	0.02	399	40	20	33	3.28	1.64
450	<b>0.08</b>	0.02	410	47	16	34	3.89	1.36
450	<b>0.10</b>	0.02	421	43	29	35	3.55	2.37
450	<b>0.15</b>	0.02	450	46	50	37	3.84	4.11
450	0.05	<b>0.02</b>	468	39	25	39	3.18	2.03
450	0.05	<b>0.03</b>	623	49	29	51	4.07	2.39
450	0.05	<b>0.05</b>	951	66	39	78	5.47	3.18
450	0.05	<b>0.07</b>	1234	77	52	102	6.32	4.27
450	0.05	<b>0.08</b>	1525	94	62	126	7.73	5.15
475	<b>0.05</b>	0.02	609	71	75	50	5.90	6.20
475	<b>0.07</b>	0.02	645	73	60	53	6.00	4.91
475	<b>0.08</b>	0.02	590	73	63	49	6.00	5.21
475	<b>0.10</b>	0.02	610	76	68	50	6.23	5.61
475	<b>0.15</b>	0.02	627	78	80	52	6.44	6.57
475	0.05	<b>0.02</b>	626	86	73	52	7.11	6.01
475	0.05	<b>0.03</b>	938	91	84	77	7.50	6.95
475	0.05	<b>0.05</b>	1386	116	103	114	9.61	8.48
475	0.05	<b>0.07</b>	1812	139	128	150	11.5	10.6
475	0.05	<b>0.08</b>	2359	157	114	195	12.9	9.39

## Anexo 10

Velocidades iniciales de formación de productos, (Ni0.25, 500).

T (°C)	p <sub>O2</sub>	p <sub>C3</sub>	v <sub>i</sub> formación (μmol/h·g <sub>cat</sub> )			v <sub>i</sub> formación (μmol/h·m <sup>2</sup> )		
			Propeno	CO	CO <sub>2</sub>	Propeno	CO	CO <sub>2</sub>
425	<b>0.05</b>	0.02	324	38	32	31	3.68	3.04
425	<b>0.07</b>	0.02	340	34	16	32	3.29	1.53
425	<b>0.08</b>	0.02	312	36	13	30	3.47	1.29
425	<b>0.10</b>	0.02	354	37	26	34	3.55	2.50
425	<b>0.15</b>	0.02	341	39	48	33	3.70	4.58
425	0.05	<b>0.02</b>	324	39	38	31	3.75	3.68
425	0.05	<b>0.03</b>	491	52	50	47	4.94	4.79
425	0.05	<b>0.05</b>	597	66	68	57	6.34	6.49
425	0.05	<b>0.07</b>	852	69	78	82	6.62	7.50
425	0.05	<b>0.08</b>	1042	88	98	100	8.41	9.35
450	<b>0.05</b>	0.02	510	82	57	49	7.86	5.45
450	<b>0.07</b>	0.02	482	84	75	46	8.03	7.13
450	<b>0.08</b>	0.02	507	86	83	49	8.22	7.93
450	<b>0.10</b>	0.02	484	86	93	46	8.22	8.92
450	<b>0.15</b>	0.02	485	81	117	46	7.76	11.2
450	0.05	<b>0.02</b>	510	82	57	49	7.86	5.45
450	0.05	<b>0.03</b>	739	99	78	71	9.5	7.4
450	0.05	<b>0.05</b>	1088	125	109	104	12.0	10.4
450	0.05	<b>0.07</b>	1393	149	158	133	14.3	15.1
450	0.05	<b>0.08</b>	1724	165	176	165	15.8	16.9
475	<b>0.05</b>	0.02	716	147	125	69	14.1	12.0
475	<b>0.07</b>	0.02	687	151	155	66	14.5	14.9
475	<b>0.08</b>	0.02	706	150	167	68	14.4	16.0
475	<b>0.10</b>	0.02	716	154	184	69	14.7	17.6
475	<b>0.15</b>	0.02	699	161	220	67	15.5	21.0
475	0.05	<b>0.02</b>	716	147	125	69	14.1	12.0
475	0.05	<b>0.03</b>	1090	174	165	104	16.7	15.8
475	0.05	<b>0.05</b>	1599	224	217	153	21.4	20.8
475	0.05	<b>0.07</b>	2059	269	280	197	25.7	26.8
475	0.05	<b>0.08</b>	2554	297	321	244	28.5	30.7

## Anexo 11

Velocidades iniciales de formación de productos, (Ni 0.5, 500).

T (°C)	p <sub>O2</sub>	p <sub>C3</sub>	v <sub>i</sub> formación (μmol/h·g <sub>cat</sub> )			v <sub>i</sub> formación (μmol/h·m <sup>2</sup> )		
			Propeno	CO	CO <sub>2</sub>	Propeno	CO	CO <sub>2</sub>
425	<b>0.05</b>	0.02	417	50	16	25	3.0	1.0
425	<b>0.07</b>	0.02	416	50	21	25	3.0	1.2
425	<b>0.08</b>	0.02	438	56	30	26	3.4	1.8
425	<b>0.10</b>	0.02	383	58	41	23	3.5	2.5
425	<b>0.15</b>	0.02	441	56	66	27	3.4	4.0
425	0.05	<b>0.02</b>	413	53	21	25	3.2	1.2
425	0.05	<b>0.03</b>	679	71	36	41	4.3	2.2
425	0.05	<b>0.05</b>	998	98	53	60	5.9	3.2
425	0.05	<b>0.07</b>	1313	117	74	79	7.1	4.5
425	0.05	<b>0.08</b>	1621	134	99	98	8.1	6.0
450	<b>0.05</b>	0.02	594	143	86	36	9	5.2
450	<b>0.07</b>	0.02	605	148	98	37	9	5.9
450	<b>0.08</b>	0.02	590	154	116	36	9	7.0
450	<b>0.10</b>	0.02	605	162	129	37	10	7.8
450	<b>0.15</b>	0.02	577	179	163	35	11	9.9
450	0.05	<b>0.02</b>	603	143	94	36	9	5.7
450	0.05	<b>0.03</b>	1016	201	133	61	12	8.0
450	0.05	<b>0.05</b>	1538	260	188	93	16	11
450	0.05	<b>0.07</b>	1996	307	229	121	19	14
450	0.05	<b>0.08</b>	2456	357	278	148	22	17
475	<b>0.05</b>	0.02	736	344	292	44	21	18
475	<b>0.07</b>	0.02	750	370	286	45	22	17
475	<b>0.08</b>	0.02	733	380	328	44	23	20
475	<b>0.10</b>	0.02	762	403	333	46	24	20
475	<b>0.15</b>	0.02	739	440	403	45	27	24
475	0.05	<b>0.02</b>	885	335	233	53	20	14
475	0.05	<b>0.03</b>	1419	465	327	86	28	20
475	0.05	<b>0.05</b>	2102	611	451	127	37	27
475	0.05	<b>0.07</b>	2769	724	546	167	44	33
475	0.05	<b>0.08</b>	3461	818	629	209	49	38

## Anexo 12

Velocidades iniciales de formación de productos, (Ni0.75, 500).

T (°C)	p <sub>O2</sub>	p <sub>C3</sub>	v <sub>i</sub> formación (μmol/h·g <sub>cat</sub> )			v <sub>i</sub> formación (μmol/h·m <sup>2</sup> )		
			Propeno	CO	CO <sub>2</sub>	Propeno	CO	CO <sub>2</sub>
425	<b>0.05</b>	0.02	576	159	87	18	4.9	2.7
425	<b>0.07</b>	0.02	540	170	106	17	5.3	3.3
425	<b>0.08</b>	0.02	623	175	106	19	5.5	3.3
425	<b>0.10</b>	0.02	598	185	99	19	5.8	3.1
425	<b>0.15</b>	0.02	566	198	112	18	6.2	3.5
425	0.05	<b>0.02</b>	564	161	108	18	5.0	3.4
425	0.05	<b>0.03</b>	912	219	113	28	6.8	3.5
425	0.05	<b>0.05</b>	1333	288	149	41	9.0	4.6
425	0.05	<b>0.07</b>	1764	341	235	55	11	7.3
425	0.05	<b>0.08</b>	2196	393	273	68	12	8.5
450	<b>0.05</b>	0.02	784	383	264	24	12	8.2
450	<b>0.07</b>	0.02	742	401	278	23	12	8.6
450	<b>0.08</b>	0.02	804	421	312	25	13	9.7
450	<b>0.10</b>	0.02	769	432	341	24	13	11
450	<b>0.15</b>	0.02	624	432	366	19	13	11
450	0.05	<b>0.02</b>	736	380	260	23	12	8
450	0.05	<b>0.03</b>	1238	522	333	38	16	10
450	0.05	<b>0.05</b>	1856	688	766	58	21	24
450	0.05	<b>0.07</b>	2318	852	595	72	26	19
450	0.05	<b>0.08</b>	3175	995	676	99	31	21
475	<b>0.05</b>	0.02	981	743	429	31	23	13
475	<b>0.07</b>	0.02	868	803	481	27	25	15
475	<b>0.08</b>	0.02	928	808	526	29	25	16
475	<b>0.10</b>	0.02	870	847	540	27	26	17
475	<b>0.15</b>	0.02	932	823	504	29	26	16
475	0.05	<b>0.02</b>	986	725	435	31	23	14
475	0.05	<b>0.03</b>	1568	996	601	49	31	19
475	0.05	<b>0.05</b>	2484	1403	864	77	44	27
475	0.05	<b>0.07</b>	3241	1639	1056	101	51	33
475	0.05	<b>0.08</b>	4066	1918	1205	126	60	37

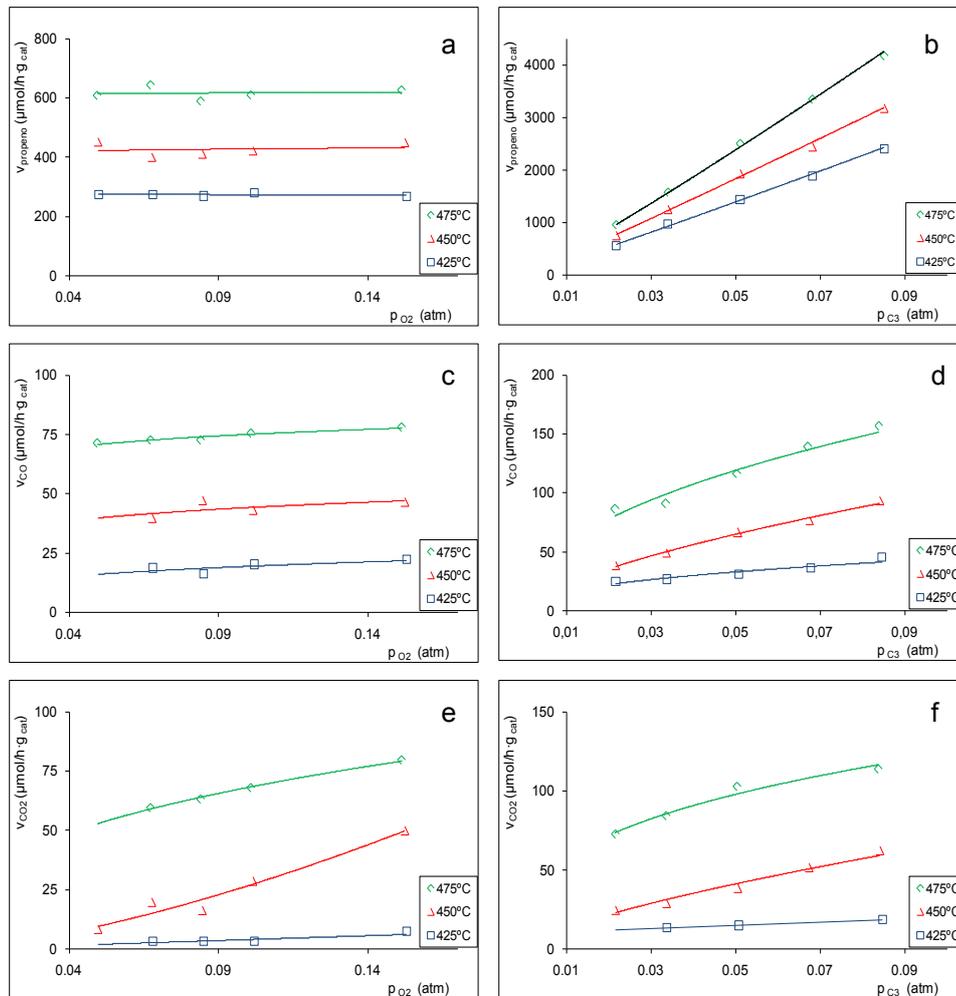
## Anexo 13

Velocidades iniciales de formación de productos, (Ni1, 500).

T (°C)	p <sub>O2</sub>	p <sub>C3</sub>	v <sub>i</sub> formación (μmol/h·g <sub>cat</sub> )			v <sub>i</sub> formación (μmol/h·m <sup>2</sup> )		
			Propeno	CO	CO <sub>2</sub>	Propeno	CO	CO <sub>2</sub>
425	<b>0.05</b>	0.02	501	185	151	16	6.0	4.9
425	<b>0.07</b>	0.02	536	188	154	17	6.1	5.0
425	<b>0.08</b>	0.02	556	193	162	18	6.2	5.2
425	<b>0.10</b>	0.02	569	197	164	18	6.4	5.3
425	<b>0.15</b>	0.02	565	202	188	18	6.5	6.1
425	0.05	<b>0.02</b>	566	194	155	18	6.3	5.0
425	0.05	<b>0.03</b>	972	279	232	31	9.0	7.5
425	0.05	<b>0.05</b>	1436	376	325	46	12	10
425	0.05	<b>0.07</b>	1893	447	413	61	14	13
425	0.05	<b>0.08</b>	2401	519	505	78	17	16
450	<b>0.05</b>	0.02	764	436	346	25	14	11
450	<b>0.07</b>	0.02	738	440	341	24	14	11
450	<b>0.08</b>	0.02	778	449	337	25	15	11
450	<b>0.10</b>	0.02	780	456	339	25	15	11
450	<b>0.15</b>	0.02	778	477	362	25	15	12
450	0.05	<b>0.02</b>	756	454	347	24	15	11
450	0.05	<b>0.03</b>	1253	627	527	40	20	17
450	0.05	<b>0.05</b>	1933	826	747	62	27	24
450	0.05	<b>0.07</b>	2443	1116	945	79	36	31
450	0.05	<b>0.08</b>	3177	1234	1146	103	40	37
475	<b>0.05</b>	0.02	956	845	605	31	27	20
475	<b>0.07</b>	0.02	961	865	599	31	28	19
475	<b>0.08</b>	0.02	952	888	610	31	29	20
475	<b>0.10</b>	0.02	927	904	597	30	29	19
475	<b>0.15</b>	0.02	943	944	638	30	31	21
475	0.05	<b>0.02</b>	955	817	571	31	26	18
475	0.05	<b>0.03</b>	1576	1287	880	51	42	28
475	0.05	<b>0.05</b>	2502	1717	1289	81	55	42
475	0.05	<b>0.07</b>	3349	2027	1618	108	65	52
475	0.05	<b>0.08</b>	4174	2309	1860	135	75	60

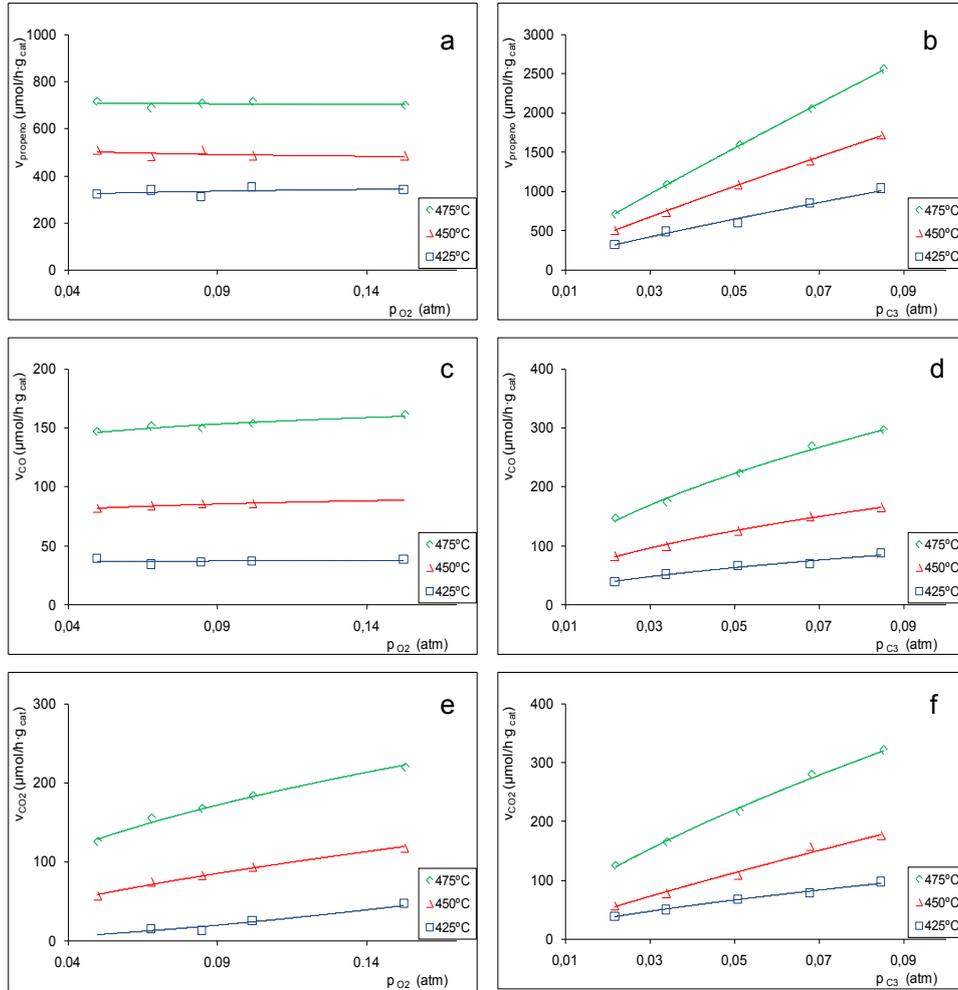
## Anexo 14

Variación de la velocidad inicial de formación de productos con la presión parcial de reactivos para (Co1, 500). a) Propeno con oxígeno. b) Propeno con propano. c) CO con oxígeno. d) CO con propano. e) CO<sub>2</sub> con oxígeno. f) CO<sub>2</sub> con propano.



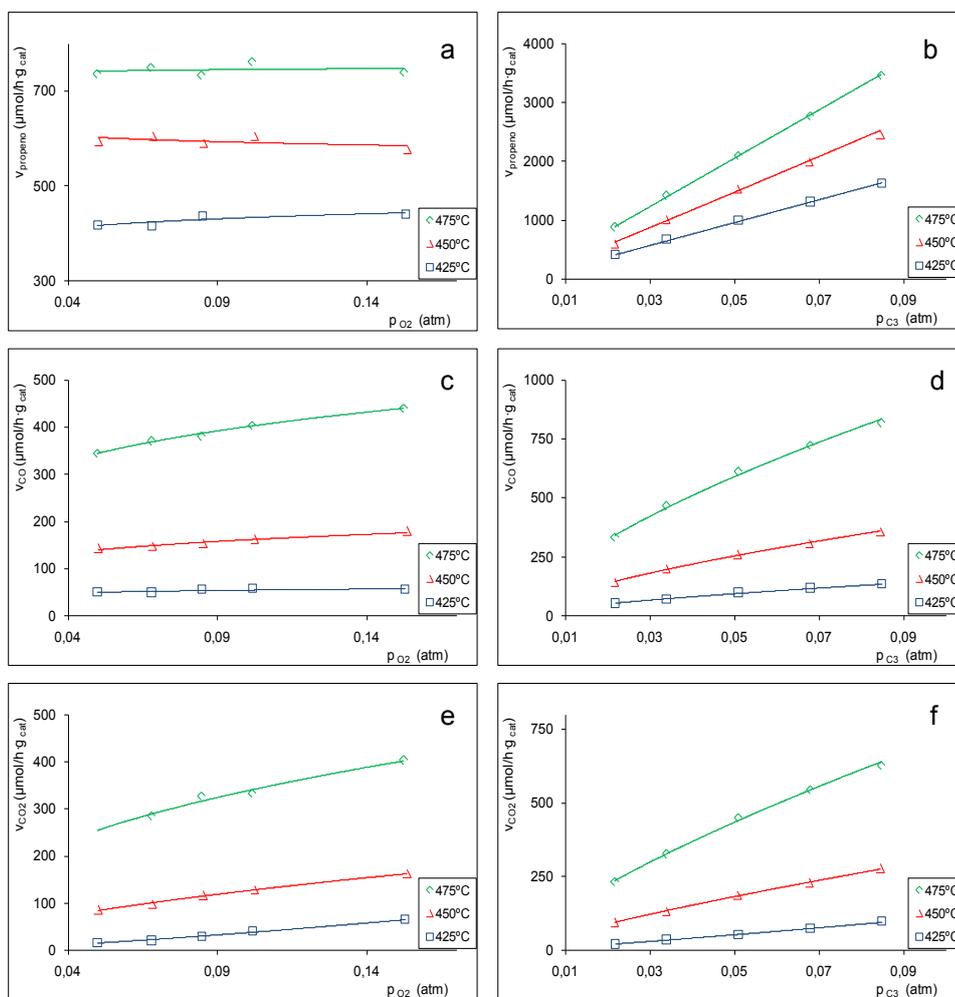
**Anexo 15**

Variación de la velocidad inicial de formación de productos con la presión parcial de reactantes para (Ni0.25, 500). a) Propeno con oxígeno. b) Propeno con propano. c) CO con oxígeno. d) CO con propano. e) CO<sub>2</sub> con oxígeno. f) CO<sub>2</sub> con propano.



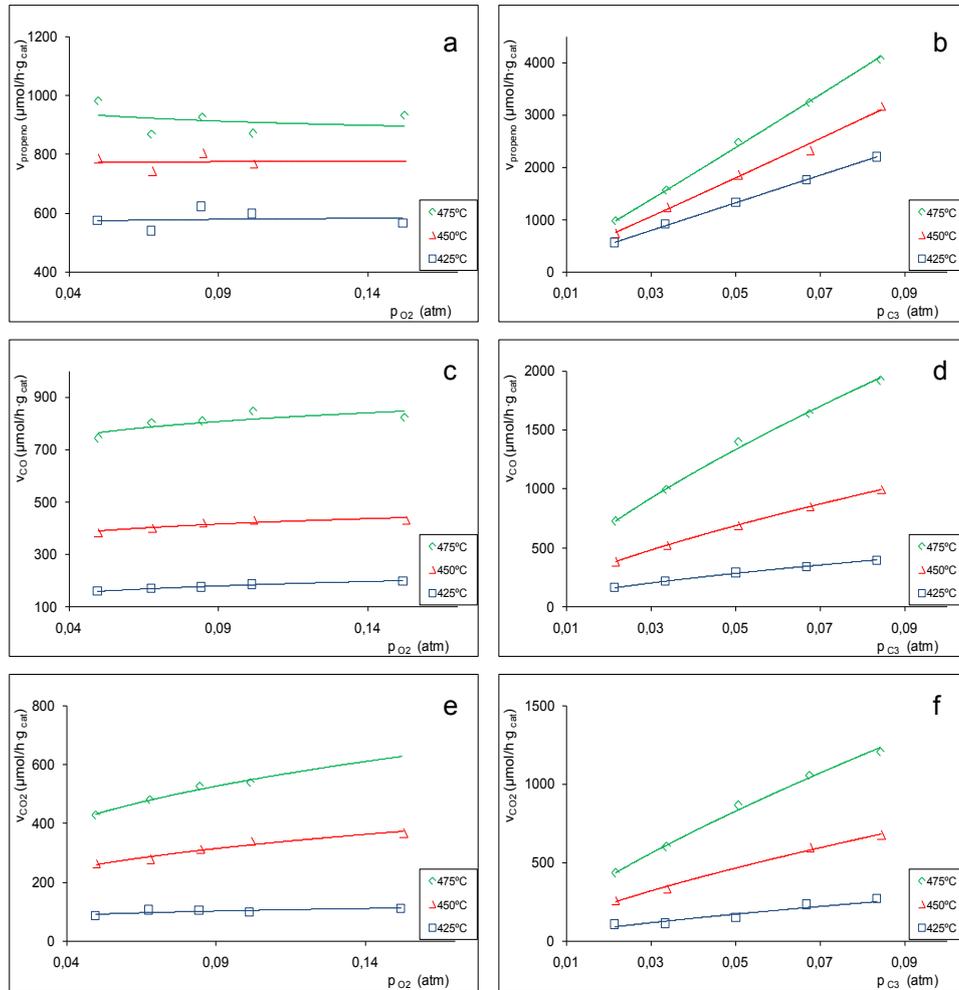
## Anexo 16

Variación de la velocidad inicial de formación de productos con la presión parcial de reactantes para (Ni0.5, 500). a) Propeno con oxígeno. b) Propeno con propano. c) CO con oxígeno. d) CO con propano. e) CO<sub>2</sub> con oxígeno. f) CO<sub>2</sub> con propano.



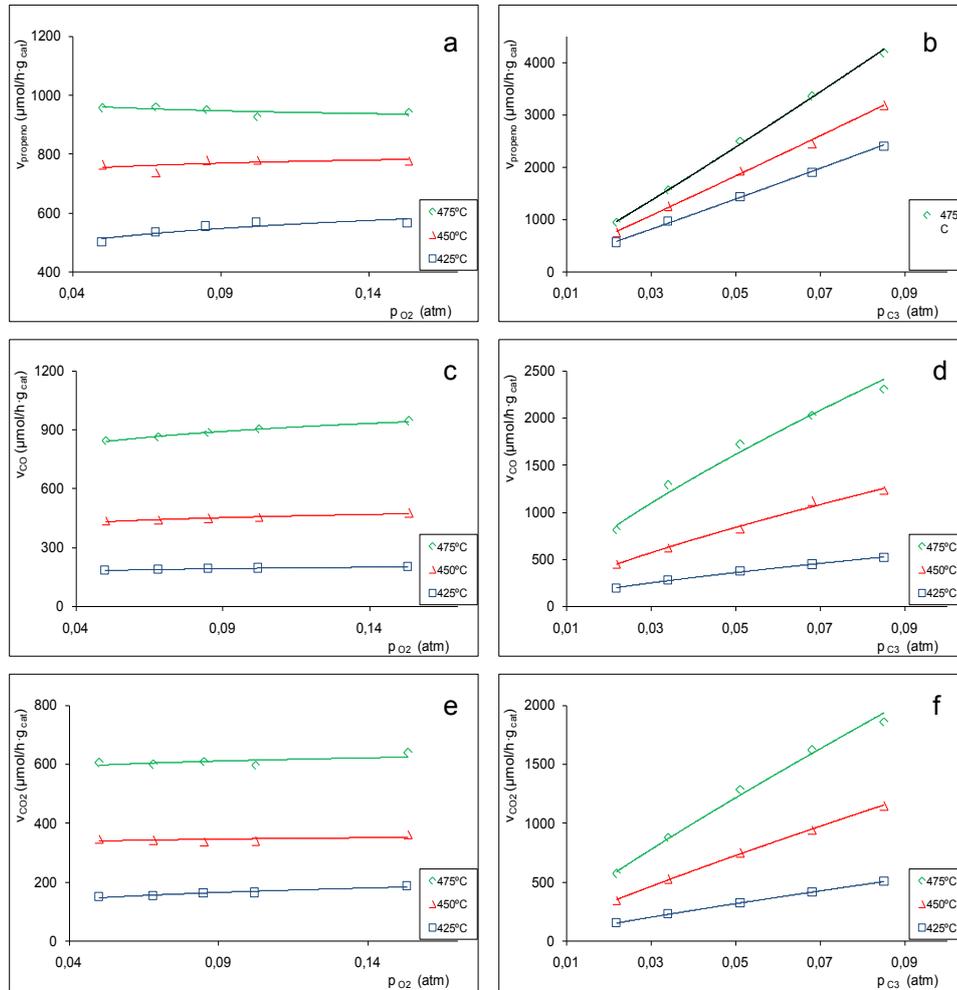
**Anexo 17**

Variación de la velocidad inicial de formación de productos con la presión parcial de reactivos para (Ni0.75, 500). a) Propeno con oxígeno. b) Propeno con propano. c) CO con oxígeno. d) CO con propano. e) CO<sub>2</sub> con oxígeno. f) CO<sub>2</sub> con propano.



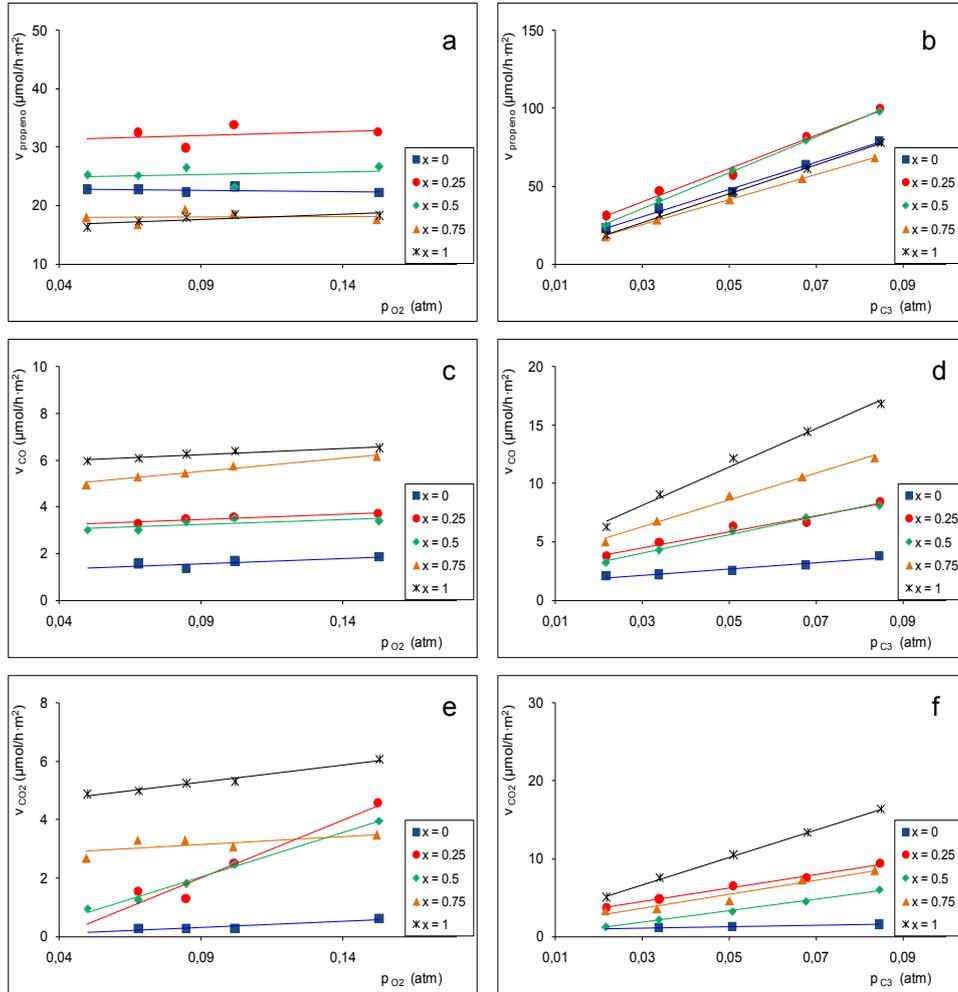
## Anexo 18

Variación de la velocidad inicial de formación de productos con la presión parcial de reactivos para (Ni1, 500). a) Propeno con oxígeno. b) Propeno con propano. c) CO con oxígeno. d) CO con propano. e) CO<sub>2</sub> con oxígeno. f) CO<sub>2</sub> con propano.



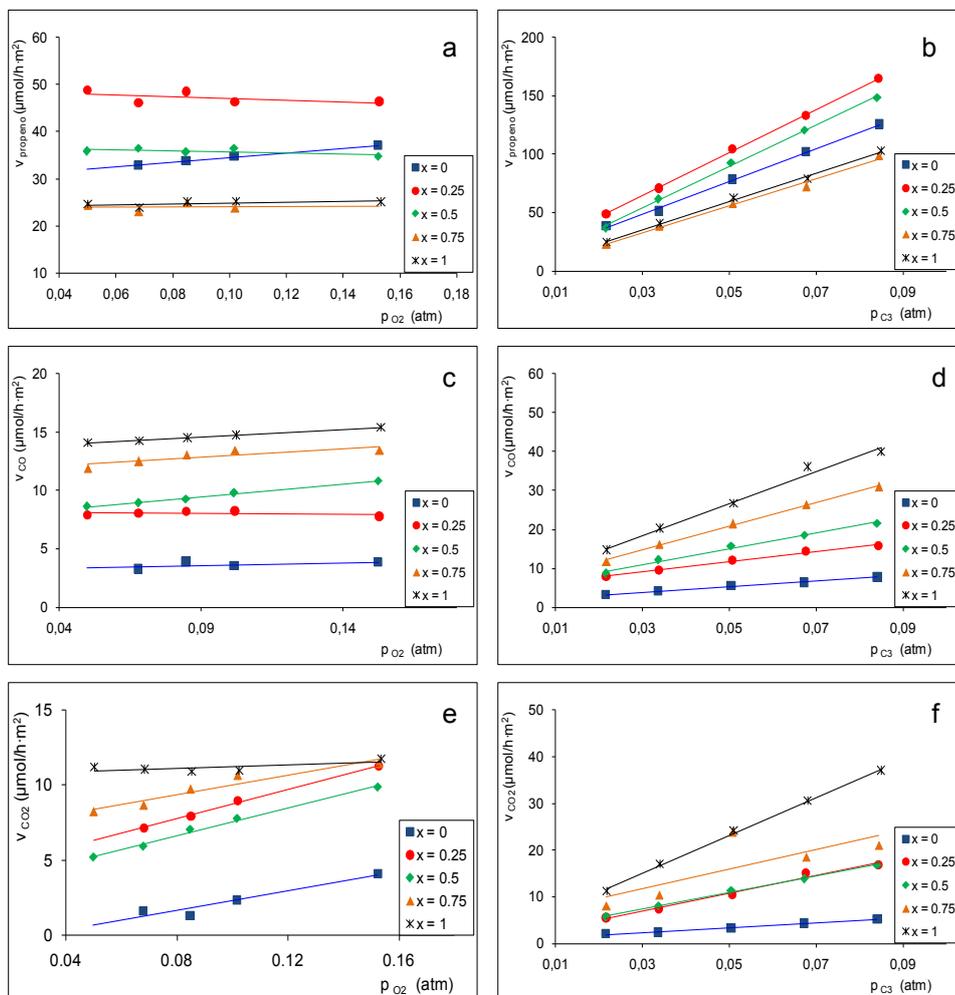
Anexo 19

Variación de la velocidad intrínseca inicial de formación de productos con la presión parcial de reactantes a 425°C para cada catalizador. a) Propeno con oxígeno. b) Propeno con propano. c) CO con oxígeno. d) CO con propano. e) CO<sub>2</sub> con oxígeno. f) CO<sub>2</sub> con propano.



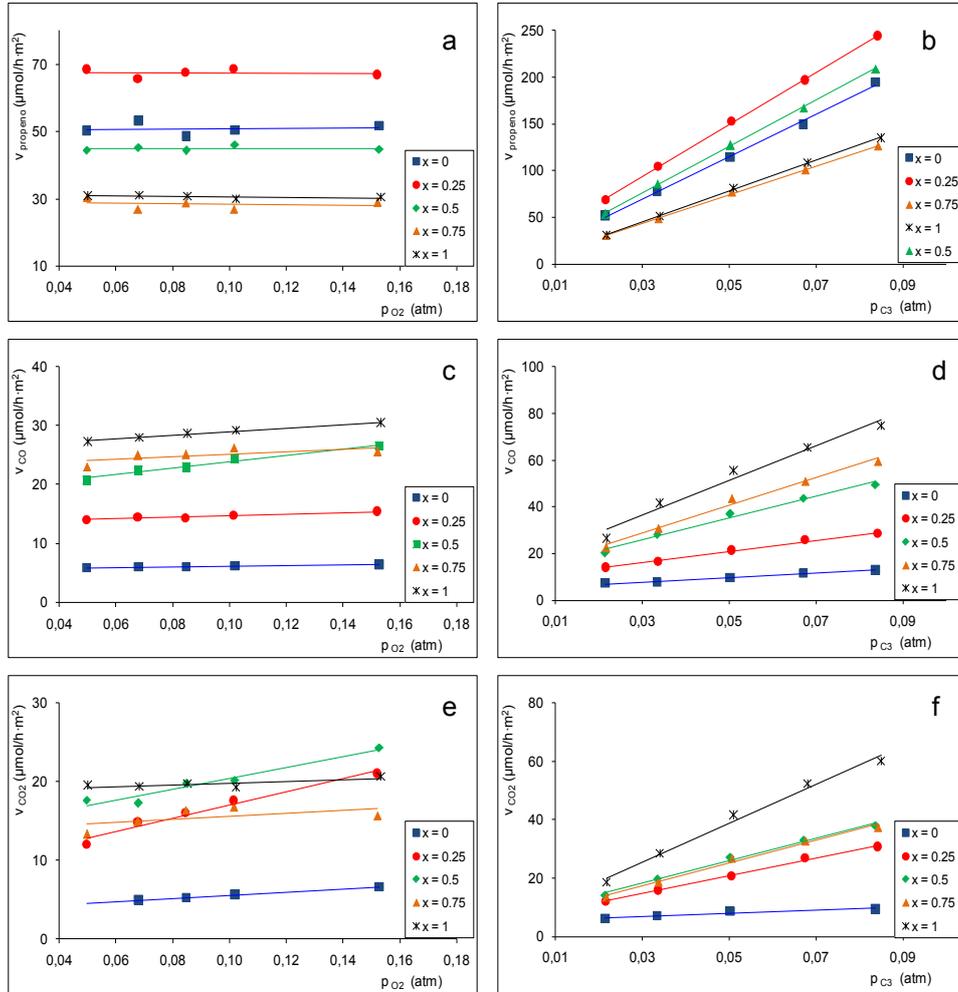
**Anexo 20**

Variación de la velocidad intrínseca inicial de formación de productos con la presión parcial de reactivos a 450°C para cada catalizador. a) Propeno con oxígeno. b) Propeno con propano. c) CO con oxígeno. d) CO con propano. e) CO<sub>2</sub> con oxígeno. f) CO<sub>2</sub> con propano.



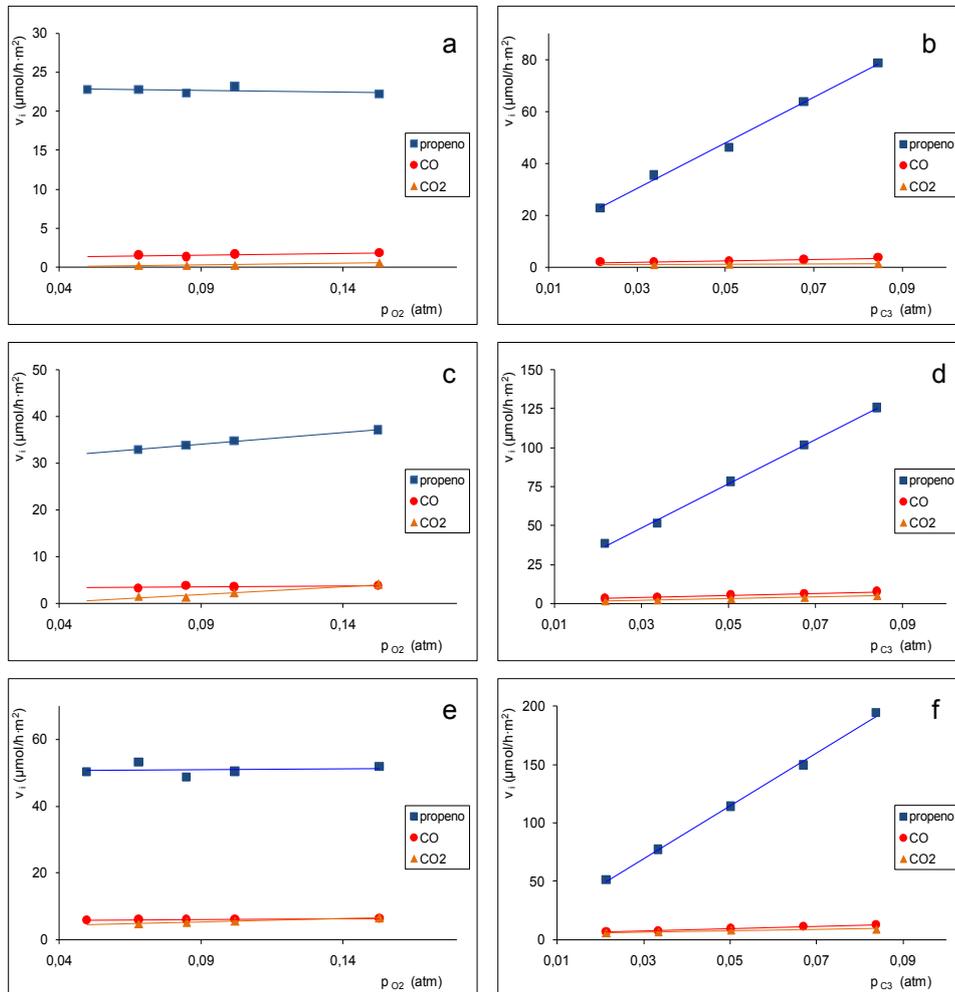
**Anexo 21**

Variación de la velocidad intrínseca inicial de formación de productos con la presión parcial de reactantes a 475°C para cada catalizador. a) Propeno con oxígeno. b) Propeno con propano. c) CO con oxígeno. d) CO con propano. e) CO<sub>2</sub> con oxígeno. f) CO<sub>2</sub> con propano.



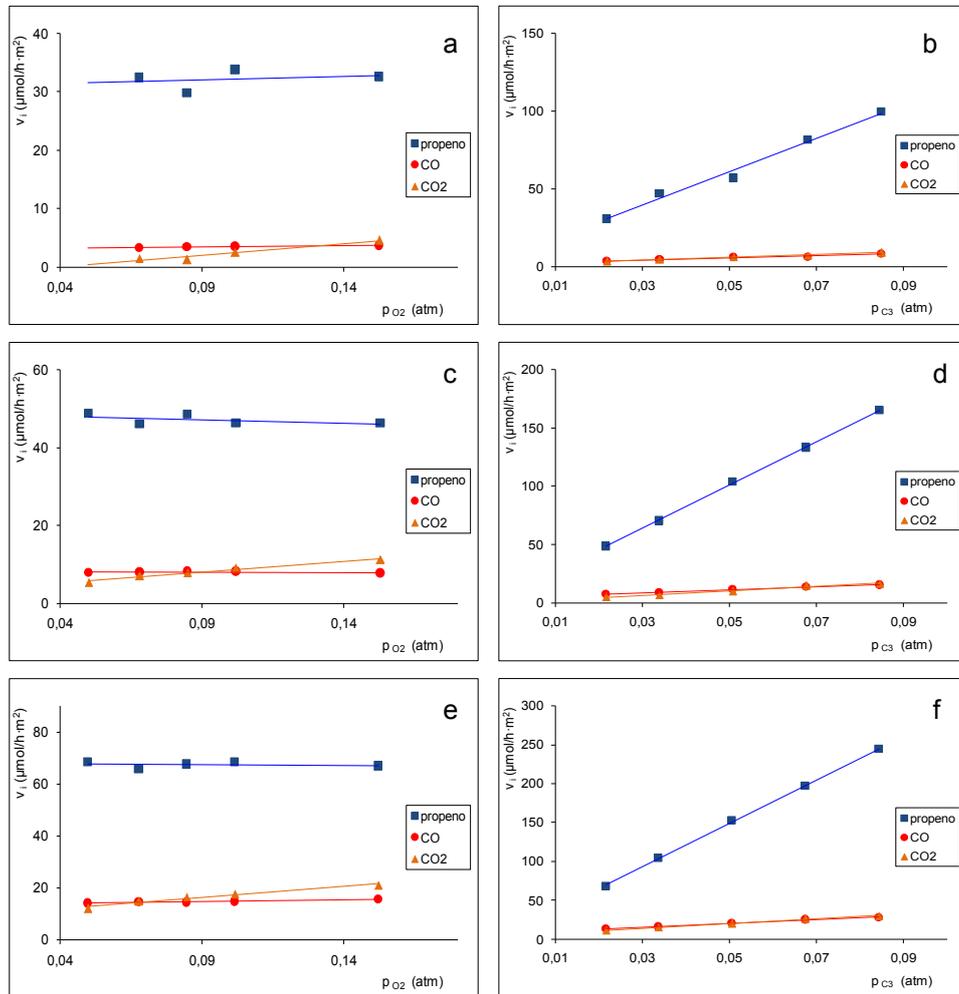
## Anexo 22

Velocidad de formación de productos frente a la presión parcial de reactivos para (Co1, 500). a) 425°C,  $p_{O_2}$ . b) 425°C,  $p_{C_3}$ . c) 450°C,  $p_{O_2}$ . d) 450°C,  $p_{C_3}$ . e) 475°C,  $p_{O_2}$ . f) 475°C,  $p_{C_3}$ .



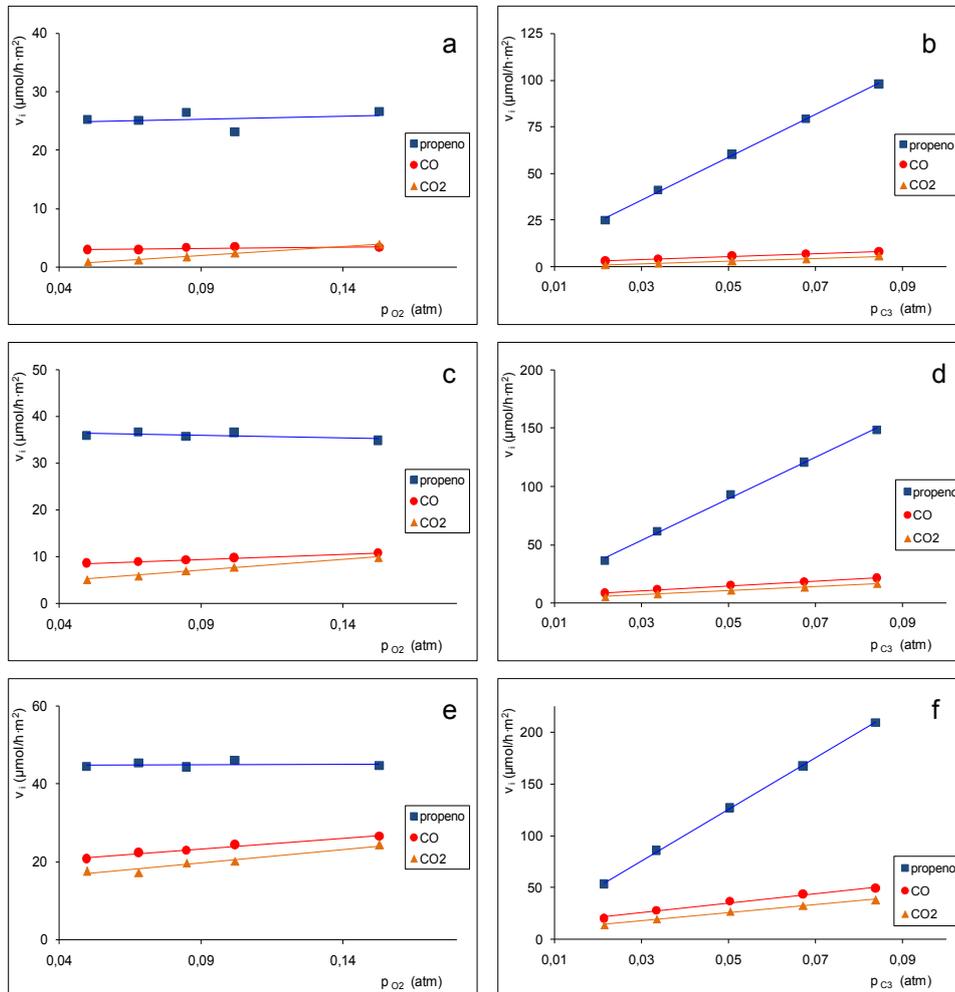
Anexo 23

Velocidad de formación de productos frente a la presión parcial de reactantes para (Ni0.25, 500). a) 425°C,  $p_{O_2}$ . b) 425°C,  $p_{C_3}$ . c) 450°C,  $p_{O_2}$ . d) 450°C,  $p_{C_3}$ . e) 475°C,  $p_{O_2}$ . f) 475°C,  $p_{C_3}$ .



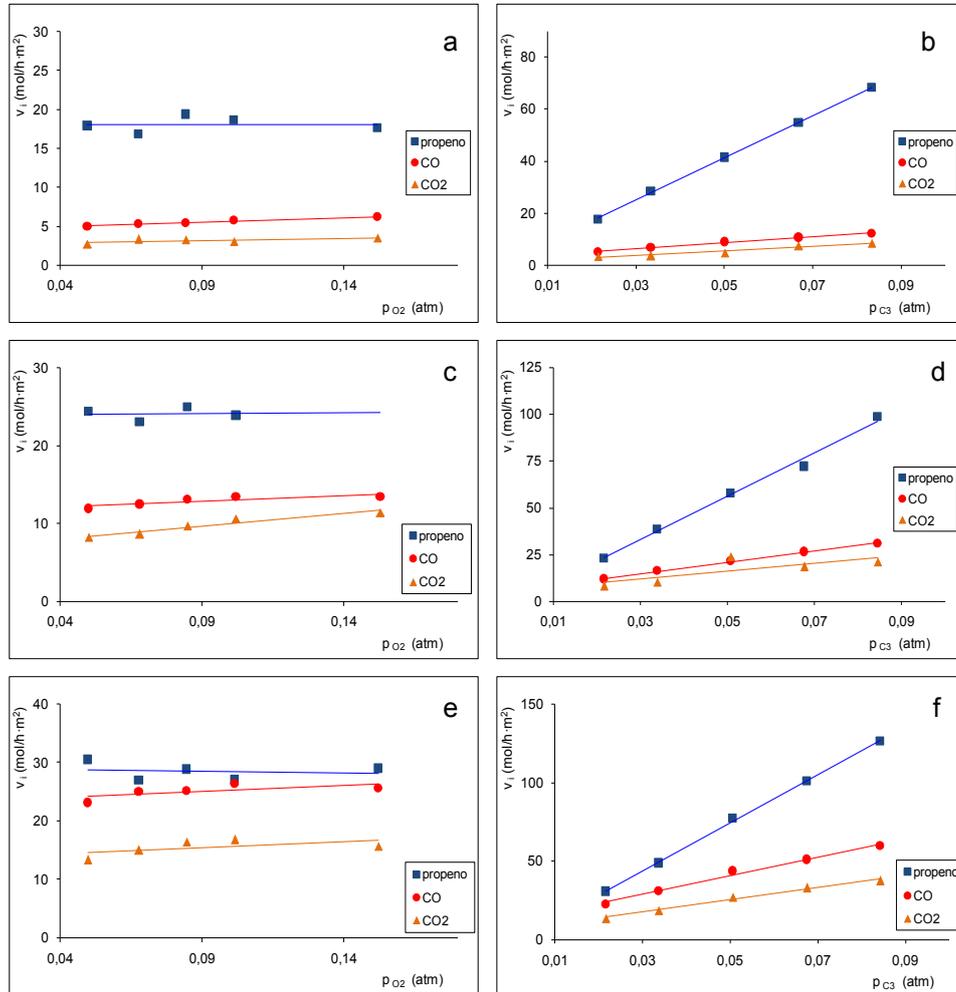
## Anexo 24

Velocidad de formación de productos frente a la presión parcial de reactantes para (Ni0.5, 500). a) 425°C,  $p_{O_2}$ . b) 425°C,  $p_{C_3}$ . c) 450°C,  $p_{O_2}$ . d) 450°C,  $p_{C_3}$ . e) 475°C,  $p_{O_2}$ . f) 475°C,  $p_{C_3}$ .



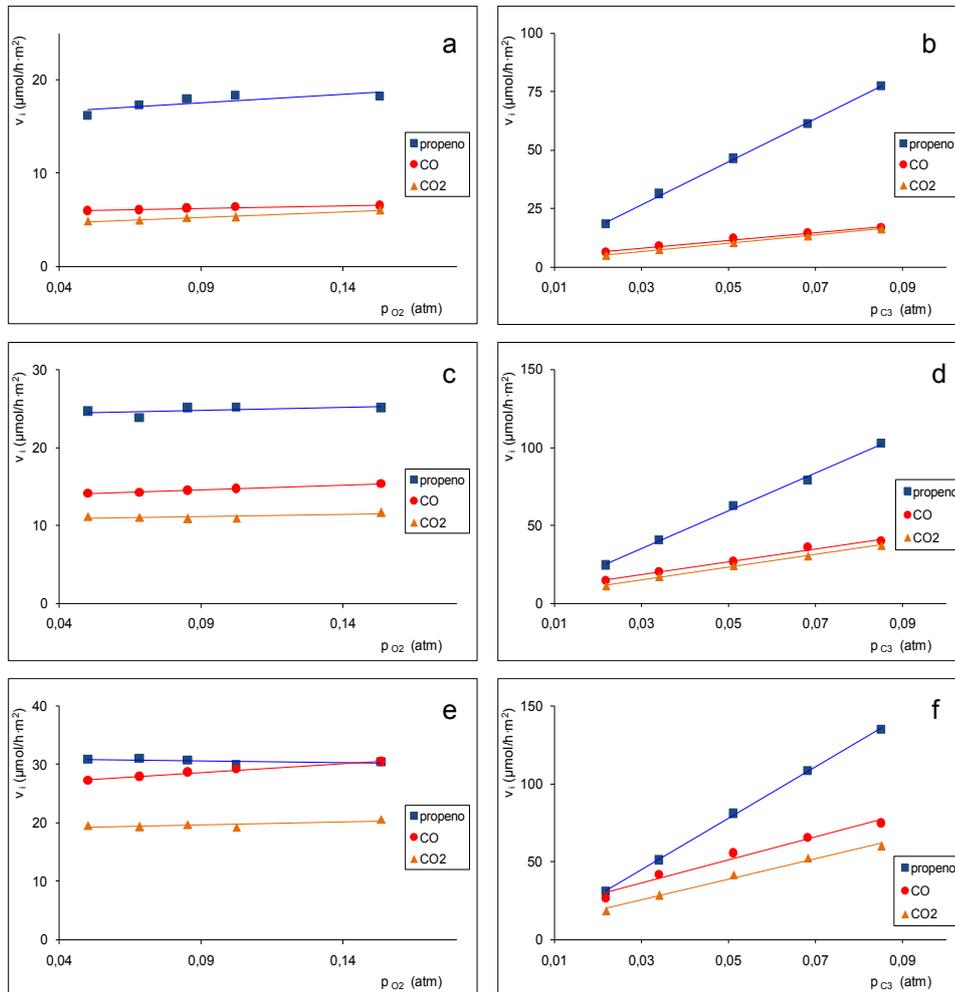
Anexo 25

Velocidad de formación de productos frente a la presión parcial de reactantes para (Ni0.75, 500). a) 425°C,  $p_{O_2}$ . b) 425°C,  $p_{C_3}$ . c) 450°C,  $p_{O_2}$ . d) 450°C,  $p_{C_3}$ . e) 475°C,  $p_{O_2}$ . f) 475°C,  $p_{C_3}$ .



## Anexo 26

Velocidad de formación de productos frente a la presión parcial de reactivos para (Ni1, 500). a) 425°C,  $p_{O_2}$ . b) 425°C,  $p_{C_3}$ . c) 450°C,  $p_{O_2}$ . d) 450°C,  $p_{C_3}$ . e) 475°C,  $p_{O_2}$ . f) 475°C,  $p_{C_3}$ .



**Anexo 27**

Ajustes lineales para la formación de propeno, influencia de la presión parcial de propano. a y b son constantes cuyas unidades varían con la ecuación cinética correspondiente.

x	T(°C)	Modelos	a	IC <sub>a</sub>	b	IC <sub>b</sub>	c.c.	Ψ	F
0	425	1p, 2p	942	6	0	0	0.994	0.12	339
		3p, 4p	0.00089	0.00009	0.003	0.002	0.997	0.09	566
		5p	0.89	0.10	6.6	0.3	0.997	0.10	483
	450	1p, 2p	1521	8	0	0	0.996	0.10	484
		3p, 4p	0.00053	0.00009	0.002	0.002	0.992	0.16	189
		5p	0.89	0.10	7.01	0.32	0.997	0.11	431
	475	1p, 2p	2290	7	0.00	0.00	0.9988	0.06	1611
		3p, 4p	0.00041	0.00002	0.0005	0.0005	0.9994	0.05	2409
		5p	0.96	0.05	7.63	0.16	0.9992	0.05	1941
0.25	425	1p, 2p	1197	12	0	0	0.986	0.19	139
		3p, 4p	0.00063	0.00011	0.003	0.003	0.993	0.15	210
		5p	0.84	0.16	6.6	0.5	0.992	0.16	188
	450	1p, 2p	1993	11	0	0	0.996	0.10	516
		3p, 4p	0.00042	0.00003	0.0013	0.0007	0.9991	0.06	1621
		5p	0.90	0.03	7.31	0.10	0.9997	0.03	5318
	475	1p, 2p	2950	12	0	0	0.998	0.07	943
		3p, 4p	0.000304	0.000004	0.00053	0.00011	0.99996	0.01	39658
		5p	0.93	0.02	7.80	0.05	0.99994	0.01	23804
0.50	425	1p, 2p	1170	3	0	0	0.9994	0.04	3349
		3p, 4p	0.00087	0.00006	-0.0004	0.0015	0.9990	0.06	1557
		5p	1.00	0.06	7.1	0.2	0.9993	0.05	2071
	450	1p, 2p	1787	5	0	0	0.9989	0.05	1889
		3p, 4p	0.00060	0.00005	-0.0008	0.0015	0.998	0.08	829
		5p	1.03	0.08	7.6	0.3	0.9985	0.07	1028
	475	1p, 2p	2506	3	0.00	0.00	0.9998	0.02	10901
		3p, 4p	0.00040	0.00001	-0.0001	0.0004	0.9997	0.03	5070
		5p	1.00	0.03	7.81	0.10	0.9998	0.03	6798

0.75	425	1p, 2p	824	1	0	0	0.9997	0.03	6282
		3p, 4p	0.00121	0.00005	-0.0001	0.0015	0.9995	0.04	2920
		5p	0.99	0.04	6.69	0.12	0.9996	0.04	4026
	450	1p, 2p	1155	4	0	0	0.9990	0.05	1434
		3p, 4p	0.00097	0.00008	-0.002	0.002	0.9988	0.07	845
		5p	1.07	0.06	7.24	0.18	0.9995	0.04	2053
	475	1p, 2p	1498	4	0	0	0.9993	0.04	2951
		3p, 4p	0.00072	0.00003	-0.0009	0.0007	0.9997	0.03	4641
		5p	1.04	0.04	7.44	0.13	0.9996	0.04	3595
1	425	1p, 2p	906	2	0	0	0.9993	0.04	2906
		3p, 4p	0.00121	0.00011	-0.002	0.003	0.9977	0.09	661
		5p	1.04	0.07	6.93	0.23	0.9987	0.07	1162
	450	1p, 2p	1192	4	0	0	0.998	0.06	1317
		3p, 4p	0.00091	0.00006	-0.0012	0.0017	0.9988	0.06	1223
		5p	1.04	0.07	7.2	0.2	0.9988	0.06	1269
	475	1p, 2p	1575	6	0	0	0.999	0.06	1358
		3p, 4p	0.00074	0.00004	-0.002	0.001	0.9994	0.05	2359
		5p	1.09	0.04	7.60	0.13	0.9996	0.04	3747

**Anexo 28**

Velocidad de formación de CO y CO<sub>2</sub> y presión parcial de propeno.

x	T (°C)	p <sub>C3=</sub> (atm)	p <sub>O2</sub> (atm)	v <sub>CO</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )	v <sub>CO2</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )
0	425	0.00042	<b>0.05</b>	1.56	0.27
		0.00042	<b>0.07</b>	1.56	0.27
		0.00041	<b>0.08</b>	1.36	0.27
		0.00043	<b>0.10</b>	1.68	0.27
		0.00041	<b>0.15</b>	1.85	0.60
		<b>0.00042</b>	0.05	2.05	0.60
		<b>0.00066</b>	0.05	2.19	1.11
		<b>0.00085</b>	0.05	2.56	1.23
		<b>0.00103</b>	0.05	3.00	1.23
		<b>0.00146</b>	0.05	3.76	1.52
	450	0.00069	<b>0.05</b>	3.28	1.64
		0.00061	<b>0.07</b>	3.28	1.64
		0.00063	<b>0.08</b>	3.89	1.36
		0.00064	<b>0.10</b>	3.55	2.37
		0.00069	<b>0.15</b>	3.84	4.11
		<b>0.00072</b>	0.05	3.18	2.03
		<b>0.00097</b>	0.05	4.07	2.39
		<b>0.00145</b>	0.05	5.47	3.18
		<b>0.00201</b>	0.05	6.32	4.27
		<b>0.00233</b>	0.05	7.73	5.15
	425	0.00096	<b>0.05</b>	5.90	4.91
		0.00099	<b>0.07</b>	6.00	4.91
		0.00093	<b>0.08</b>	6.00	5.21
		0.00093	<b>0.10</b>	6.23	5.61
		0.00083	<b>0.15</b>	6.44	6.57
		<b>0.00103</b>	0.05	7.11	6.01
		<b>0.00143</b>	0.05	7.50	6.95
		<b>0.00212</b>	0.05	9.61	8.48
		<b>0.00303</b>	0.05	11.5	8.48
		<b>0.00360</b>	0.05	12.9	9.39

x	T (°C)	p <sub>C3=</sub> (atm)	p <sub>O2</sub> (atm)	v <sub>CO</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )	v <sub>CO2</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )
0.25	425	0.00049	<b>0.05</b>	3.29	1.53
		0.00052	<b>0.07</b>	3.29	1.53
		0.00048	<b>0.08</b>	3.47	1.29
		0.00054	<b>0.10</b>	3.55	2.50
		0.00052	<b>0.15</b>	3.70	4.58
		<b>0.00049</b>	0.05	3.75	3.68
		<b>0.00075</b>	0.05	4.94	4.79
		<b>0.00091</b>	0.05	4.94	4.79
		<b>0.00132</b>	0.05	6.62	7.50
		<b>0.00159</b>	0.05	8.41	9.35
	450	0.00078	<b>0.05</b>	7.86	5.45
		0.00074	<b>0.07</b>	8.03	7.13
		0.00078	<b>0.08</b>	8.22	7.93
		0.00074	<b>0.10</b>	8.22	8.92
		0.00074	<b>0.15</b>	7.76	11.2
		<b>0.00078</b>	0.05	7.86	5.45
		<b>0.00113</b>	0.05	9.48	7.42
		<b>0.00166</b>	0.05	12.0	10.4
		<b>0.00213</b>	0.05	14.3	15.1
		<b>0.00263</b>	0.05	15.8	16.9
	425	0.00109	<b>0.05</b>	14.1	12.0
		0.00105	<b>0.07</b>	14.5	14.9
		0.00108	<b>0.08</b>	14.4	16.0
		0.00110	<b>0.10</b>	14.7	17.6
		0.00107	<b>0.15</b>	15.5	21.1
		<b>0.00109</b>	0.05	14.1	12.0
		<b>0.00166</b>	0.05	16.7	15.8
		<b>0.00244</b>	0.05	21.4	20.8
		<b>0.00315</b>	0.05	25.7	26.8
		<b>0.00390</b>	0.05	28.5	30.7

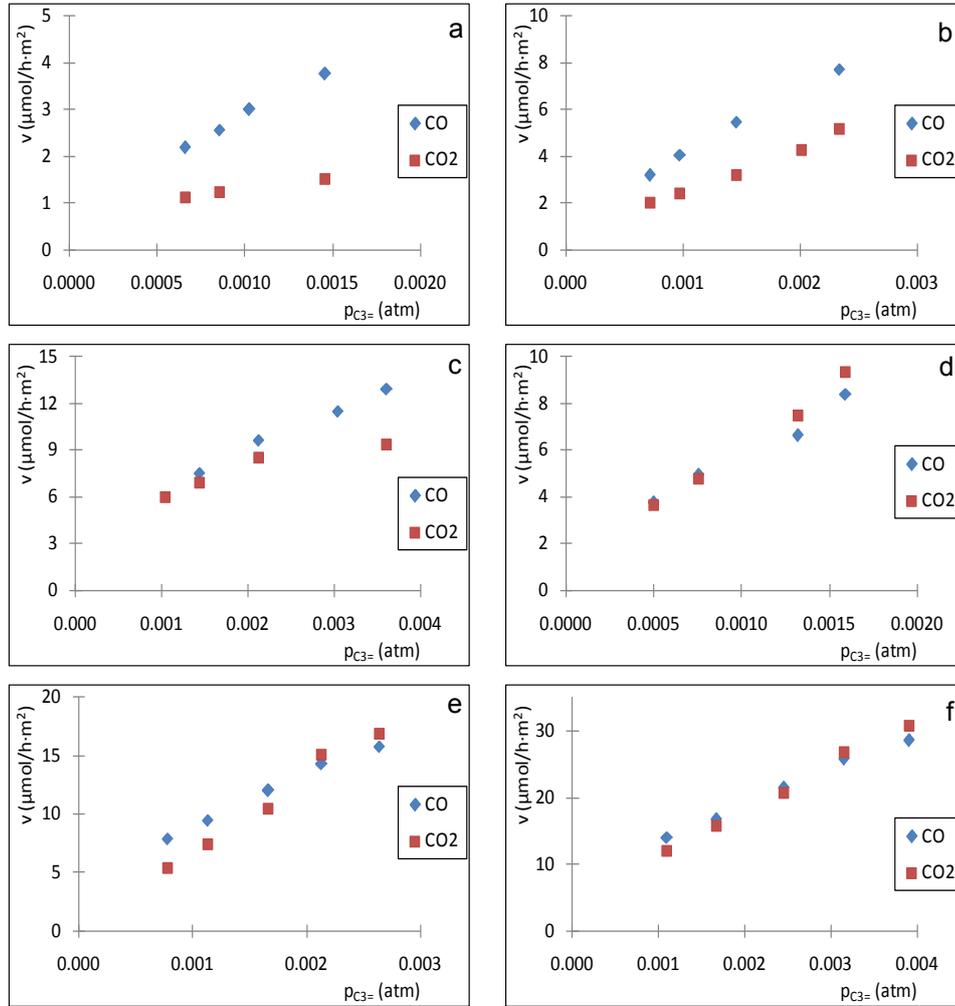
x	T (°C)	p <sub>C3=</sub> (atm)	p <sub>O2</sub> (atm)	v <sub>CO</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )	v <sub>CO2</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )
0.5	425	0.00064	<b>0.05</b>	3.02	0.96
		0.00063	<b>0.07</b>	3.00	1.25
		0.00067	<b>0.08</b>	3.37	1.80
		0.00058	<b>0.10</b>	3.51	2.47
		0.00067	<b>0.15</b>	3.38	3.96
		<b>0.00063</b>	0.05	3.21	1.25
		<b>0.00104</b>	0.05	4.27	2.18
		<b>0.00152</b>	0.05	5.94	3.19
		<b>0.00201</b>	0.05	7.08	4.46
		<b>0.00247</b>	0.05	8.12	5.97
	450	0.00091	<b>0.05</b>	8.63	5.18
		0.00092	<b>0.07</b>	8.94	5.90
		0.00090	<b>0.08</b>	9.28	7.03
		0.00092	<b>0.10</b>	9.79	7.77
		0.00088	<b>0.15</b>	10.8	9.86
		<b>0.00092</b>	0.05	8.65	5.67
		<b>0.00155</b>	0.05	12.1	8.05
		<b>0.00235</b>	0.05	15.7	11.4
		<b>0.00305</b>	0.05	18.6	13.8
		<b>0.00375</b>	0.05	21.6	16.8
	425	0.00112	<b>0.05</b>	20.8	17.6
		0.00114	<b>0.07</b>	22.4	17.3
		0.00112	<b>0.08</b>	23.0	19.8
		0.00116	<b>0.10</b>	24.4	20.6
		0.00113	<b>0.15</b>	26.6	24.4
		<b>0.00135</b>	0.05	20.2	14.1
		<b>0.00216</b>	0.05	28.1	19.7
		<b>0.00321</b>	0.05	36.9	27.3
		<b>0.00423</b>	0.05	43.8	33.0
		<b>0.00528</b>	0.05	49.4	38.0

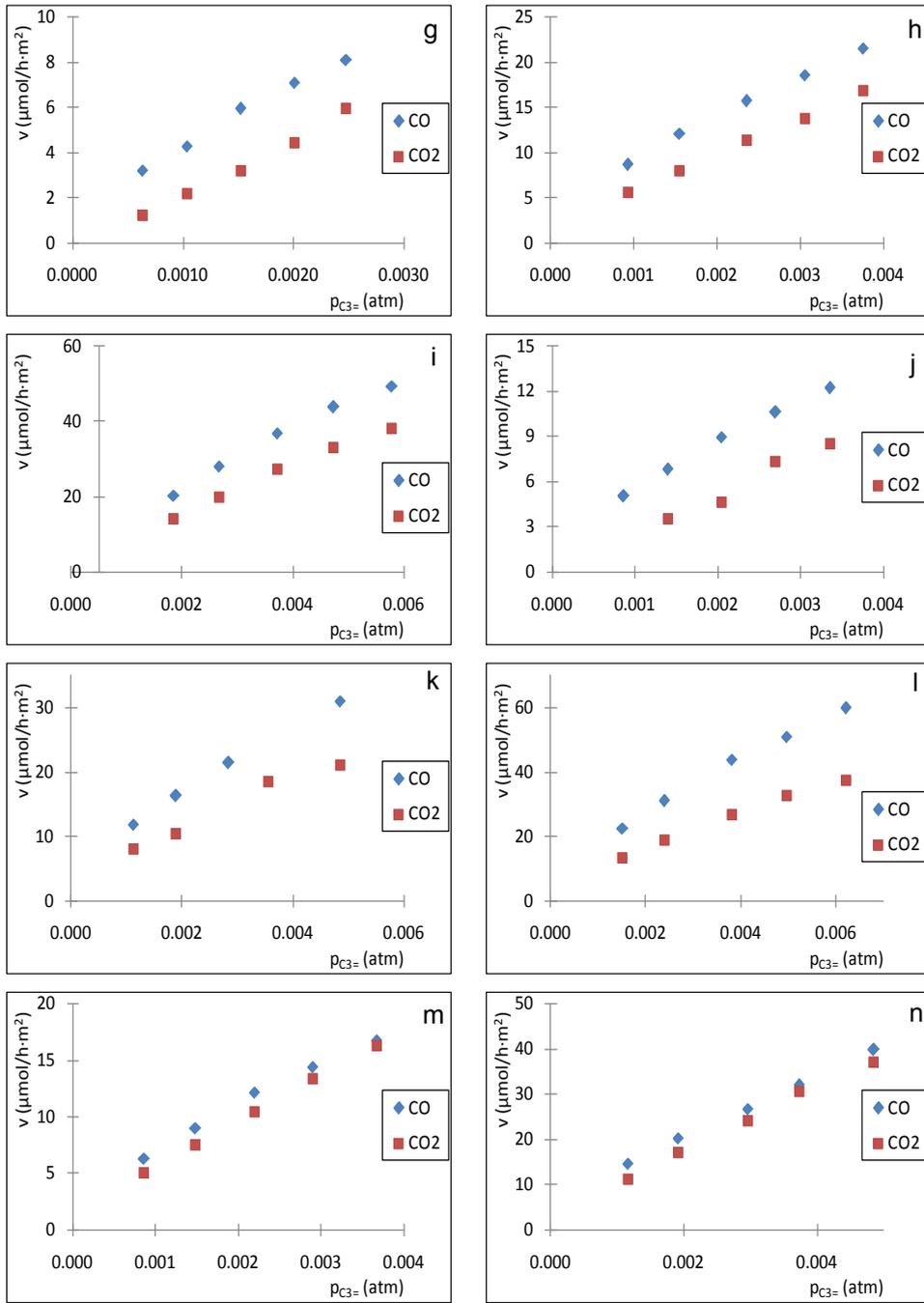
x	T (°C)	p <sub>C3=</sub> (atm)	p <sub>O2</sub> (atm)	v <sub>CO</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )	v <sub>CO2</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )
0.75	425	0.00088	<b>0.05</b>	4.95	2.69
		0.00083	<b>0.07</b>	5.30	3.31
		0.00095	<b>0.08</b>	5.45	3.29
		0.00091	<b>0.10</b>	5.76	3.07
		0.00087	<b>0.15</b>	6.17	3.48
		<b>0.00086</b>	0.05	5.02	3.36
		<b>0.00139</b>	0.05	6.81	3.53
		<b>0.00204</b>	0.05	8.96	4.65
		<b>0.00270</b>	0.05	10.6	7.30
		<b>0.00335</b>	0.05	12.2	8.50
	450	0.00120	<b>0.05</b>	11.9	8.21
		0.00113	<b>0.07</b>	12.5	8.64
		0.00123	<b>0.08</b>	13.1	9.70
		0.00117	<b>0.10</b>	13.4	10.6
		0.00095	<b>0.15</b>	13.4	11.4
		<b>0.00112</b>	0.05	11.8	8.09
		<b>0.00189</b>	0.05	16.3	10.4
		<b>0.00284</b>	0.05	21.4	10.4
		<b>0.00354</b>	0.05	26.5	18.5
		<b>0.00485</b>	0.05	30.9	21.0
	425	0.00150	<b>0.05</b>	23.1	13.4
		0.00133	<b>0.07</b>	25.0	15.0
		0.00142	<b>0.08</b>	25.1	16.4
		0.00133	<b>0.10</b>	26.3	16.8
		0.00142	<b>0.15</b>	25.6	16.8
		<b>0.00151</b>	0.05	22.6	13.5
		<b>0.00239</b>	0.05	31.0	18.7
		<b>0.00379</b>	0.05	43.7	26.9
		<b>0.00495</b>	0.05	51.0	32.9
		<b>0.00621</b>	0.05	59.7	37.5

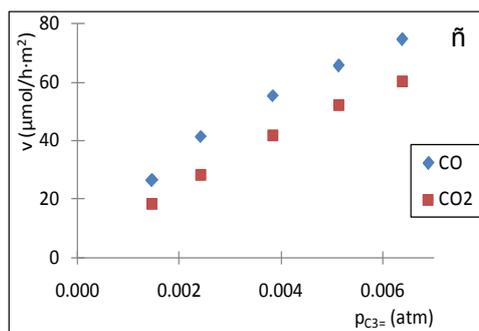
x	T (°C)	p <sub>C3=</sub> (atm)	p <sub>O2</sub> (atm)	v <sub>CO</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )	v <sub>CO2</sub> (μmol/h·m <sup>2</sup> )
1	425	0.00077	<b>0.05</b>	5.97	4.88
		0.00082	<b>0.07</b>	6.08	4.98
		0.00085	<b>0.08</b>	6.24	5.24
		0.00087	<b>0.10</b>	6.37	5.31
		0.00086	<b>0.15</b>	6.52	6.07
		<b>0.00086</b>	0.05	6.28	5.02
		<b>0.00148</b>	0.05	9.02	7.50
		<b>0.00219</b>	0.05	12.2	10.5
		<b>0.00289</b>	0.05	14.4	13.3
		<b>0.00366</b>	0.05	16.8	16.3
	450	0.00117	<b>0.05</b>	14.1	11.2
		0.00113	<b>0.07</b>	14.2	11.0
		0.00119	<b>0.08</b>	14.5	10.9
		0.00119	<b>0.10</b>	14.7	11.0
		0.00119	<b>0.15</b>	15.4	11.7
		<b>0.00115</b>	0.05	14.7	11.2
		<b>0.00191</b>	0.05	20.3	17.0
		<b>0.00295</b>	0.05	26.7	24.1
		<b>0.00373</b>	0.05	26.7	30.5
		<b>0.00485</b>	0.05	39.9	37.0
	425	0.00146	<b>0.05</b>	27.3	19.6
		0.00147	<b>0.07</b>	27.9	19.4
		0.00145	<b>0.08</b>	28.7	19.7
		0.00142	<b>0.10</b>	29.2	19.3
		0.00144	<b>0.15</b>	30.5	20.6
		<b>0.00146</b>	0.05	26.4	18.5
		<b>0.00240</b>	0.05	41.6	28.4
		<b>0.00382</b>	0.05	55.5	41.7
		<b>0.00512</b>	0.05	65.5	52.3
		<b>0.00637</b>	0.05	74.6	60.1

## Anexo 29

Representación de la velocidad de obtención de CO y CO<sub>2</sub> frente a la presión parcial de propeno. a-c)  $x = 0$ , 425 – 475 °C; d – f)  $x = 0.25$ , 425 – 475 °C; g – i)  $x = 0.25$ , 425 – 475 °C; j – l)  $x = 0.75$ , 425 – 475 °C; m – ñ)  $x = 1$ , 425 – 475 °C.







**Anexo 30**

Formación de CO, influencia de  $p_0$ .  $a_0$  y  $b_0$  son constantes cuyas unidades varían según la ecuación cinética correspondiente.

x	$T_r$ (°C)	Modelos	$a_0$	$IC_{a0}$	$b_0$	$IC_{b0}$	c.c.	$\Psi$	F
0	425	1	-1.18	0.17	0.72	0.02	0.998	0.10	276
		2	-0.77	0.01	0.843	0.002	0.999994	0.01	83337
		3, 9	14.57	1.40	0	0	3.31060	4.24	2
		4	5.2	0.5	0	0	0.8868	1.64	1
		5	0.92	0.20	0.15	0.02	0.996	0.16	124
		6	0.39	0.09	0.31	0.03	0.995	0.17	103
		7, 10, 12	0.012	0.005	0.47	0.05	0.986	0.29	34
		8, 11, 13	0.000	0.003	0.61	0.16	0.4	1.61	0
		14	0.21	0.04	1.00	0.09	0.997	0.14	160
	450	1	-0.52	0.19	0.34	0.02	0.988	0.27	41
		2	-0.34	0.08	0.39	0.03	0.995	0.17	105
		3, 9	31	3	0	0	4	5	2
		4	10.8	1.2	0	0	1	2	1
		5	0.65	0.10	0.101	0.011	0.998	0.11	244
		6	-0.043	0.011	0.31	0.04	0.994	0.19	83
		7, 10, 12	0.0054	0.0010	0.226	0.011	0.997	0.13	174
		8, 11, 13	-0.0002	0.0011	0.29	0.07	0.5	1.54	0
		14	0.19	0.01	1.71	0.02	0.99986	0.03	3695
	475	1	-0.14	0.05	0.177	0.005	0.97	0.31	51
		2	-0.09	0.03	0.190	0.009	0.97	0.32	45
		3, 9	59	6	0	0	10	11	4
		4	20	3	0	0	5	5	4
		5	0.59	0.09	0.066	0.009	0.994	0.15	232
		6	0.31	0.04	0.129	0.013	0.995	0.13	291
		7, 10, 12	0.0010	0.0006	0.151	0.009	0.91	0.54	14
		8, 11, 13	0.00001	0.00010	0.162	0.013	0.2	1.26	0
		14	0.08	0.03	2.01	0.09	0.96	0.38	31

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>o</sub>	IC <sub>a<sub>o</sub></sub>	b <sub>o</sub>	IC <sub>b<sub>o</sub></sub>	c.c.	Ψ	F
0.25	425	1	-0.36	0.24	0.322	0.025	0.94	0.49	15
		2	-0.24	0.13	0.36	0.04	0.96	0.41	21
		3, 9	32	3	0	0	6	7	3
		4	10.9	1.3	0	0	2	3	3
		5	0.70	0.05	0.097	0.005	0.9993	0.05	1484
		6	0.34	0.03	0.19	0.01	0.9989	0.07	921
		7, 10, 12	0.0040	0.0009	0.24	0.01	0.993	0.17	136
		8, 11, 13	-0.0001	0.0004	0.29	0.04	0.3	1.36	0
	14	0.14	0.06	1.57	0.13	0.98	0.31	40	
	450	1	0.02	0.12	0.123	0.011	0.3	1.24	0
		2	0.01	0.07	0.122	0.022	0.2	1.26	0
		3, 9	76	9	0	0	16	18	4
		4	26	5	0	0	8	9	4
		5	0.58	0.03	0.052	0.003	0.9995	0.04	2888
		6	0.33	0.04	0.093	0.012	0.997	0.10	496
		7, 10, 12	0.0000	0.0009	0.124	0.012	0.06	1.29	0
		8, 11, 13	0.000	0.007	0.125	0.023	0.02	1.29	0
	14	-0.01	0.09	2.07	0.23	0.11	1.28	0	
	475	1	-0.06	0.02	0.074	0.002	0.97	0.29	56
		2	-0.04	0.01	0.079	0.004	0.97	0.33	43
		3, 9	141	15	0	0	10	11	4
		4	48	7	0	0	5	5	4
		5	0.38	0.07	0.042	0.007	0.993	0.15	211
		6	0.20	0.03	0.083	0.010	0.994	0.14	253
		7, 10, 12	0.0004	0.0003	0.063	0.004	0.90	0.56	13
		8, 11, 13	0.00000	0.00004	0.068	0.005	0.1	1.28	0
	14	0.08	0.04	2.88	0.10	0.950	0.40	28	

<b>x</b>	<b>T<sub>r</sub>(°C)</b>	<b>Modelos</b>	<b>a<sub>o</sub></b>	<b>IC<sub>a<sub>o</sub></sub></b>	<b>b<sub>o</sub></b>	<b>IC<sub>b<sub>o</sub></sub></b>	<b>c.c.</b>	<b>Ψ</b>	<b>F</b>
<b>0.5</b>	<b>425</b>	<b>1</b>	-0.40	0.60	0.345	0.059	0.70	0.92	3
		<b>2</b>	-0.26	0.35	0.39	0.11	0.74	0.86	4
		<b>3, 9</b>	32	3	0	0	5	6	4
		<b>4</b>	11	2	0	0	2	3	3
		<b>5</b>	0.79	0.11	0.092	0.011	0.995	0.12	319
		<b>6</b>	0.38	0.15	0.19	0.04	0.968	0.32	45
		<b>7, 10, 12</b>	0.0035	0.0037	0.26	0.05	0.82	0.75	6
		<b>8, 11, 13</b>	0.0000	0.0004	0.30	0.05	0.15	1.28	0
		<b>14</b>	0.13	0.16	1.50	0.40	0.78	0.82	5
	<b>450</b>	<b>1</b>	-0.23	0.03	0.127	0.003	1.00	0.11	390
		<b>2</b>	-0.14	0.02	0.149	0.005	1.00	0.11	443
		<b>3, 9</b>	93	8	0	0	3	4	4
		<b>4</b>	31	3	0	0	1	1	2
		<b>5</b>	0.40	0.09	0.059	0.009	0.989	0.19	130
		<b>6</b>	0.17	0.05	0.126	0.015	0.98	0.24	81
		<b>7, 10, 12</b>	0.0017	0.0009	0.085	0.012	0.95	0.42	26
		<b>8, 11, 13</b>	0.0000	0.0002	0.10	0.02	0.2	1.27	0
		<b>14</b>	0.21	0.06	2.76	0.14	0.984	0.23	90
	<b>475</b>	<b>1</b>	-0.10	0.03	0.052	0.003	0.98	0.27	67
		<b>2</b>	-0.061	0.012	0.061	0.004	0.99	0.17	162
		<b>3, 9</b>	230	21	0	0	3	4	4
		<b>4</b>	77	8	0	0	1	1	2
		<b>5</b>	0.26	0.05	0.038	0.004	0.993	0.15	206
		<b>6</b>	0.10	0.02	0.081	0.005	0.99	0.15	225
		<b>7, 10, 12</b>	0.0007	0.0002	0.034	0.003	0.981	0.25	76
		<b>8, 11, 13</b>	0.00000	0.00007	0.043	0.009	0.04	1.29	0
		<b>14</b>	0.22	0.03	3.69	0.08	0.995	0.12	328

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>o</sub>	IC <sub>a<sub>o</sub></sub>	b <sub>o</sub>	IC <sub>b<sub>o</sub></sub>	c.c.	Ψ	F
0.75	425	1	-0.38	0.13	0.216	0.013	0.97	0.32	47
		2	-0.24	0.05	0.25	0.02	0.986	0.22	104
		3, 9	54	5	0	0	4	4	4
		4	18	2	0	0	1	2	2
		5	0.55	0.08	0.076	0.008	0.995	0.13	277
		6	0.23	0.02	0.161	0.007	0.997	0.10	501
		7, 10, 12	0.0029	0.0006	0.145	0.008	0.988	0.20	120
		8, 11, 13	0.00000	0.00027	0.18	0.03	0.016	1.29	0
		14	0.20	0.02	2.19	0.06	0.996	0.11	389
	450	1	-0.09	0.08	0.086	0.008	0.8	0.70	7
		2	-0.06	0.04	0.095	0.013	0.88	0.61	11
		3, 9	124	13	0	0	7	8	4
		4	42	6	0	0	3	4	4
		5	0.40	0.03	0.046	0.003	0.9987	0.06	1190
		6	0.20	0.02	0.092	0.006	0.997	0.10	498
		7, 10, 12	0.0008	0.0003	0.068	0.004	0.97	0.32	45
		8, 11, 13	-0.00001	0.00007	0.078	0.009	0.12	1.28	0
		14	0.12	0.07	2.84	0.17	0.92	0.50	17
	475	1	-0.09	0.05	0.047	0.004	0.95	0.45	18
		2	-0.05	0.03	0.054	0.007	0.96	0.41	22
		3, 9	311	16	0	0	4	5	3
		4	90	7	0	0	2	2	2
		5	0.31	0.04	0.031	0.003	0.997	0.10	383
		6	0.13	0.03	0.069	0.008	0.991	0.19	114
		7, 10, 12	0.0005	0.0002	0.033	0.003	0.97	0.33	34
		8, 11, 13	-0.00001	0.00003	0.041	0.004	0.40	1.19	1
		14	0.17	0.08	3.7	0.2	0.97	0.37	27

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>o</sub>	IC <sub>a<sub>o</sub></sub>	b <sub>o</sub>	IC <sub>b<sub>o</sub></sub>	c.c.	Ψ	F
1	425	1	-0.14	0.06	0.173	0.005	0.96	0.36	35
		2	-0.09	0.03	0.187	0.008	0.98	0.27	67
		3, 9	60	6	0	0	10	12	4
		4	20	3	0	0	5	5	4
		5	0.59	0.07	0.065	0.007	0.996	0.12	371
		6	0.30	0.02	0.127	0.006	0.9988	0.06	1212
		7, 10, 12	0.0011	0.0003	0.147	0.004	0.98	0.25	75
		8, 11, 13	0.00001	0.00010	0.160	0.013	0.11	1.28	0
		14	0.08	0.02	2.04	0.04	0.989	0.19	135
	450	1	-0.060	0.006	0.0741	0.0006	0.997	0.10	538
		2	-0.037	0.006	0.080	0.002	0.993	0.15	218
		3, 9	141	15	0	0	10	12	4
		4	48	7	0	0	5	6	4
		5	0.38	0.06	0.043	0.006	0.994	0.14	236
		6	0.20	0.02	0.083	0.008	0.996	0.12	351
		7, 10, 12	0.0004	0.0002	0.063	0.003	0.93	0.48	19
		8, 11, 13	-0.0003	0.0005	0.29	0.04	0.7	1.04	2
		14	0.08	0.02	2.88	0.06	0.98	0.27	67
	475	1	-0.037	0.008	0.0382	0.0008	0.988	0.20	123
		2	-0.023	0.002	0.0417	0.0007	0.997	0.10	508
		3, 9	278	29	0	0	8	9	4
		4	94	13	0	0	4	4	4
		5	0.27	0.04	0.031	0.004	0.995	0.13	283
		6	0.134	0.013	0.061	0.004	0.998	0.09	624
		7, 10, 12	0.00028	0.00009	0.0313	0.0012	0.97	0.29	55
		8, 11, 13	0.00001	0.00010	0.162	0.013	0.2	1.26	0
		14	0.100	0.010	3.60	0.03	0.997	0.10	533

## Anexo 31

Formación de CO, influencia de la presión parcial de propeno.  $a_{C_3}$  y  $b_{C_3}$  son constantes cuyas unidades varían según la ecuación cinética correspondiente.

x	T <sub>reacc.</sub> (°C)	Modelos	a	IC <sub>a</sub>	b	IC <sub>b</sub>	c.c.	Ψ	F
0	425	1, 2, 10, 11	2808	1	0	0	0.90	0.51	13
		3, 4	-234.4	93.1	0.60	0.10	0.9774	0.30	43
		5, 6	2.8	0.9	0.02	0.00	0.99	0.24	66
		7, 8, 9, 12, 13	0.00023	0.00004	0.11	0.04	1.00	0.12	285
		14	0.69	0.08	5.8	0.5	1.00	0.09	520
	450	1, 2, 10, 11	3579	2	0	0	0.949	0.36	27
		3, 4	-107.2	63.8	0.36	0.10	0.95	0.44	19
		5, 6	1.45	0.26	0.0140	0.0004	1.00	0.14	203
		7, 8, 9, 12, 13	0.00019	0.00001	0.05	0.01	1.000	0.03	3999
		14	0.75	0.03	6.6	0.2	1.000	0.03	4569
	475	1, 2, 10, 11	3913	4	0	0	0.763	0.75	4
		3, 4	-24.8	10.4	0.164	0.028	0.98	0.31	39
		5, 6	1.4	0.3	0.012	0.001	0.99	0.16	157
		7, 8, 9, 12, 13	0.00013	0.00001	0.04	0.01	1.00	0.07	752
		14	0.58	0.06	5.8	0.4	1.00	0.08	600

x	T <sub>reacc.</sub> (°C)	Modelos	a	IC <sub>a</sub>	b	IC <sub>b</sub>	c.c.	Ψ	F
0.25	425	1, 2, 10, 11	5447	2	0	0	0.91	0.49	14
		3, 4	-125.2	59.7	0.31	0.07	0.98	0.29	44
		5, 6	2	2	0.0	0.0	0.94	0.48	15
		7, 8, 9, 12, 13	0.00010	0.00003	0.065	0.037	0.992	0.18	126
		14	0.65	0.20	6.3	1.4	0.990	0.19	104
	450	1, 2, 10, 11	5447	2	0	0	0.91	0.49	14
		3, 4	-34.3	15.6	0.15	0.03	0.97	0.31	49
		5, 6	1.52	0.49	0.009	0.001	0.985	0.22	97
		7, 8, 9, 12, 13	0.00010	0.00003	0.038	0.012	0.994	0.15	235
		14	0.59	0.06	6.24	0.39	0.9984	0.07	948
	475	1, 2, 10, 11	5447	2	0	0	0.91	0.49	14
		3, 4	-13.0	5.4	0.082	0.014	0.98	0.28	60
		5, 6	0.95	0.43	0.008	0.001	0.972	0.31	50
		7, 8, 9, 12, 13	0.00010	0.00003	0.023	0.010	0.9844	0.23	94
		14	0.58	0.11	6.54	0.65	0.9951	0.13	301
0.5	425	1, 2, 10, 11	3573	2	0	0	0.93	0.40	28
		3, 4	-100.0	56.8	0.35	0.09	0.96	0.38	31
		5, 6	1.74	0.79	0.013	0.001	0.971	0.31	50
		7, 8, 9, 12, 13	0.00016	0.00003	0.064	0.032	0.993	0.15	218
		14	0.69	0.08	6.3	0.6	0.998	0.09	687
	450	1, 2, 10, 11	6258	6	0	0	0.903	0.48	18
		3, 4	-23.2	13.9	0.13	0.04	0.95	0.40	28
		5, 6	1.01	0.35	0.010	0.001	0.983	0.24	84
		7, 8, 9, 12, 13	0.00008	0.00001	0.027	0.007	0.998	0.09	605
		14	0.64	0.02	6.66	0.15	0.9998	0.03	7520
	475	1, 2, 10, 11	10427	14	0	0	0.892	0.51	16
		3, 4	-7.1	4.8	0.054	0.017	0.94	0.45	22
		5, 6	0.54	0.08	0.008	0.000	0.997	0.11	447
		7, 8, 9, 12, 13	0.000053	0.000003	0.010	0.001	0.9995	0.04	2908
		14	0.66	0.05	7.38	0.30	0.9991	0.05	1681

x	T <sub>reacc.</sub> (°C)	Modelos	a	IC <sub>a</sub>	b	IC <sub>b</sub>	c.c.	Ψ	F
0.75	425	1, 2, 10, 11	4008	3	0	0	0.902	0.48	18
		3, 4	-45.1	27.5	0.22	0.06	0.95	0.41	27
		5, 6	1.36	0.38	0.012	0.001	0.988	0.20	127
		7, 8, 9, 12, 13	0.00014	0.00002	0.044	0.012	0.9976	0.09	634
		14	0.66	0.03	6.25	0.19	0.9997	0.03	4740
	450	1, 2, 10, 11	7122	8	0	0	0.9150	0.45	21
		3, 4	-13.7	9.1	0.09	0.03	0.94	0.44	23
		5, 6	0.69	0.31	0.009	0.001	0.971	0.31	50
		7, 8, 9, 12, 13	0.00008	0.00001	0.018	0.008	0.9944	0.14	266
		14	0.676	0.088	7.05	0.53	0.99747	0.09	592
	475	1, 2, 10, 11	10490	15	0	0	0.927	0.42	24
		3, 4	-5.6	3.6	0.048	0.015	0.94	0.43	24
		5, 6	0.43	0.11	0.0077	0.0004	0.991	0.18	157
		7, 8, 9, 12, 13	0.00005	0.00001	0.008	0.002	0.9986	0.07	1080
		14	0.69	0.04	7.59	0.22	1.000	0.04	3363
1	425	1, 2, 10, 11	5033	4	0	0	0.924	0.43	23
		3, 4	-33.9	23.3	0.17	0.06	0.94	0.45	21
		5, 6	1.05	0.29	0.0110	0.0007	0.989	0.19	137
		7, 8, 9, 12, 13	0.00011	0.00001	0.031	0.008	0.99816	0.08	811
		14	0.69	0.04	6.68	0.25	0.999	0.04	2947
	450	1, 2, 10, 11	8805	10	0	0	0.941	0.39	23
		3, 4	-10.9	6.9	0.07	0.02	0.95	0.43	20
		5, 6	0.56	0.42	0.009	0.001	0.95	0.44	18
		7, 8, 9, 12, 13	0.00006	0.00002	0.014	0.009	0.994	0.16	156
		14	0.69	0.10	7.3	0.6	0.998	0.09	516
	475	1, 2, 10, 11	12878	23	0	0	0.809	0.68	6
		3, 4	-2.6	1.3	0.029	0.006	0.97	0.34	33
		5, 6	0.41	0.08	0.0067	0.0004	1.00	0.13	234
		7, 8, 9, 12, 13	0.000041	0.000003	0.007	0.001	0.999	0.05	1543
		14	0.60	0.02	7.3	0.1	1.000	0.03	5189

**Anexo 32**

Formación de CO<sub>2</sub>, influencia de p<sub>o</sub>. a<sub>o</sub> y b<sub>o</sub> son constantes cuyas unidades varían según la ecuación cinética correspondiente.

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>o</sub>	IC <sub>aO</sub>	b <sub>o</sub>	IC <sub>bO</sub>	c.c.	Ψ	F
0	425	1	-26	18	6	2	0.92	0.55	11
		2	-17	14	8	4	0.90	0.62	8
		3, 9	3.5	0.2	0	0	0.91	0.48	15
		4	1.2	0.3	0	0	0.7	0.78	4
		5	0	2	0.6	0.3	0.15	1.40	0
		6	-2	3	1.5	0.9	0.7	1.02	2
		7, 10, 12	0.2	0.3	1	3	0.8	0.84	4
		8, 11, 13	0.01	0.03	3	3	0.3	1.34	0
		14	1.02	0.97	1	2	0.87	0.69	6
	450	1	-4	1	0.88	0.15	0.992	0.22	58
		2	-2.8	0.5	1.33	0.16	0.997	0.13	185
		3, 9	26	1	0	0	0.983	0.22	58
		4	8.7	2.0	0	0	0.8	0.70	4
		5	-0.1	0.3	0.22	0.03	0.79	1.05	2
		6	-0.70	0.19	0.58	0.06	0.994	0.19	80
		7, 10, 12	0.044	0.011	-0.04	0.11	0.995	0.17	100
		8, 11, 13	0.001	0.006	0.4	0.5	0.4	1.32	0
		14	1.1	0.3	3.5	0.7	0.994	0.20	77
	475	1	-0.60	0.10	0.243	0.011	0.995	0.14	201
		2	-0.40	0.03	0.307	0.011	0.9987	0.07	746
		3, 9	52	3	0.0	0.0	1	1.96	2
		4	17.6	0.7	0.0	0.0	0.93	0.42	20
		5	0.40	0.08	0.093	0.009	0.993	0.17	139
		6	0.10	0.04	0.207	0.014	0.97	0.36	29
		7, 10, 12	0.006	0.002	0.11	0.02	0.987	0.23	74
		8, 11, 13	0.0000	0.0007	0.18	0.06	0.008	1.41	0
		14	0.37	0.05	2.56	0.11	0.997	0.11	316

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>o</sub>	IC <sub>a<sub>o</sub></sub>	b <sub>o</sub>	IC <sub>b<sub>o</sub></sub>	c.c.	Ψ	F
0.25	425	1	-5.0	2.9	0.96	0.33	0.98	0.36	23
		2	-3.3	1.4	1.49	0.46	0.99	0.26	43
		3, 9	28	1	0	0	0.96	0.33	26
		4	9	3	0	0	0.8	0.77	3
		5	-0.33	0.10	0.234	0.011	1.0	0.18	91
		6	-0.92	0.02	0.65	0.01	1.00	0.01	14758
		7, 10, 12	0.0529	0.0033	-0.124	0.036	1.000	0.04	2056
		8, 11, 13	-0.0001	0.0004	0.29	0.04	0.3	1.36	0
		14	1.35	0.23	4.0	0.5	0.998	0.11	260
	450	1	-0.83	0.51	0.206	0.050	0.92	0.49	18
		2	-0.53	0.25	0.288	0.076	0.95	0.39	30
		3, 9	84	4	0	0	0.8	0.69	7
		4	28	1	0	0	0.98	0.22	96
		5	0.21	0.04	0.085	0.003	0.99	0.14	237
		6	-0.08	0.08	0.216	0.023	0.8	0.68	8
		7, 10, 12	0.0069	0.0008	0.044	0.010	1.00	0.10	512
		8, 11, 13	-0.0002	0.0005	0.16	0.07	0.6	1.17	1
		14	0.63	0.10	3.6	0.2	0.994	0.14	265
	475	1	-0.32	0.20	0.092	0.019	0.93	0.46	20
		2	-0.20	0.10	0.12	0.03	0.96	0.36	35
		3, 9	166	10	0	0	0.3	1.17	0
		4	55	1	0	0	0.994	0.12	331
		5	0.20	0.03	0.055	0.003	0.995	0.12	328
		6	0.01	0.04	0.133	0.012	0.2	1.25	0
		7, 10, 12	0.0026	0.0003	0.031	0.004	0.997	0.10	467
		8, 11, 13	0.00000	0.00004	0.068	0.005	0.11	1.28	0
		14	0.49	0.09	4.0	0.2	0.99	0.15	234

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>o</sub>	IC <sub>a<sub>o</sub></sub>	b <sub>o</sub>	IC <sub>b<sub>o</sub></sub>	c.c.	Ψ	F
0.5	425	1	-7.5	4.3	1.29	0.42	0.93	0.47	20
		2	-4.8	2.1	2.03	0.63	0.96	0.37	34
		3, 9	23.8	0.8	0	0	0.970	0.27	63
		4	7	2	0	0	0.782	0.70	6
		5	-0.36	0.25	0.249	0.024	0.9	0.54	14
		6	-1.07	0.33	0.72	0.10	0.98	0.26	69
		7, 10, 12	0.061	0.011	-0.16	0.14	0.993	0.15	213
		8, 11, 13	0.0000	0.0004	0.30	0.05	0.1	1.28	0
		14	1.32	0.21	3.9	0.5	0.994	0.14	260
	450	1	-0.87	0.36	0.227	0.035	0.96	0.34	40
		2	-0.55	0.15	0.311	0.046	0.98	0.24	85
		3, 9	74	3	0	0	0.755	0.73	5
		4	24	1	0	0	0.985	0.19	134
		5	0.24	0.07	0.089	0.007	0.98	0.26	72
		6	-0.06	0.05	0.223	0.014	0.9	0.59	11
		7, 10, 12	0.0068	0.0015	0.061	0.020	0.99	0.19	139
		8, 11, 13	0.0000	0.0006	0.14	0.08	0.06	1.29	0
		14	0.59	0.07	3.4	0.2	0.997	0.10	465
	475	1	-0.17	0.07	0.066	0.007	0.96	0.35	39
		2	-0.10	0.05	0.081	0.014	0.96	0.38	32
		3, 9	198	15	0	0	1.64	2.14	3
		4	66	5	0	0	0.801	0.67	7
		5	0.24	0.09	0.045	0.009	0.968	0.32	45
		6	0.07	0.07	0.100	0.022	0.8	0.71	7
		7, 10, 12	0.0012	0.0009	0.037	0.012	0.881	0.61	10
		8, 11, 13	0.00003	0.00011	0.048	0.014	0.4	1.20	0
		14	0.31	0.17	3.7	0.4	0.94	0.44	22

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>o</sub>	IC <sub>a<sub>o</sub></sub>	b <sub>o</sub>	IC <sub>b<sub>o</sub></sub>	c.c.	Ψ	F
0.75	425	1	-0.6	0.8	0.37	0.08	0.7	0.94	3
		2	-0.4	0.5	0.43	0.15	0.7	0.90	3
		3, 9	31	4	0	0	3.5	4.26	3
		4	11	2	0	0	1.2	1.83	2
		5	0.8	0.2	0.10	0.02	0.986	0.22	104
		6	0.3	0.2	0.20	0.06	0.92	0.51	16
		7, 10, 12	0.005	0.005	0.25	0.07	0.8	0.77	5
		8, 11, 13	-0.0002	0.0005	0.34	0.06	0.5	1.09	1
		14	0.2	0.2	1.6	0.5	0.8	0.85	4
	450	1	-0.34	0.17	0.14	0.02	0.94	0.45	22
		2	-0.22	0.09	0.17	0.03	0.96	0.36	35
		3, 9	97	8	0	0	1.80	2.30	3
		4	32	2	0	0	0.78	0.69	6
		5	0.35	0.06	0.063	0.006	0.993	0.16	201
		6	0.11	0.05	0.14	0.02	0.94	0.44	22
		7, 10, 12	0.0027	0.0009	0.070	0.012	0.97	0.31	49
		8, 11, 13	0.00002	0.00026	0.10	0.03	0.13	1.28	0
		14	0.32	0.10	3.0	0.2	0.98	0.28	61
	475	1	-0.30	0.14	0.09	0.01	0.96	0.37	27
		2	-0.17	0.06	0.11	0.02	0.98	0.30	42
		3, 9	194	8	0.0	0.0	1.58	2.16	2
		4	56	2	0.0	0.0	0.85	0.61	8
		5	0.32	0.02	0.045	0.002	0.9989	0.07	920
		6	0.08	0.04	0.110	0.010	0.97	0.37	27
		7, 10, 12	0.0015	0.0003	0.044	0.004	0.995	0.14	215
		8, 11, 13	-0.00004	0.00013	0.07	0.02	0.5	1.23	1
		14	0.33	0.08	3.60	0.22	0.989	0.21	87

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>o</sub>	IC <sub>a<sub>o</sub></sub>	b <sub>o</sub>	IC <sub>b<sub>o</sub></sub>	c.c.	Ψ	F
1	425	1	-0.39	0.07	0.226	0.006	0.993	0.16	201
		2	-0.24	0.06	0.26	0.02	0.98	0.23	91
		3, 9	52	5	0	0	3.487	4.06	4
		4	17	2	0	0	1.03	1.60	2
		5	0.54	0.13	0.079	0.013	0.98	0.23	95
		6	0.23	0.08	0.17	0.02	0.97	0.32	46
		7, 10, 12	0.003	0.002	0.15	0.02	0.91	0.54	14
		8, 11, 13	0.0000	0.0003	0.19	0.03	0.2	1.25	0
	14	0.19	0.08	2.1	0.2	0.96	0.37	35	
	450	1	-0.04	0.07	0.094	0.007	0.7	0.97	2
		2	-0.02	0.04	0.097	0.013	0.6	1.04	2
		3, 9	107	12	0	0	13.1	14.68	4
		4	36	6	0	0	6.6	7.41	4
		5	0.45	0.10	0.048	0.009	0.988	0.20	126
		6	0.25	0.06	0.09	0.02	0.98	0.23	94
		7, 10, 12	0.0002	0.0006	0.087	0.009	0.36	1.20	0
		8, 11, 13	0.00002	0.00004	0.088	0.005	0.5	1.08	1
	14	0.04	0.08	2.5	0.2	0.5	1.10	1	
	475	1	-0.03	0.03	0.053	0.003	0.8	0.81	5
		2	-0.02	0.02	0.055	0.006	0.7	0.88	3
		3, 9	189	21	0	0	13.8	15.51	4
		4	64	11	0	0	6.9	7.74	4
		5	0.34	0.06	0.036	0.006	0.990	0.18	154
		6	0.18	0.04	0.068	0.012	0.989	0.19	131
		7, 10, 12	0.0001	0.0003	0.049	0.004	0.6	1.07	1
		8, 11, 13	0.00001	0.00002	0.050	0.003	0.4	1.16	1
	14	0.04	0.06	3.09	0.16	0.7	0.94	3	

## Anexo 33

Formación de CO<sub>2</sub>, influencia de  $p_{C3=}$ ,  $a_{C3=}$  y  $b_{C3=}$  son constantes cuyas unidades varían según la ecuación cinética correspondiente.

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>C3=</sub>	IC <sub>aC3=</sub>	b <sub>C3=</sub>	IC <sub>bC3=</sub>	c.c.	Ψ	F
0	425	1, 2, 10, 11	1218	1	0	0	1.12	1.84	1
		3, 4	-290	109	1.08	0.11	0.9931	0.20	72
		5, 6	8	2	0.019	0.002	0.998	0.12	218
		7, 8, 9, 12, 13	0.00029	0.00007	0.46	0.08	0.997	0.13	177
		14	0.392	0.014	2.98	0.09	0.99994	0.02	8414
	450	1, 2, 10, 11	1218	1	0	0	1.12	1.84	1
		3, 4	-182	48	0.60	0.08	0.990	0.18	146
		5, 6	1	2	0.018	0.003	0.8	0.70	7
		7, 8, 9, 12, 13	0.00030	0.00009	0.08	0.08	0.987	0.21	113
		14	0.8	0.2	6.3	1.2	0.992	0.17	178
	475	1, 2, 10, 11	1218	1	0	0	1.12	1.84	1
		3, 4	-22	22	0.18	0.05	0.91	0.59	10
		5, 6	2.5	0.2	0.0106	0.0005	0.9991	0.06	1121
		7, 8, 9, 12, 13	0.00009	0.00002	0.079	0.014	0.995	0.15	188
		14	0.4	0.2	4	1	0.98	0.29	45

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>c3=</sub>	IC <sub>aC3=</sub>	b <sub>c3=</sub>	IC <sub>bC3=</sub>	c.c.	Ψ	F
0.25	425	1, 2, 10, 11	5943	1	0	0	0.98	0.23	73
		3, 4	-146	53	0.33	0.06	0.987	0.23	76
		5, 6	1.3	1.5	0.011	0.002	0.89	0.63	8
		7, 8, 9, 12, 13	0.00012	0.00003	0.04	0.04	0.993	0.17	138
		14	0.8	0.2	7	1	0.996	0.13	225
	450	1, 2, 10, 11	5943	1	0	0	0.98	0.23	73
		3, 4	-66	36	0.22	0.07	0.96	0.37	34
		5, 6	0.1	0.8	0.0121	0.0014	0.3	1.24	0
		7, 8, 9, 12, 13	0.00014	0.00002	0.01	0.02	0.996	0.12	359
		14	1.0	0.2	8.6	1.2	0.994	0.14	257
	475	1, 2, 10, 11	5943	1	0	0	0.98	0.23	73
		3, 4	-18	9	0.10	0.02	0.97	0.34	41
		5, 6	0.6	0.4	0.0092	0.0009	0.94	0.42	25
		7, 8, 9, 12, 13	0.000077	0.000015	0.014	0.008	0.995	0.13	277
		14	0.8	0.1	7.6	0.6	0.998	0.09	607
0.5	425	1, 2, 10, 11	2269	1	0	0	0.990	0.16	200
		3, 4	-320	237	0.9	0.4	0.93	0.48	18
		5, 6	-1.1	0.6	0.0232	0.0010	0.96	0.38	32
		7, 8, 9, 12, 13	0.00053	0.00003	-0.04	0.03	0.9996	0.04	3604
		14	1.13	0.10	8.5	0.7	0.9987	0.07	1169
	450	1, 2, 10, 11	2269	1	0	0	0.990	0.16	200
		3, 4	-40	22	0.20	0.06	0.96	0.38	32
		5, 6	0.7	0.5	0.0124	0.0012	0.94	0.44	23
		7, 8, 9, 12, 13	0.00014	0.00002	0.026	0.015	0.996	0.12	333
		14	0.77	0.08	7.1	0.5	0.9986	0.07	1052
	475	1, 2, 10, 11	2269	1	0	0	0.990	0.16	200
		3, 4	-11	7	0.08	0.03	0.94	0.43	23
		5, 6	0.49	0.12	0.0093	0.0004	0.991	0.18	160
		7, 8, 9, 12, 13	0.000082	0.000008	0.011	0.003	0.9986	0.07	1097
		14	0.74	0.05	7.5	0.3	0.9993	0.05	2269

x	T <sub>r</sub> (°C)	Modelos	a <sub>c3</sub> =	IC <sub>aC3</sub> =	b <sub>c3</sub> =	IC <sub>bC3</sub> =	c.c.	Ψ	F
0.75	425	1, 2, 10, 11	2582	2	0	0	0.96	0.32	44
		3, 4	-81	30	0.38	0.07	0.98	0.26	73
		5, 6	1	3	0.017	0.006	0.6	1.06	1
		7, 8, 9, 12, 13	0.0002	0.0002	0.08	0.13	0.89	0.58	12
		14	0.7	0.5	6	3	0.94	0.45	22
	450	1, 2, 10, 11	2582	2	0	0	0.96	0.32	44
		3, 4	-21	13	0.14	0.04	0.96	0.38	25
		5, 6	0.8	0.7	0.011	0.002	0.94	0.50	14
		7, 8, 9, 12, 13	0.00012	0.00005	0.03	0.03	0.98	0.27	54
		14	0.7	0.2	7	1	0.990	0.20	100
	475	1, 2, 10, 11	2582	2	0	0	0.96	0.32	44
		3, 4	-10	6	0.08	0.03	0.94	0.43	25
		5, 6	0.46	0.13	0.0100	0.0006	0.988	0.20	123
		7, 8, 9, 12, 13	0.000095	0.000011	0.012	0.004	0.998	0.08	811
		14	0.73	0.05	7.4	0.3	0.9994	0.05	2388
1	425	1, 2, 10, 11	4632	2	0	0	0.988	0.17	160
		3, 4	-47	31	0.22	0.07	0.94	0.43	24
		5, 6	0.6	0.4	0.0129	0.0010	0.94	0.43	24
		7, 8, 9, 12, 13	0.00016	0.00002	0.023	0.014	0.9974	0.09	568
		14	0.82	0.05	7.4	0.3	0.9994	0.05	2389
	450	1, 2, 10, 11	4632	2	0	0	0.988	0.17	160
		3, 4	-16	11	0.10	0.04	0.93	0.46	21
		5, 6	0.3	0.2	0.0099	0.0005	0.97	0.33	43
		7, 8, 9, 12, 13	0.000094	0.000007	0.0	0.0	0.9991	0.05	1670
		14	0.84	0.05	8.1	0.3	0.9996	0.04	3449
	475	1, 2, 10, 11	4632	2	0	0	0.988	0.17	160
		3, 4	-7	5	0.06	0.02	0.92	0.50	17
		5, 6	0.28	0.02	0.00850	0.00010	0.9990	0.06	1430
		7, 8, 9, 12, 13	0.0000713	0.0000010	0.0054	0.0004	0.99997	0.01	46779
		14	0.81	0.06	8.2	0.4	0.9991	0.05	1666

**Anexo 34**

Gráficas de velocidad de formación de CO<sub>2</sub> frente a la presión parcial de CO. a-c) x = 0, 425 – 475°C; d – f) x = 0.25, 425 – 475°C; g – i) x = 0.5, 425 – 475°C; j – l) x = 0.75, 425 – 475°C; m – ñ) x = 1, 425 – 475°C.

