



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria **ETSE-UV**

**“ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE HIDROCARBUROS EN PRESENCIA
DE OXÍGENO: OXIDACIÓN TOTAL vs DESHIDROGENACIÓN
OXIDATIVA.”**

TESIS DOCTORAL

INGENIERÍA QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE PROCESOS

PRESENTADO POR:

Rut Sanchis Martínez

DIRIGIDO POR:

Dr. Benjamín Eduardo Solsona Espriu

Mayo 2021

INFORME FAVORABLE DEL DIRECTOR DE TESIS

D. Benjamín Eduardo Solsona Espriu, Profesor Titular del Dpto. de Ingeniería Química de la Universitat de València

CERTIFICA:

Que la presente memoria, titulada “Activación catalítica de Hidrocarburos en presencia de oxígeno: Oxidación total vs Deshidrogenación oxidativa”, corresponde al trabajo realizado bajo su dirección por Dña. Rut Sanchis Martínez, y es apta para su presentación como Tesis Doctoral en el Programa de Doctorado en Ingeniería Química, ambiental y de Procesos de la Universitat de València.

Y para que conste firma el presente certificado en Valencia, a 5 de Mayo de 2021.

**BENJAMIN
EDUARDO
SOLSONA
ESPRIU**

Firmado digitalmente por
BENJAMIN EDUARDO[SOLSONA]
ESPRIU
Nombre de reconocimiento (DN):
cn=BENJAMIN EDUARDO|
SOLSONA|ESPRIU,
serialNumber=43076441V,
givenName=BENJAMIN
EDUARDO, sn=SOLSONA ESPRIU,
ou=CIUDADANOS, o=ACCV, c=ES
Fecha: 2021.04.22 10:18:25
+02'00'

Fdo. Benjamín Eduardo Solsona Espriu

Agradecimientos:

En primer lugar, quiero agradecer al director de esta tesis, el Dr. Benjamín E. Solsona Espriu, por darme la oportunidad de trabajar a su lado, todas sus enseñanzas, ideas, disponibilidad, sin ellas no hubiera sido posible llevar a cabo esta tesis. Muchas gracias, por contagiarme día a día el entusiasmo por este trabajo, la investigación, por ser un gran profesional, si cabe, mejor persona.

Agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2012-37925-C03-02) y a la Universitat de València (UV-INV-AE16-484416) la financiación para la realización de la presente tesis.

Agradecer a todas las personas que con su trabajo o con su apoyo han colaborado en la consecución de esta tesis, vamos a todo el departamento de Ingeniería Química, SCIE y colaboradores de distintos centros de investigación... Son muchas personas y no quiero dejarme a nadie. ¡Gracias!

A todas las personas de mi familia, gracias a:

- Mi madre Juana por la vida, cuidados, apoyo y mucha paciencia.
- Mis hermanos Noemí, Francisco, Juan, Elia y Silvia (mi hermana política), por todo lo vivido, lo bueno y lo malo. El apoyo incondicional, ayuda y simplemente por teneros, os quiero.
- Mis sobris Pau y Pere, los niños de mis ojos 😍, por la alegría que desprendeis.
- Mis suegros Delia y Julián. Gracias por todo el apoyo, ayuda y cuidados.
- Carlos no me olvido de ti “mi supercuñado”, mi guía en todo estudio que he llevado adelante, tengo tanto que agradecerte desde la primera vez que viniste a darme clase sin conocerme, luego siguieron clases de física, polaco, matemáticas, turbo C, hasta el día de hoy con esta tesis. Innumerable, siempre dispuesto y con una paciencia infinita GRACIAS.
- Tod@s los amig@s por los buenos ratos.

Quiero agradecer y dedicar esta tesis a los chicos de mi vida;

A mi padre, quien desde pequeña me ha inculcado la pasión por el estudio, la lectura, los valores... tengo tanto que agradecerte. Me hubiera encantado compartir contigo esto y tantas cosas. Sin importar el tiempo que paso sin ti, en mi corazón permaneces siempre cerca.

A César, mi compañero de vida, la persona que siempre ha estado a mi lado, apoyándome en todo aquello que me embarco, por su confianza y amor. (yo conti y tu conmi).

A Elías, nuestro peque que da luz a todo y saca lo mejor de mí. Te quiero mi cachorro. 🥰❤️

Resumen:

La presente tesis doctoral consta de dos partes diferenciadas, la reacción de oxidación total de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y la deshidrogenación oxidativa de etano para la obtención de etileno.

Por una parte, se muestra un estudio sobre la síntesis y caracterización de diferentes óxidos de hierro máxicos y soportados, para ser empelados como catalizadores en reacciones de oxidación total de COVs. Se han seleccionado dos moléculas modelo de COVs, propano (como modelo de alcanos de cadena corta) y tolueno (como modelo de un compuesto aromático).

Se han empleado catalizadores máxicos, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que presentan buenas propiedades superficiales y con alta área superficial. Para ello, se han utilizado varios métodos de síntesis entre los que destacan: i) precipitación simple, ii) método *nanocasting* con KIT-6 como "*hard template*" para la obtención de un óxido mesoporoso ordenado y iii) precipitación usando ácido oxálico como agente precipitante para la obtención de un óxido mesoporoso no ordenado. Cualquiera de los óxidos de hierro sintetizados mejora en el comportamiento catalítico para la oxidación total de compuestos orgánicos volátiles, respecto de un óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) comercial. Se encontró un orden de reactividad diferente entre los distintos óxidos de hierro para cada alimento. El catalizador que presenta mayor reducibilidad (con ácido oxálico) es el más activo para la oxidación total de propano, mientras que para el tolueno la muestra más activa fue el catalizador altamente ordenado de mayor área superficial. Esta diferencia de actividad relativa puede ser debida a que tengan lugar mediante diferentes mecanismos.

Adicionalmente, se han planteado diferentes métodos de preparación de catalizadores de óxidos de hierro máxicos, por síntesis hidrotermales en condiciones supercríticas y por síntesis solvotermiales. Se ha observado que empleando un sencillo método solvotermal se obtienen elevadas velocidades de reacción en la oxidación total de tolueno.

También se han estudiado catalizadores de óxido de hierro soportados con el objetivo de mejorar las propiedades físicas del catalizador y las propiedades catalíticas en la oxidación total. Así, se ha considerado soportar el óxido de hierro sobre arcillas porosas de estructura heterogénea (PCH-Si) y sílice. Se observó que el uso de la arcilla es mucho más eficiente catalíticamente pues mejora la dispersión del hierro.

Además, se ha empleado un residuo obtenido en la purificación de agua para el consumo humano (lodo férrico) como catalizador para la eliminación de propano y tolueno. El lodo férrico presenta una superficie específica relativamente alta, por lo que también se ha empleado como soporte para metales nobles (Pt) siendo mejor que soportes convencionales como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se ha mostrado que presenta una doble ventaja ambiental, ya que se revaloriza un residuo como catalizador para la eliminación de contaminantes COVs.

Por otra parte, se ha estudiado el comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa selectiva de etano para dar etileno empleando una serie de catalizadores soportados de óxido de níquel sobre diferentes materiales que presentan distintas propiedades de acidez, basicidad y área superficial.

Se han determinado las características que debe presentar un soporte sobre el que depositar partículas de NiO para maximizar la formación de etileno. Se pudo concluir que el óxido de titanio es un excelente soporte para el óxido de níquel. Por ello, se ha considerado conveniente realizar un estudio más detallado sobre catalizadores de NiO soportados sobre diferentes óxidos de titanio. Diferentes catalizadores soportados sobre diferentes óxidos de titanio dan lugar a selectividades altas y similares entre ellos, consiguiéndose el óptimo catalítico empleando diferentes composiciones en cada caso.

Finalmente, se ha realizado un estudio comparativo de la deshidrogenación oxidativa selectiva de etano empleando catalizadores de óxido de níquel interaccionando con óxido de titanio o con óxido de niobio. Se sintetizaron catalizadores por impregnación húmeda (catalizadores soportados) o por evaporación de mezclas de sales (catalizadores promovidos). Los catalizadores con óxido de titanio preparados por ambos métodos así como el catalizador promovido con niobio obtuvieron resultados catalíticos al nivel de los mejores descritos en la bibliografía.

Indicar que, sin llevar a cabo una optimización exhaustiva de las condiciones de reacción, se han obtenido rendimientos a etileno superiores al 40% con los catalizadores más eficientes.

Resum:

La present tesi doctoral consta de dues parts diferenciades: la reacció d'oxidació total de compostos orgànics volàtils (COVs) i la deshidrogenació oxidativa d'età per a l'obtenció d'etilé.

D'una banda, s'hi mostra un estudi sobre la síntesi i caracterització de diferents òxids de ferro màssics i suportats, per a ser emprats com a catalitzadors en reaccions d'oxidació total de COVs. S'hi han seleccionat dues molècules model de COVs: propà (com a model d'alcans de cadena curta) i tolué (com a model d'un compost aromàtic).

S'hi han emprat catalitzadors màssics, α -Fe₂O₃, que presenten bones propietats superficials i amb alta àrea superficial. Amb aquesta finalitat, s'hi han fet servir diversos mètodes de preparació entre els quals destaquen: i) precipitació convencional, ii) per el método anomenat *nanocasting* emprant KIT-6 com a "hard template" per a l'obtenció d'un òxid mesoporos ordenat, iii) usant àcid oxàlic com a agent precipitant per a l'obtenció d'un òxid mesoporos no ordenat. Qualsevol dels òxids de ferro sintetitzats donen una millora important en el comportament catalític per a l'oxidació total de compostos orgànics volàtils, comparat amb un òxid de ferro (α -Fe₂O) comercial.

S'hi ha trobat un ordre de reactivitat diferent entre els distints òxids de ferro per a cada aliment. El catalitzador que presenta més reducibilitat (sintetitzat amb àcid oxàlic) és el més actiu per a l'oxidació total de propà, mentre que per al tolué la mostra més activa ha estat el catalitzador altament ordenat de major àrea superficial. Aquesta diferència d'activitat relativa pot ser causada pel fet que es produeixen mitjançant mecanismes diferents.

Addicionalment, s'hi han plantejat diferents mètodes de preparació de catalitzadors d'òxids de ferro màssics, per síntesis hidrotermals en condicions supercrítiques i per síntesis solvotermals. S'hi ha observat que amb un senzill mètode solvotermal s'obtenen elevades velocitats de reacció en l'oxidació total de tolué.

També s'hi han estudiat catalitzadors d'òxid de ferro suportats amb l'objectiu de millorar les propietats físiques. Així, s'hi ha considerat suportar l'òxid de ferro sobre argiles poroses d'estructura heterogènia (PCH-Si) i sílice. S'hi ha observat que l'ús de l'argila resulta molt més eficient catalíticament degut a una millor dispersió de l'òxid de ferro.

A més, s'hi ha emprat un residu obtingut en la purificació d'aigua per al consum humà (llot fèrric) com a catalitzador per a l'eliminació de propà i tolué. El llot fèrric presenta una superfície específica relativament alta, per la qual cosa també s'hi ha fet servir com a suport per a metalls nobles (Pt), que ha resultat ser més adient que suports convencionals com l'alúmina (Al_2O_3). S'hi ha mostrat que presenta un doble avantatge ambiental, atés que s'hi revaloritza un residu com a catalitzador per a l'eliminació de contaminants i s'hi eliminen COVs.

D'altra banda, s'hi ha estudiat el comportament catalític en la deshidrogenació oxidativa selectiva d'età d'una sèrie de catalitzadors suportats d'òxid de níquel, sobre diferents materials que presenten diferents propietats d'acidesa, basicitat i àrea superficial.

S'hi han determinat les característiques que ha de presentar un suport sobre el qual dipositar partícules de NiO per a maximitzar la formació d'etilé, i s'hi ha trobat que l'òxid de titani és un excel·lent suport per a l'òxid de níquel. Per això, s'ha considerat escaient realitzar un estudi més detallat sobre catalitzadors de NiO suportats sobre diferents òxids de titani. Diferents catalitzadors suportats sobre diferents òxids de titani donen lloc a selectivitats altes i similars entre ells, aconseguint l'òptim catalític emprant diferents composicions en cada cas.

Finalment, s'hi ha realitzat l'estudi comparatiu de l'oxidació parcial d'età amb catalitzadors d'òxid de níquel interaccionant amb òxid de titani o amb òxid de niobi, preparats per impregnació humida (catalitzadors suportats) o per evaporació de mescles de sals (catalitzadors promoguts). Els catalitzadors amb òxid de titani preparats per ambdós mètodes així com el catalitzador promogut amb niobi van obtenir resultats catalítics al mateix nivell dels millors descrits a la bibliografia.

Cal indicar que, sense dur a terme una optimització exhaustiva de les condicions de reacció, s'han obtingut rendiments a etilè superiors al 40% amb els catalitzadors més eficients.

Summary:

This doctoral thesis consists of two different parts, the total oxidation reaction of volatile organic compounds (VOCs) and the oxidative dehydrogenation of ethane to obtain ethylene.

On the one hand, a study on the synthesis and characterization of different bulk and supported iron oxides is shown, to be used as catalysts in total oxidation reactions of VOCs. Two model molecules of VOCs have been selected, propane (as a model for short-chain alkanes) and toluene (as a model for an aromatic compound).

Bulk catalysts, α -Fe₂O₃, have been used, which have good surface properties and high surface area. For this, several preparation methods have been used: i) conventional precipitation, ii) by *nanocasting* with KIT-6 as a “*hard template*” to obtain ordered mesoporous oxides and iii) using oxalic acid as a precipitating agent to obtain non ordered mesoporous oxides. Any of the synthesized iron oxide give rise to an important improvement in the catalytic behavior for the total oxidation of volatile organic compounds, compared to a commercial iron oxide (α -Fe₂O₃).

A different order of reactivity was found between the different iron oxides for each feed. The catalyst with the highest reducibility (prepared with oxalic acid) is the most active for the total oxidation of propane, while for toluene the most active sample was the highly ordered catalyst with the highest surface area. This difference in relative activity may be due to the fact that they take place through different mechanisms.

Additionally, different methods of preparation of bulk iron oxide catalysts have been proposed, by hydrothermal synthesis under supercritical conditions and by solvothermal synthesis. It has been observed that using a simple solvothermal method, high reaction rates are obtained in the total oxidation of toluene.

Supported iron oxide catalysts have been also studied with the aim of improving the physical properties of iron oxide. Thus, it has been considered to support iron oxide on porous clays with a heterogeneous structure (PCH-Si) and on silica. It was observed that the use of clay is much more efficient from a catalytically viewpoint probably due to the better dispersion of the iron oxide on the clay.

In addition, a residue obtained in the purification of water for human consumption (ferric sludge) has been used as a catalyst for the elimination of propane and toluene. Ferric mud has a relatively high specific surface area, which is why it has also been used as a support for noble metals (Pt), being better than conventional supports such as Al_2O_3 . It has been shown that it presents a double environmental advantage, since a waste is revalued as a catalyst for the elimination of pollutants VOCs.

On the other hand, the catalytic behaviour in the selective oxidative dehydrogenation of ethane on a series of supported nickel oxide catalysts over different supports that have different properties of acidity, basicity and surface area has been studied. The characteristics that a support must present on which to deposit NiO particles to maximize the formation of ethylene have been determined, obtaining that titanium oxide is an excellent support for nickel oxide. For this reason, it has been considered convenient to carry out a more detailed study on NiO catalysts supported on different titanium oxides.

Finally, a comparative study of the partial oxidation of ethane is carried out, with nickel oxide catalysts interacting with titanium oxide or with niobium oxide, prepared by wet impregnation (supported catalysts) or by evaporation of salt mixtures (promoted catalysts). Using Ni on titanium oxide prepared by both methods as well as the niobium-promoted NiO catalyst catalytic results at the level of the best described in the literature were obtained. Different catalysts supported on different titanium oxides result in high and similar selectivities between them, however, achieving the optimum catalyst using different compositions in each case.

It should be noted that, without carrying out a thorough optimization of the reaction conditions, yields to ethylene higher than 40% have been obtained with the most efficient catalysts.

Índice:

Resumen:	I
Resum:.....	IV
Summary:	VII
1. Introducción.	1
1.1. Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV's). Oxidación total.	1
1.1.1. Definición de COV's. Generalidades.....	1
1.1.2. Problemática medioambiental. Antecedentes e interés.	3
1.1.3. Opciones tecnológicas para la eliminación de COVs.	8
1.1.4. Parámetros que afectan a la oxidación catalítica de COVs.	12
1.1.5. Catalizadores descritos para la eliminación de COV's.	16
1.2. Deshidrogenación oxidativa de etano (DHO).....	21
1.2.1.Generalidades (olefinas, importancia del etileno, revalorización, usos)..	21
1.2.2. Proceso de obtención de etileno.....	29
1.2.3.Proceso alternativo para la obtención de etileno a partir de etano.	31
1.2.4.Catalizadores eficientes en la deshidrogenación oxidativa de alcanos.	35
Referencias:	40
2. Objetivos.....	47

3. Experimental.	53
3.1. Reactivos utilizados.	55
3.2. Preparación de catalizadores.	58
3.2.1. Catalizadores para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.	58
3.2.2. Catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etano.	63
3.3. Técnicas empleadas para la caracterización de materiales.	67
3.3.1. Adsorción y desorción de nitrógeno.	67
3.3.2. Difracción de Rayos X.	71
3.3.3. Reducción con hidrógeno a temperatura programada (H ₂ -TPR).....	74
3.3.4. Intercambio isotópico de oxígeno a temperatura programada (TPIE). .	75
3.3.5. Microscopía Electrónica.	76
3.3.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).	78
3.3.7. Espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioletavisible (RD UV-vis).	80
3.3.8. Espectroscopía Laser Raman (LSR).	81
3.3.9. Espectroscopía XANES.....	82
3.4. Ensayos catalíticos.	84
3.4.1. Sistema de reacción.	84
3.4.2. Descripción de un experimento.	89
3.4.3. Análisis de los productos de reacción.	90
3.4.4. Cálculo de la conversión, selectividad y rendimiento.	93
Referencias:	96

4. Eliminación de hidrocarburos por oxidación total empleando catalizadores basados en óxidos de hierro.....	97
4.1. Catalizadores basados en óxido de hierro para la eliminación por oxidación total de compuestos orgánicos volátiles.	99
4.2. Óxidos de hierro máxicos basados en α -Fe ₂ O ₃	105
4.2.1. Caracterización de catalizadores.....	106
4.2.2. Test catalítico.	115
4.3. Óxidos de hierro máxicos preparados mediante métodos hidrotermales y solvotermales.	123
4.4. Catalizadores de óxido de hierro soportados sobre heteroestructuras porosas derivadas de arcillas (Fe/PCH).....	141
4.5. Catalizadores derivados de lodos férricos obtenidos en la potabilización de agua.	152
Referencias:	171
5. DHO de etano a etileno empleando catalizadores basados en óxido de níquel.....	173
5.1. Catalizadores de óxido de níquel para la DHO de etano.....	175
5.2. DHO sobre catalizadores de óxidos de níquel soportados en diferentes materiales. Influencia del soporte.....	185
5.3. DHO de etano sobre catalizadores de óxido de níquel soportados sobre óxido de titanio. Influencia del tipo de óxido de titanio.....	205
5.4. Influencia del método de preparación en catalizadores de óxido de níquel con titanio o niobio.	221
Referencias:	244
6. Discusión.....	247
6.1. Discusión. Oxidación total: Eliminación de compuestos orgánicos volátiles.	249
6.2. Discusión.Oxidación selectiva: Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.	265
Referencias:	283

7. Conclusiones.	285
7.1. Conclusiones. Oxidación total: Eliminación de compuestos orgánicos volátiles.	287
7.2. Conclusiones. Oxidación selectiva: Deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.....	291
8. Apéndices.....	293
8.1. Apéndice 1: Tablas.....	295
8.2. Apéndice 2: Figuras.	297

1. Introducción.

1.1 Eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV's). Oxidación total.

1.1.1. Definición de COV's. Generalidades.

El término compuesto orgánico volátil (COV) se refiere a diversos compuestos químicamente muy diferentes que pueden ser difíciles de definir. De hecho, existen actualmente muchas definiciones. Una de las más aceptadas corresponde a la formulada por la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. [1].

Esta agencia define como COV a:

"Cualquier compuesto de carbono, excepto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carburos o carbonatos metálicos y carbonatos de amonio que participa en reacciones fotoquímicas atmosféricas."

La definición es poco específica y no se centra en la naturaleza química o la funcionalidad, por lo que cualquier compuesto orgánico con una presión de vapor superior a 0,1 mmHg en condiciones estándar (25°C y 760 mmHg) podría considerarse un COV. Los COV se emiten a partir de una amplia variedad de fuentes naturales y antropogénicas. Las fuentes naturales pueden provenir de la actividad volcánica, pantanos, vegetación, animales e insectos, y el control de las emisiones de estas fuentes es muy compleja. Las emisiones de fuentes antropogénicas están muy extendidas y se originan mayoritariamente en las industrias de fabricación y procesamiento, como por ejemplo en procesos y productos que utilizan disolventes orgánicos, procesos de combustión y gases de escape de vehículos. A diferencia de las emisiones naturales, la liberación a la atmósfera de los COV emitidos por fuentes antropogénicas puede ser medida y controlada.

La cantidad de contaminantes procedentes de fuentes naturales es mayor que el procedente de la actividad del hombre, aunque normalmente son los más graves. En la Tabla 1.1 se puede observar la procedencia de los diferentes contaminantes a la atmósfera.

Tabla 1.1. Procedencia de los principales contaminantes. Modificada de la fuente [2]

Contaminante	Tipo de emisión	
	Natural (%)	Antropogénico (%)
COVs	84,5	15,5
NOx	88,7	11,3
SOx	57,1	42,9
Aerosoles	88,7	11,3

La liberación de COVs al medio ambiente tiene implicaciones medioambientales. Esta contaminación se ha relacionado con el aumento del smog fotoquímico (ozono troposférico) y el agotamiento del ozono estratosférico. Además, muchos COV son en sí mismos tóxicos y / o cancerígenos. Como se comenta en más detalle en el siguiente apartado se han adoptado diversos compromisos, incluso legislado, para limitar y reducir las emisiones de estos compuestos. Por lo tanto, en los últimos años, el desarrollo de tecnologías eficaces para la eliminación de COV de la atmósfera ha aumentado en importancia con la introducción de legislación para controlar su liberación.

Con respecto a su peligrosidad los COV pueden clasificarse en 3 grupos [3]:

- Compuestos extremadamente peligrosos para la salud: Benceno, cloruro de vinilo y 1,2 dicloroetano.
- Compuestos clase A: los que pueden causar daños significativos al medio ambiente, como por ejemplo: acetaldehído, anilina, tricloroetileno, etc.
- Compuestos clase B: tienen menor impacto en el medio ambiente. Pertenecen a este grupo, entre otros, acetona y etanol.

1.1.2. Problemática medioambiental. Antecedentes e interés.

Las causas más importantes de la contaminación medioambiental en las grandes ciudades son, por un lado, las emisiones que se generan de combustiones incompletas: monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y de azufre, metales pesados e hidrocarburos inquemados, y por otro los compuestos más volátiles de la gasolina que se evaporan en las zonas de almacenamiento y suministro.

El monóxido de carbono se forma fundamentalmente por combustión incompleta de los hidrocarburos y es altamente tóxico por su poder asfixiante, incluso a bajas concentraciones, ya que es capaz de combinarse con la hemoglobina de la sangre reduciendo la capacidad de transporte de oxígeno.

En cuanto a los hidrocarburos inadecuados emitidos a la atmósfera, los más peligrosos son los aromáticos, ya que son cancerígenos. Sin embargo, el efecto más perjudicial de estos hidrocarburos es su participación en el llamado fenómeno de “smog fotoquímico”, en el que éstos se combinan con otros contaminantes secundarios presentes en la atmósfera y dan lugar a la formación de oxidantes fotoquímicos, que son compuestos muy irritantes. Se ha comprobado que los aromáticos y olefinas ligeras son los hidrocarburos presentes en la atmósfera que presentan una mayor actividad fotoquímica ya que son capaces de formar ozono y de combinarse con él para dar lugar a otros agentes oxidantes [4].

Las partículas presentes en la atmósfera se generan por diversas fuentes industriales y de automoción, destacando el elevado número de ellas que se producen por una inadecuada combustión de diésel. Estas partículas son muy contaminantes debido a que su pequeño tamaño les permite penetrar directamente en los pulmones, ejerciendo un alto poder tóxico (pérdida de capacidad pulmonar, irritación, etc.).

Finalmente, la combustión de los compuestos organosulfurados y organonitrogenados presentes tanto en la gasolina como en el diésel producen la aparición de los óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (N_xO_y). Los SO_x son los principales responsables de la lluvia ácida, con el consiguiente impacto negativo que esto supone en la salud de las personas y en el medioambiente en general. Los óxidos

de nitrógeno (N_xO_y) por su parte, pueden formar ácido nítrico que también participa en la lluvia ácida. Sin embargo, los efectos más perjudiciales provienen de su participación en el “smog fotoquímico”.

Para reducir los compuestos orgánicos volátiles (COVs) los gobiernos de los países más industrializados han hecho más estricta la legislación medioambiental. Esta nueva legislación supone en el campo de la automoción un cambio en la composición de los combustibles para adaptarlos a las nuevas normativas medioambientales y en el ámbito industrial una reestructuración en los procesos y en los métodos de eliminación. Sin embargo, a medio plazo, el estudio de la eliminación de contaminantes en la automoción no será un foco primario de investigación puesto que la nueva ley española contra el cambio climático (pendiente de aprobación en Mayo de 2021) propone la prohibición de la venta de vehículos que no estén destinados a fines comerciales que emitan CO_2 a partir de 2040. Por tanto, las emisiones de COVs debido a la automoción probablemente serán bajas en un par de décadas, por lo que el interés a medio y largo plazo se centrará en la mitigación o eliminación de las emisiones industriales. Algunas de las instalaciones industriales donde se producen mayores emisiones de COVs son las correspondientes a industrias que emplean disolventes orgánicos [2, 5], como pueden ser:

- Pinturas y barnices (e industrias donde se usen éstos)
- Industria de la energía
- Industria siderúrgica
- Industria de la madera
- Industria cosmética
- Industria farmacéutica

Actualmente, debido al cambio climático, se está prestando más atención a la disminución de las emisiones de CO_2 que a la disminución de compuestos orgánicos volátiles, que son más nocivos y tóxicos. De acuerdo con los compromisos contraídos por un alto número de países, entre ellos España, se debe disminuir o limitar el incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Acuerdos significativos fueron el Protocolo de Kioto en 1997 y el Acuerdo de París en 2015 [6].

Recientemente, el acuerdo del Consejo Europeo celebrado en Diciembre de 2020 incrementa la ambición climática. Los principales objetivos de dicho Marco 2030 son reducir al menos un:

- 55% menos de emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con 1990.
- 32% de energías renovables en el consumo de energía.
- 32,5% de mejora de la eficiencia energética.
- La consecución del objetivo de interconexiones de electricidad del 15% en 2030.

Como una parte importante de los COVs que se emiten a la atmósfera provienen de procesos de combustión en los que se produce mayoritariamente CO₂ (automoción y generación de energía por quemado de combustible), la disminución de la emisión de este compuesto también podría afectar positivamente a la emisión de COVs.

En el caso de España, dos Reales Decretos recogen la normativa vigente en lo referido a la eliminación de COVs. El Real Decreto 117/2003 limita las emisiones generadas en una serie de industrias como las de pinturas, tintas y barnices. En este decreto se enumera una serie de actividades problemáticas en lo referido a la emisión de COVs y para cada una de ellas se establece un umbral de consumo de disolventes, unos valores límites de emisión en gases residuales y en emisión difusa así como una serie de límites en las emisiones totales de COVs. En la Tabla 1.2 se muestran algunos de los valores límites de acuerdo con dicho Real Decreto.

El Real Decreto 227/2006 complementa al Real Decreto 117/2003 y regula el valor máximo de COVs en una serie de productos entre los que se encuentran determinadas pinturas de decoración.

Con esta legislación se obliga a las empresas afectadas a realizar un informe de cada fábrica al menos anualmente y siempre que lo solicite el órgano competente, para demostrar que se cumple con la normativa. El control también puede realizarse mediante un Plan de Gestión de Disolventes, que es un balance de disolventes determinado para todo el proceso de la instalación. Esta normativa exige tanto mediciones en planta como la suspensión de actividades de las instalaciones que superen límites cuando exista un peligro inminente para la salud.

Tabla 1.2. Umbrales de consumo y límites de emisión de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades. REAL DECRETO 117/2003, de 31 de enero.

Actividad (umbral de consumo de disolvente en t/año)	Umbral de consumo de disolventes (t/año)	Valores límite de emisión en gases residuales (mg C/Nm³)	Valores de emisión difusa (% entrada disolventes)		Valores límite de emisión total		Disposiciones especiales
			Instalac. nuevas	Instalac. exist.	Intalac. nuevas	Instalac. exist.	
1 Impresión en Offset de bobinas por calor (>15).	15-25 >25	100 20	30(1) 30(1)				(1) El residuo de disolvente en el producto terminado no se considera como parte de las emisiones difusas.
2 Rotograbado de publicaciones (>25).		75	0	5			
3 Otras unidades de rotograbado, flexografía, impresión serigráfica rotativa, laminado o barnizado (>15), impresión serigráfica rotativa sobre textil o en cartón/cartulina (>30).	15-25 >25 >30(1)	100 100 100	25 20 20				(1) Umbral para impresión serigráfica rotativa sobre textil y en cartón o cartulina.
4 Limpieza de superficies utilizando compuestos especificados en el apartado 1 del artículo 5 (>1).	1-5 >5	20(1) 20(1)	15 10				(1) El límite se refiere a la masa de compuestos en mg/Nm3, y no al carbono total.
5 Otra limpieza de superficies (>2).	2-10 >10	75(1) 75(1)	20(1) 15(1)				(1) Las instalaciones que demuestren al órgano competente que el contenido medio de disolventes orgánicos de todo el material de limpieza utilizado no supera el 30 por 100 en peso estarán exentas de la aplicación de estos valores.
6 Recubrimiento de vehículos (<15) y renovación del acabado de vehículos.	>0,5	50(1)	25				(1) Se debería demostrar el cumplimiento de lo dispuesto en el apartado 4 del artículo 7 basándose en mediciones de una media de quince minutos.
7 Recubrimiento de bobinas (>25).		50		10			(1) En las instalaciones que utilicen disolventes nitrogenados con técnicas que permitan la reutilización de los disolventes recuperados, el límite de emisión
8 Otros tipos de recubrimiento, incluido el recubrimiento de metal, plástico, textil (5), tejidos, películas y papel (>5).	5-15 >15	100 (1)(4) 50/75 (2) (3)(4)	25(4) 20(4)				(1) El valor límite de emisión se aplica a las actividades de recubrimiento y secado llevados a cabo en condiciones confinadas. (2) El primer valor límite de emisión se aplica a las actividades de secado y el segundo a los de recubrimiento. (3) En las instalaciones para recubrimiento de textil que utilicen disolventes nitrogenados con técnicas que permitan la reutilización de los disolventes recuperados, el límite de emisión aplicado a las actividades de recubrimiento y secado en conjunto será de 150. (4) Las actividades de recubrimiento que no se puedan aplicar en condiciones confinadas (como la construcción de barcos, la pintura de aviones) quedarán exentos de dichos valores, con arreglo a lo dispuesto en la letra b) del apartado 3 del artículo 4. (5) La impresión serigráfica rotativa sobre textil quedará incluida en la actividad n.o 3.
9 Recubrimiento de alambre de bobinas (>5).					10g/k g(1) 5g/kg		(1) Se aplica a las instalaciones cuando el diámetro medio del alambre es de « 0,1 mm. (2) Se aplica a todas las demás instalaciones.
10 Recubrimiento de madera (>15).	15-25 >25	100(1) 50/75(2)	25 20				(1) El límite de emisión se aplica a las actividades de recubrimiento y secado llevados a cabo en condiciones confinadas. (2) El primer valor se aplica a las actividades de secado y el segundo a los de recubrimiento.

	Actividad (umbral de consumo de disolvente en t/año)	Umbral de consumo de disolventes en t/año)	Valores límite de emisión en gases residuales (mg C/Nm ³)	Valores de emisión difusa (% entrada disolventes)		Valores límite de emisión total		Disposiciones especiales
				Instalac. nuevas	Instalac. exist.	Instalac. nuevas	Instalac. exist.	
11	Limpieza en seco.						20g/kg (1)(2)	(1) Expresado en masa de disolvente emitido por kilogramo de producto limpiado y secado. (2) El límite de emisión de la letra b) del apartado 1 del artículo 5.º de la Ley 16/2002.
12	Impregnación de fibras de madera (>25).		100(1)	45			11 kg/m ³	(1) No se aplica a impregnación con creosota.
13	Recubrimiento de cuero (>10).	10-25 >25 10(1)					85 g/m ² 75 g/m ² 150 g/m ²	Los límites de emisión se expresan en gramos de disolvente emitidos por metro cuadrado de producto producido. (1) Para procesos de recubrimiento de cuero en mobiliario y bienes especiales de cuero utilizados como pequeños
14	Fabricación de calzado (>5).					25 g por par		Los valores límite de emisión total se expresan en gramos de disolvente emitido por par completo de calzado producido.
15	Laminación de madera y plástico (>5).					30 g/m ²		
16	Recubrimiento con adhesivos (>5).	5-15 >15	50(1) 50(1)	25 20				(1) Si se utilizan técnicas que permiten la reutilización del disolvente recuperado, el límite de emisión será de
17	Fabricación de preparados de recubrimientos, barnices, tintas y adhesivos (>100).	100-1.000 >1.000	150 150	5 3			5 por 100 de entrada de disolvente. 3 por 100 de entrada de disolvente.	El límite de emisión difusa no incluye los disolventes vendidos como parte de un preparado de recubrimiento en un recipiente cerrado.
18	Conversión de caucho (>15).		20(1)	25(2)			25 por 100 de entrada de disolvente.	(1) Si se utilizan técnicas que permiten la reutilización del disolvente recuperado, el valor límite de emisión en gases residuales será de 150. (2) El valor límite de emisión difusa no incluye el disolvente vendido como parte de productos o preparados en un recipiente hermético.
19	Extracción de aceite vegetal y grasa animal y actividades de refinado de aceite vegetal (>10).						Grasa animal: 1,5 kg/t. Ricino: 3,0 kg/t. Colza: 1,0 kg/t. Girasol: 1,0 kg/t. Soja (prensada normal): 0,8 kg/t. Soja (láminas blancas): 1,2 kg/t. Otras semillas y otra materia vegetal: 3 kg/t (1). 1,5kg/t (2).	(1) Los valores límite de emisión total para instalaciones que procesan series especiales de semillas y otras materias vegetales deberán ser establecidos por las autoridades competentes sobre la base de casos individuales, aplicando las mejores técnicas disponibles. (2) Se aplica a todo proceso de fraccionamiento, excluido el desgomado (eliminación de la goma del aceite). (3) Se aplica al desgomado
20	Fabricación de productos farmacéuticos (> 50).		20(1)	5(2)	15(2)		5 por 100 15 por 100 de entrada de disolvente -	(1) Si se utilizan técnicas que permiten la reutilización del disolvente recuperado, el valor límite de emisión en gases residuales será de 150. (2) El valor límite de emisión difusa no incluye el disolvente vendido como parte de productos o preparados en un recipiente hermético.

Para poder cumplir las especificaciones marcadas por la legislación, la industria se está viendo obligada a modificar sus actuales esquemas de producción y/o a buscar procesos alternativos para conseguir alcanzar los requisitos medioambientales, aunque en muchos casos no pueden alcanzar dichos niveles. Por todo ello, existe un gran interés en tecnologías eficaces para la eliminación de COVs, ya estén instauradas en el proceso de fabricación o para eliminar los COVs del ambiente.

1.1.3. Opciones tecnológicas para la eliminación de COVs.

La emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) al ambiente debe limitarse lo máximo posible. Así, los COVs se han relacionado con el “smog fotoquímico”, la destrucción de la capa de ozono [7, 8] y muchos de ellos son tóxicos y/o cancerígenos [9]. Por este motivo, la legislación es cada vez más exigente en cuanto a los límites de emisión de estos compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera y es conveniente desarrollar y optimizar tecnologías para la eliminación de los mismos.

Hoy en día existen varias tecnologías para la eliminación de COVs, que se pueden dividir en dos grupos principales (Figura 1.1):

- Los que eliminan los COVs sin destruirlos, como por ejemplo:
 - Adsorción: Los gases se retienen sobre la superficie del adsorbente por enlaces débiles, lo que permite regenerar fácilmente el adsorbente.
 - Absorción: Se consigue haciendo circular por una columna de relleno a contracorriente la corriente de gas contaminado y el líquido absorbente, en el cual los COVs son más o menos solubles. Es eficaz especialmente a concentraciones altas.
 - Condensación: Se utiliza cuando los COVs a depurar tienen un punto de ebullición por encima de los 50°C o con un punto de congelación por encima de -150°C, pudiendo ser recuperado. Se consigue licuando o congelando los COVs para separarlos de la corriente de aire.

- Separación con membrana: Consiste en separar los vapores orgánicos del aire haciéndoles pasar a través de una membrana.

- Los que los eliminan al destruirlos, como por ejemplo:
 - Oxidación térmica: Se debe al efecto de la temperatura, los COV se combinan con el oxígeno para formar CO₂, vapor de agua y aquellos óxidos de los elementos que forman parte del COV.
 - Oxidación catalítica: La presencia de catalizador permite que la reacción de oxidación tenga lugar a temperaturas mucho más bajas.
 - Oxidación fototermocatalítica: La oxidación termocatalítica de COV tiene las ventajas de alta actividad, buena selectividad y alta durabilidad de los catalizadores, pero requiere un alto consumo de energía. Por el contrario, la tecnología fotocatalítica puede utilizar energía solar inagotable para la purificación de contaminantes del aire en condiciones suaves [10]. Sin embargo, la oxidación fotocatalítica tiene una eficiencia de eliminación de los COV muy baja [11, 12]. Por lo tanto, considerando el alto consumo de energía de la termocatálisis y la baja eficiencia de degradación de la fotocatalisis, la combinación de termocatálisis con fotocatalisis sería una técnica a considerar.
 - Biofiltración: Esta tecnología utiliza la capacidad que tienen algunos microorganismos aerobios para descomponer los COVs en CO₂ y H₂O. Se hace pasar el gas a depurar a través del lecho filtrante y se deja que los microorganismos actúen.

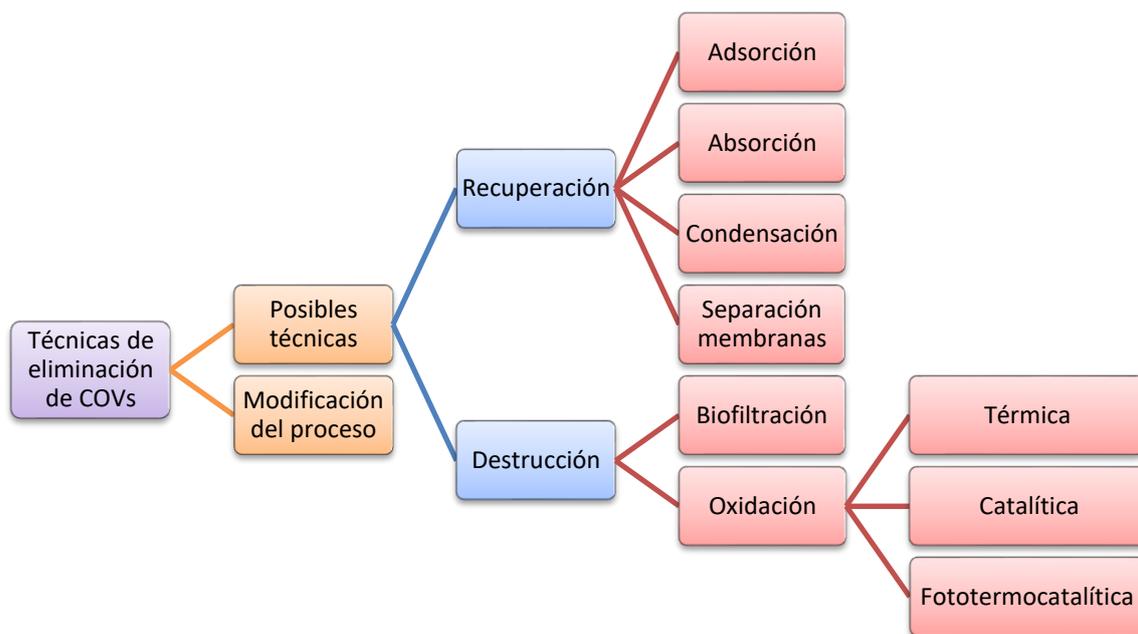


Figura 1.1. Técnicas de eliminación de COVs.

Para la elección de una tecnología se deben tener en cuenta distintos parámetros como por ejemplo el tipo de COV, saber si el proceso es continuo o discontinuo, la relación caudal/concentración y la concentración de COV a tratar (Tabla 1.3 y Tabla 1.4).

Tabla 1.3. Idoneidad de varias tecnologías de reducción de COV para la concentración de COV [13]

Metodo de eliminación	Concentración mínima (ppm)	Concentración máxima (ppm)
Oxidación térmica (sin recuperación de calor)	20	1000
Oxidación térmica (con recuperación de calor)	1000	30000
Oxidación catalítica	10	10000
Adsorción	20	20000
Absorción	1000	20000
Condensación	6000	10000
Biofiltración	500	2000
Separación con membrana	1	1000
Oxidación por UV	1	30000

Tabla 1.4. Clasificación de las tecnologías de control de emisiones de hidrocarburos para diferentes parámetros [14].

Parámetro	Tecnología para el control de COV							
	Condensación	Absorción	Adsorción	Incineración	Oxidación regenerativa	Oxidación catalítica	Combustión BIF	Bio-filtración
Tipo de COV								
Hidrocarburos gases	F	B	D	A	A	A	A	B
Hidrocarburos condensados	A	A	A	A	A	A	A	B
Relación								
Bajo/ Bajo	B	A	A	B	D	A	A	C
Alto/ Bajo	C	A	A	C	A	A	A	C
Bajo / Alto	A	D	D	A	D	D	C	B
Alto / Alto	A	D	D	A	D	D	C	B
Tipo de proceso								
Proceso continuo	A	A	A	A	A	A	A	A
Batch o proceso discontinuo	A	A	A	D	D	D	D	C

Clasificación: A= Excelente; B=Bien; C=Satisfactoria; D=Mala; F=Inaceptable

Aunque las diferentes opciones tecnológicas presentan ventajas y desventajas la oxidación catalítica es especialmente interesante. Por ejemplo, la oxidación térmica es un método de control simple que generalmente necesita temperaturas superiores a 900°C, lo que requiere un aporte de energía importante y genera en muchos casos subproductos no deseados. Sin embargo, la oxidación catalítica requiere menor temperatura y por tanto una inferior necesidad de aporte energético y una menor formación de subproductos indeseables. Así, considerando tanto las tecnologías que destruyen como las que no destruyen el COV, la oxidación catalítica heterogénea puede considerarse como una de las mejores opciones, si no la mejor, especialmente si la concentración del COV es baja y el proceso es continuo [15, 16].

La eliminación de COVs a través de la oxidación catalítica ofrece ventajas significativas sobre otros métodos de eliminación de COVs, ya que permite la destrucción completa a temperaturas relativamente bajas con un alto rendimiento. Por ello, a continuación, nos centramos en la oxidación catalítica y en los parámetros que afectan a esta reacción.

1.1.4. Parámetros que afectan a la oxidación catalítica de COVs.

Algunos de los parámetros operativos más importantes que influyen en la eficiencia del proceso son la temperatura de funcionamiento, el precalentamiento del sistema, la velocidad espacial, la naturaleza y concentración de los COVs en la corriente efluente. Aparte de estos factores se deberá tener en cuenta, aspecto particularmente importante, la naturaleza del catalizador.

- Temperatura:

La temperatura requerida para la oxidación completa de un COV no puede usarse de forma independiente como factor de control, ya que esta varía según los COV presentes, sus concentraciones y el catalizador empleado. El uso de altas temperaturas aumenta la eficiencia de destrucción de COV, pero puede favorecer la desactivación del catalizador, lo que conlleva una reducción de la actividad.

Según Prasad et al. [16] la evolución de la oxidación total al aumentar la temperatura sigue algunas pautas generales. A temperaturas más bajas no se observa actividad, pero al aumentar la temperatura inicialmente tiene lugar reacción en la superficie del catalizador. En este régimen, la velocidad de reacción aumenta exponencialmente con la temperatura. Un aumento adicional de la temperatura da como resultado la aparición de limitaciones impuestas por la transferencia de calor y masa, a pesar de que la reacción todavía tiene lugar en la superficie del catalizador. Finalmente, un aumento adicional de la temperatura puede dar lugar a la aparición de reacciones homogéneas en fase gaseosa, que pueden llegar a ser predominantes, reduciendo la influencia del catalizador.

- Influencia del precalentamiento:

La eficacia de un proceso de oxidación catalítica puede mejorarse precalentando el gas efluente antes de la combustión catalítica. Si se precalienta a temperatura suficientemente alta, el proceso combina eficazmente los métodos de oxidación térmica y catalítica. La combinación con el proceso de oxidación térmica mejora en algunos casos puede mejorar significativamente la eficacia de la oxidación catalítica posterior. Por ejemplo, Tichenor y Palazzolo [18] han determinado la contribución relativa a la eficiencia de eliminación de un precalentador operando en un rango de temperaturas 300-450°C. La etapa de precalentamiento contribuyó significativamente a la eficiencia de oxidación, particularmente a temperaturas más altas.

Además, los productos de la oxidación térmica pueden influir en la actividad del catalizador. Esto se ha observado en diferentes trabajos de investigación. Zieba et al. [19], mostró que se produce una oxidación térmica durante el precalentamiento, lo que provoca una oxidación del 5-20% del contenido del COV. En este estudio se investigaron los efectos del precalentamiento en la oxidación de etileno, metano y tolueno, sobre catalizadores típicos (Pt/alúmina y óxidos de cobre/cobalto/manganeso soportados sobre alúmina) con temperaturas en el rango 50-500°C. Los resultados para el sistema que incorpora precalentamiento de los COV se compararon con los de un sistema convencional sin precalentamiento. Con el precalentamiento se observó un aumento de la eficiencia de oxidación del 5-30%. Esta mejora se relacionó con la oxidación térmica, que actuaba como una fuente de radicales, que potenciaba la siguiente etapa de oxidación catalítica.

- Efecto de la velocidad espacial:

La velocidad espacial tiene un efecto significativo sobre la actividad de oxidación total de COV [20]. A medida que aumenta la velocidad espacial, la eficiencia de eliminación generalmente disminuye, como se espera en reacciones catalizadas heterogéneamente. Para la industria se prefiere un catalizador capaz de alcanzar alta actividad de oxidación total a velocidades espaciales relativamente altas, sin reducir la selectividad a CO₂.

- Efecto de la concentración de COV:

La oxidación catalítica es ideal para la destrucción de bajas concentraciones de COV, (Tabla 1.3) y esta es una gran ventaja para esta técnica de reducción, ya que permite la eliminación de niveles bajos de COV de los flujos residuales, lo cual es esencial para que la industria cumpla con la legislación actual sobre contaminación del aire.

- Tipo de COV:

Cada COV se elimina a una temperatura específica según su composición química, el tipo de catalizador y las condiciones de reacción utilizadas. La facilidad para la eliminación de los COV por combustión catalítica puede correlacionarse generalmente con la clase química del compuesto, de modo que se puede observar un orden general de reactividad. Por ejemplo, Tichenor y Palazzolo [18] determinaron, para un catalizador bimetálico de Pt/Pd en un monolito cerámico, la reactividad de una serie de compuestos químicos. De acuerdo con sus resultados se obtuvo el siguiente orden de reactividad (de mayor a menor facilidad de eliminación):

alcoholes> aldehídos> aromáticos> cetonas> acetatos> alcanos> hidrocarburos clorados

Todos los compuestos probados se oxidaron totalmente, con la excepción de los hidrocarburos clorados, que se observó que desactivaban parcialmente el catalizador. Los hidrocarburos clorados son frecuentemente difíciles de eliminar, ya que tanto los reactivos clorados como los productos envenenan el catalizador, desactivándolo y disminuyendo la actividad.

- Efecto de las mezclas de COV:

Los efluentes de gases industriales normalmente consisten en mezclas de distintos COVs, por lo que se debe determinar los efectos causados por la interacción entre los componentes de una mezcla de COVs. Los efectos de usar diferentes composiciones de mezcla rara vez son predecibles y la mayoría de estudios sólo se concentran en corrientes que contienen un solo componente. Si hay poca o ninguna interacción entre los componentes de una mezcla, se esperaría que la mezcla se elimine con una eficacia similar a la de los componentes puros. Sin embargo, esto no suele ocurrir. Por ejemplo, sobre un catalizador de Pt / Pd a 305°C, se observó una conversión del 90% de hexano si este hidrocarburo se alimentaba solo, mientras que la conversión disminuía hasta el 75% si el hexano estaba presente en una mezcla con isopropanol, metiletilcetona, acetato de etilo y benceno [18]. Sin embargo, estos efectos no son universales, ya que el mismo estudio determinó que la destrucción del acetato de etilo

es mayor cuando está presente en una mezcla de hidrocarburos que cuando está presente solo, y no hubo diferencia observable en la eficiencia de destrucción del benceno cuando se oxida.

Como se ha comentado anteriormente, los COVs implican una gran variedad de compuestos con diferentes grupos funcionales que pueden emitirse desde varias fuentes. Entre ellos, los alcanos lineales de cadena corta son algunos de los más difíciles de destruir [21] y los aromáticos son algunos de los más tóxicos [22]. En la presente tesis se ha seleccionado un hidrocarburo representativo de cada uno de los grupos mencionados para el presente estudio, propano y tolueno. El propano se emite a la atmósfera desde una gran variedad de fuentes como vehículos LPG y fuentes estacionarias de energía. El tolueno a pesar de su toxicidad también se emite abundantemente a la atmósfera, ya que es un disolvente muy común y también como un reactivo en procesos industriales.

1.1.5. Catalizadores descritos para la eliminación de COV's.

En la reacción de oxidación catalítica heterogénea para la eliminación de COVs, las características del catalizador seleccionado son determinantes. Así, no sólo se buscan catalizadores altamente activos y con escasa producción de subproductos tóxicos, si no que también tienen que presentar una larga vida útil y una escasa desactivación para su utilización en la industria.

Los catalizadores empleados actualmente suelen estar basados en metales nobles, en particular en platino y paladio. Estos elementos no forman óxidos estables permaneciendo como metales reducidos durante las reacciones de oxidación a bajas temperaturas, y esto se ha asociado con una alta actividad catalítica [23]. También pueden llegar a ser efectivos catalizadores basados en óxidos metálicos, principalmente de metales de transición, aunque suelen presentar reactividades inferiores a las alcanzadas con catalizadores basados en metales nobles.

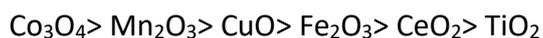
El desarrollo de catalizadores de metales nobles y óxidos de metales de transición para la oxidación catalítica de COV se ha descrito ampliamente en la literatura [16, 24-29].

Se han publicado diversas revisiones centradas en la combustión catalítica de COVs [16,24,25,27,28] y COVs clorados [26,29] y en ellas se muestran que aunque los catalizadores basados en metales nobles como el platino y el paladio son actualmente los más eficientes para la oxidación total de hidrocarburos [26], el uso de óxidos metálicos de metales no nobles ofrece considerables ventajas económicas debido a que se disminuyen los costes del proceso [27].

Aunque se ha visto que los catalizadores basados en metales nobles son más activos y parecen ser los catalizadores más eficientes en la oxidación total de hidrocarburos, presentan desventajas, mayoritariamente el coste y también por la desactivación por contacto con cloro, azufre... En el presente trabajo nos vamos a centrar en catalizadores basados en metales no nobles ya que son más económicos y pueden presentar rendimientos muy aceptables.

El óxido de cobalto [30, 31], el óxido de manganeso [32] pero también el óxido de hierro [33, 34] son los óxidos que más se aproximan en su comportamiento catalítico al de los metales nobles.

Entre los óxidos de metales no nobles el Co_3O_4 es probablemente el más activo para la oxidación total de COVs, aunque esta afirmación hay que tomarla con cuidado puesto que los COVs son un tipo muy general de compuestos con diferentes grupos funcionales y características que hace que la reactividad relativa pueda variar dependiendo del subgrupo de COV [22, 35]. Ya, en 1927, se estudió la oxidación catalítica de metano usando una amplia gama de metales y óxidos metálicos. Algunos de los catalizadores que se investigaron fueron el óxido de uranio, óxido de torio, óxido de cerio, platino, níquel, cobre y cobalto. De los muchos catalizadores probados el Co_3O_4 obtuvo la mayor actividad catalítica [36]. En otro estudio más reciente se determinó la actividad catalítica de una serie de óxidos de metales no nobles en la oxidación de alcanos ligeros ($\text{C}_1\text{-C}_3$) [37]. De acuerdo con su actividad catalítica se obtuvo el siguiente orden:



Se ha comprobado que el Co_3O_4 puede mostrar una actividad superior a la de los catalizadores de paladio y platino soportados, especialmente si el óxido de cobalto presenta un área superficial elevada [38]. Liu y sus colaboradores [39] probaron Co_3O_4 nanocrystalino obteniendo excelentes actividades para la combustión catalítica de propano, llegando a conversión completa a 240 °C. Propusieron que una alta concentración de especies superficiales de oxígeno electrófilo (O^-) son importantes para lograr una alta actividad.

Sin embargo, el uso de Co_3O_4 presenta una gran desventaja ya que a temperaturas altas puede tener lugar una desactivación importante. Esto se debe principalmente a dos factores: i) la transformación de la fase Co_3O_4 activa en CoO , fase menos activa [40] o ii) a la sinterización y aglomeración de las partículas de Co_3O_4 [38, 41].

Para superar esta limitación se ha estudiado la adición de algunos promotores como el niobio para aumentar la estabilidad y prevenir esta sinterización, [42] aunque la actividad se ve afectada negativamente. Otra opción sería soportar el Co_3O_4 para mejorar el rendimiento catalítico. Así, se han probado como soportes diferentes tipos de alúmina [38] en la oxidación total del propano. Se observó que los catalizadores soportados presentan una actividad catalítica tanto por gramo de catalizador como por centro de cobalto inferior a la del el óxido de cobalto sin soportar. El soporte de óxido de cobalto también condujo a la formación de especies de Co-Al-O con baja reducibilidad y, en consecuencia, con una menor actividad.

El óxido de cobalto, Co_3O_4 , puede considerarse para la oxidación catalítica de COVs aromáticos. Sin embargo, se ha descrito que el CeO_2 presenta una mayor actividad catalítica. Así, en unas condiciones determinadas la oxidación completa de tolueno se alcanzó a 240 °C, al igual que en el caso de p-xileno, mientras que el benceno fue más refractario y no se alcanzó la conversión completa incluso a 300 °C. A la vista de los resultados obtenidos con distintos catalizadores de CeO_2 se concluyó que no era el área

superficial, sino las propiedades redox las que determinaban las diferentes actividades de los catalizadores de óxido metálico [43].

Como se ha observado para otros óxidos metálicos, el CeO_2 sin soportar se mostró más activo que el CeO_2 soportado en alúmina [44], que solo pudo alcanzar la conversión total de tolueno a una temperatura ligeramente inferior a $300\text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones similares. Otros catalizadores de óxidos metálicos estudiados para la eliminación de compuestos aromáticos son CeO_2 , CuO , Fe_2O_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 (rutilo).

A diferencia de la combustión de aromáticos, el CeO_2 presenta baja reactividad para la combustión de alcanos ligeros, pero es muy buen soporte y promotor del Co_3O_4 , como demostraron Liotta y colaboradores [40].

El óxido de manganeso es probablemente, después del óxido de cobalto, el óxido metálico más prometedor para la oxidación total de alcanos de cadena corta. Busca y colaboradores [33] demostraron que las fases $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ y Mn_3O_4 presentan una alta actividad, para la combustión de propano y propeno. Para algunas composiciones específicas en la oxidación de propano, algunos catalizadores $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mostraron una actividad comparable o superior a la de Mn_3O_4 . En otro estudio de la oxidación total de metano se observó que catalizadores soportados fueron menos activos que el óxido de manganeso másico [33, 45], y se demostró que la alúmina es mejor soporte que el TiO_2 y SiO_2 . Por otro lado, Zaki y colaboradores [46] estudiaron la oxidación total de metano sobre catalizadores de óxido de manganeso soportados en ZrO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Descubrieron que $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ era el mejor soporte y que el catalizador soportado era más activo que el $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, enfatizando la importancia de la fuerte acidez del soporte de sílice-alúmina para lograrlo. Aparentemente, la activación del enlace C-H, que es la etapa controlante de la velocidad en la oxidación de alcanos, se ve favorecida por una superficie fuertemente ácida como la de la sílice-alúmina.

Finalmente, el caso del óxido de hierro es especialmente interesante ya que es, de estos óxidos metálicos no nobles, el más barato, el más abundante y el menos tóxico. Otra ventaja adicional del óxido de hierro es la alta temperatura a la que tiene lugar la sinterización con lo que se puede evitar o mitigar la desactivación de los catalizadores.

En cualquier caso, la calcinación y las temperaturas de reacción deben controlarse para evitar problemas de estabilidad [47]. Más detalles sobre este tipo de catalizadores se muestran en el Capítulo 4.

En el presente trabajo se han estudiado diferentes preparaciones de óxido de hierro másico y soportado para la oxidación total de propano y tolueno. Se han escogido dos hidrocarburos representativos de dos grupos muy importantes de COVs: propano como molécula modelo de alcanos ligeros y tolueno como ejemplo de compuesto aromático. Tanto los alcanos ligeros como los aromáticos presentan una reactividad no muy elevada. Así, el propano presenta enlaces C-H primarios y secundarios relativamente fuertes. Como en estas reacciones la activación de un enlace C-H es probablemente el paso limitante y determina la velocidad de reacción, la activación de la molécula de propano requerirá temperaturas relativamente altas. Una vez que se rompe el primer enlace C-H, la formación de dióxido de carbono tiene lugar con cierta facilidad [48]. En el caso del tolueno, a pesar de contener dobles enlaces, estos son relativamente estables, presentando una reactividad menor que la de hidrocarburos no aromáticos similares que contienen dobles enlaces. Esta estabilidad se ha asociado a la deslocalización de electrones en los anillos aromáticos.

1.2 Deshidrogenación oxidativa de etano (DHO).

1.2.1. Generalidades (olefinas, importancia del etileno, revalorización, usos)...

La catálisis es fundamental en la industria química. De hecho, la catálisis participa de alguna manera en la producción de aproximadamente el 90% de los productos químicos industriales [49, 50]. Entre las reacciones catalíticas, las de oxidación selectiva son posiblemente las más importantes. Se consideran reacciones de oxidación selectiva aquellas en las que el oxígeno se incorpora parcialmente en el hidrocarburo o en el agua producida. Así, en este tipo de reacciones se incluyen reacciones de oxidación parcial para formar compuestos parcialmente oxigenados y reacciones de deshidrogenación oxidativa.

En la actualidad, los productos de oxidación selectiva representan aproximadamente el 25% de los compuestos orgánicos industriales que se producen [49, 50, 51]. La mayoría de los productos obtenidos son monómeros, que se han obtenido a partir de hidrocarburos ligeros. Indicar que la mayoría de estas materias primas están directa o indirectamente aisladas del petróleo y el gas natural.

El interés que presentan las reacciones de oxidación selectiva se puede corroborar por el elevado número de revisiones publicadas en los últimos años. A continuación, comentaremos algunas reseñas representativas. Dadyburjor y col. [52] revisó las reacciones de oxidación selectiva utilizando óxidos mixtos. Sokolovskii y col. [53] expusieron los principios fundamentales de los catalizadores de oxidación selectiva mientras que Davidov y Ovsitser [54] mostraron los avances en el estudio de los mecanismos de activación selectiva de alcanos. Albonetti y col. [55] propusieron los aspectos clave de la oxidación selectiva. Grzybowska-Swierkosz repasó los avances llevados a cabo en reacciones de oxidación selectiva [56, 57]. Hutchings y Scurrrell propusieron los principales puntos a considerar para el diseño de catalizadores de oxidación selectiva y se preguntaron si existen avances significativos en este campo en los últimos años [58]. Cavani realizó una revisión de las reacciones de oxidación selectiva

enfaticando los aspectos de sostenibilidad [59]. Wachs y Routray se centraron en óxidos mixtos másicos [60]. Vedrine ha propuesto recientemente los principales parámetros que determinan la oxidación selectiva y las reacciones de deshidrogenación oxidativa, especialmente considerando aquellas reacciones que utilizan alcanos como alimento [61, 62, 63]. El estudio de catalizadores soportados para la deshidrogenación oxidativa está en el punto de mira de diversos grupos de investigación [64, 65].

De acuerdo con los artículos de revisión citados anteriormente, el diseño de catalizadores eficientes en reacciones de oxidación selectiva no es sencillo, especialmente si las materias primas son muy estables, como es el caso de los alcanos ligeros. En general, los catalizadores que se utilizan en reacciones de oxidación selectiva deben proporcionar un suministro controlado de oxígeno a la molécula de hidrocarburo con el objetivo de prevenir la formación de productos de oxidación total. Lamentablemente, el producto de reacción deseado es a menudo menos estable que el reactivo, lo que conduce a su descomposición en óxidos de carbono.

En una serie de interesantes artículos Grasselli propuso algunos principios fundamentales que son comunes en los catalizadores más eficientes en catalizadores de oxidación selectiva, los denominados “siete pilares” (Figura 1.2) [66-68]:

1. El oxígeno de red es más propenso a generar productos de oxidación selectiva que el oxígeno molecular en fase gas.
2. Los catalizadores más selectivos deben presentar enlaces Me-O ni muy fuertes ni muy débiles.
3. Es necesario que haya una estructura (cristalina) apropiada sobre la cual se situen los centros activos (en la superficie). Esta estructura debe ser lo suficientemente estable para evitar un colapso estructural, ser compatible con la superficie activa y poder acomodar las vacantes aniónicas.
4. Se requieren óxidos metálicos con propiedades redox.
5. En muchos casos es fundamental la multifuncionalidad de los centros activos.
6. Los centros activos deben estar lo suficientemente aislados como para evitar la descomposición o sobreoxidación del producto de oxidación selectiva.
7. En muchos casos es necesaria la cooperación entre diferentes fases si no se puede obtener una fase multifuncional.

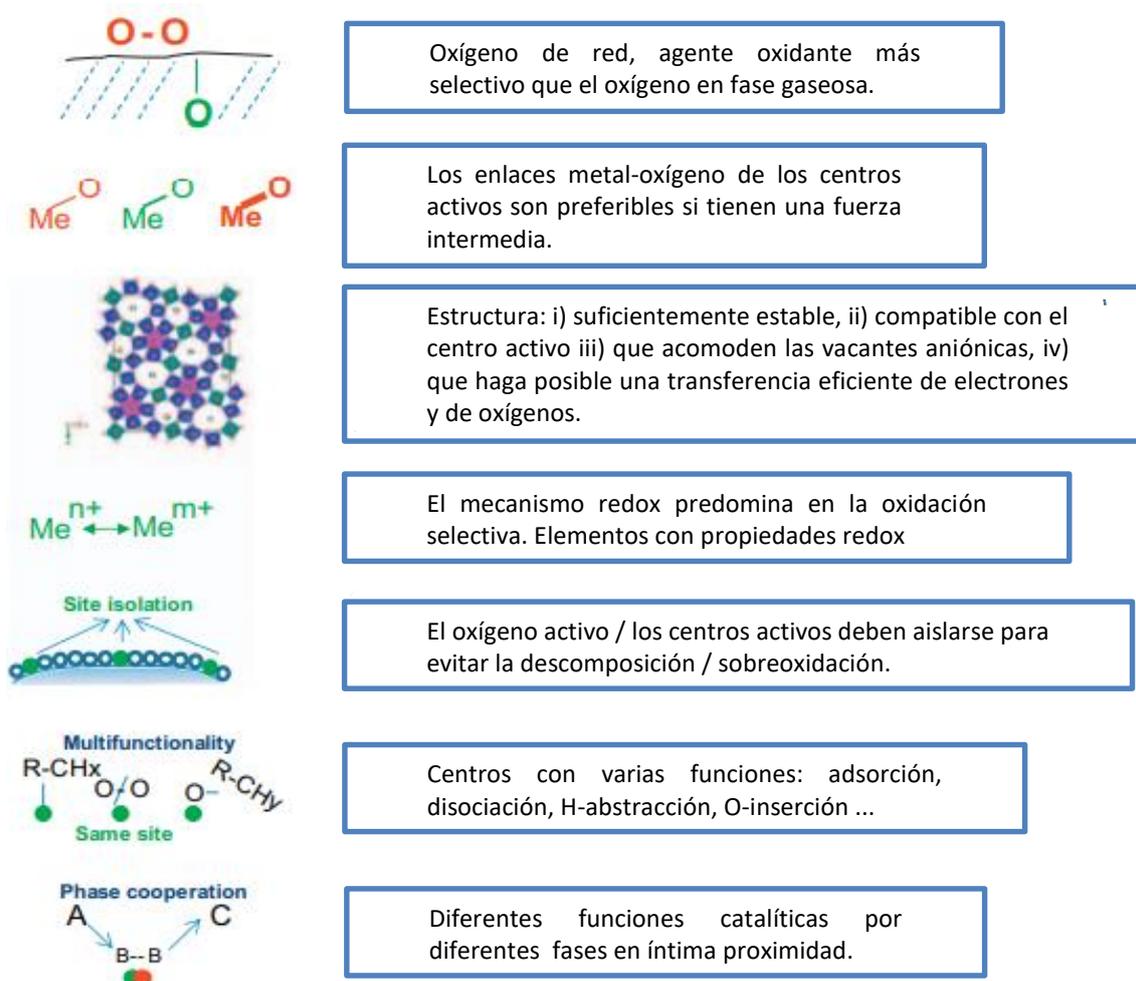


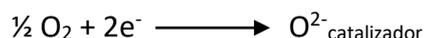
Figura 1.2. Siete pilares de la catálisis de oxidación selectiva propuestos por Grasselli. Fuente: [66-68].

Globalmente, en los pilares de Grasselli se lleva a cabo un resumen de los principios comúnmente aceptados que definen los catalizadores eficientes en reacciones de oxidación selectiva. Así, se sabe que los oxígenos de red suelen incorporarse en mayor grado en productos de oxidación selectiva mientras que el oxígeno en fase gas suele conllevar la oxidación total del hidrocarburo alimentado. Esto está relacionado con el hecho de que las reacciones de oxidación selectiva tienen lugar principalmente mediante un mecanismo redox (Mars-Van Krevelen) en los que el oxígeno selectivo es el de red.

La Figura 1.3 muestra el mecanismo de reacción redox propuesto por Mars y Van Krevelen en 1954 [69]. Este mecanismo consiste en la adsorción sobre un centro activo del catalizador de una molécula de hidrocarburo. Entonces un oxígeno de red unido a un catión metálico M_1^{n+} , se encarga de la abstracción del primer hidrógeno. Las siguientes abstracciones del resto de hidrógenos y la incorporación de un átomo de oxígeno del catalizador a la molécula de hidrocarburo dan lugar a la formación de un producto de oxidación parcial y H_2O [70, 71].



Después, el oxígeno de red de un centro próximo M_2^{n+} se difunde hacia el centro activo que se ha reducido por el alcano para reemplazar el oxígeno perdido durante la reacción. Finalmente, el oxígeno molecular alimentado se incorpora al centro M_2^{n+} (adsorción y disociación del O_2) y lo reoxida a M_2^{n+} , situándose ahora en la posición de oxígeno de red y entrando a formar parte de la estructura del catalizador. De acuerdo con este modelo, la oxidación catalítica de un hidrocarburo conlleva la reducción de un centro del catalizador por el hidrocarburo (etapa limitante a altas temperaturas de reacción), y la reoxidación del catalizador a través de otro centro por el oxígeno molecular alimentado (etapa limitante a bajas temperaturas)



El ciclo redox se completa con el oxígeno de red y por la transferencia de electrones entre los dos centros del catalizador involucrados.

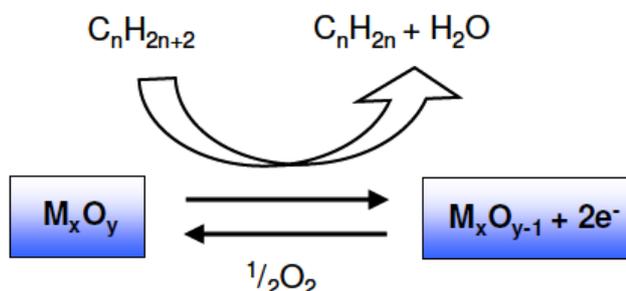


Figura 1.3. Mecanismo Mars-Van Krevelen simplificado

Además del mecanismo de Mars-Van Krevelen, que es el principal en reacciones de oxidación selectiva, se han propuesto otros mecanismos, entre los que destacan los mecanismos de Langmuir-Hinshelwood y de Eley-Rideal.

La diferencia entre los modelos de Mars van Krevelen y el de Langmuir-Hinshelwood radica en la naturaleza de los centros activos formados sobre la superficie del catalizador. El modelo de Mars-Van Krevelen propone un mecanismo de oxidación-reducción en los centros activos con un papel dominante del oxígeno de red mientras que la hipótesis de Langmuir-Hinshelwood postula centros activos de adsorción sobre los cuales los reactantes interactúan y se transforman en productos (papel dominante del oxígeno molecular en fase gas adsorbido en la superficie del catalizador).

A diferencia de los otros dos modelos, el mecanismo de Eley-Rideal, considera que no se adsorben todos los reactantes en la superficie del catalizador. Así, en la reacción intervienen sustancias adsorbidas en la superficie del catalizador y sustancias no adsorbidas. En ocasiones, el mecanismo de Eley-Rideal se considera como una variedad del mecanismo de Langmuir en el que uno de los reactantes no se adsorbe sobre la superficie del catalizador [72, 73].

Las materias primas más estudiadas en las reacciones de oxidación selectiva son:

- las olefinas ligeras
- los aromáticos ligeros (BTX fundamentalmente)
- los alcanos ligeros
- la biomasa (productos derivados de la biomasa)

Las reacciones de oxidación selectiva a partir de olefinas ligeras han sido ampliamente estudiadas e implantadas en la industria. De hecho, las olefinas se pueden considerar como las materias primas más importantes en reacciones de oxidación selectiva debido al alto rendimiento a los productos deseados que se suele alcanzar. La no fácil obtención de las olefinas así como una toxicidad media son sus principales inconvenientes. En el caso de los aromáticos hay todavía diversos procesos que los usan aunque su alta toxicidad hace desaconsejable el desarrollo de nuevos procesos a nivel

industrial. Actualmente, el interés principal se centra en la funcionalización de los dos últimos grupos (alcanos y biomasa). Las principales ventajas del uso de alcanos se basan en su alta disponibilidad, su baja toxicidad y su bajo precio. Por ejemplo, el precio de etano es considerablemente inferior al precio de etileno (típicamente difieren por un factor de 2-3). En el caso de la biomasa sus principales ventajas son su bajo precio y su benignidad desde un punto de vista medioambiental. Desafortunadamente, los resultados obtenidos no son globalmente satisfactorios ni con alcanos ni, especialmente, con los derivados de la biomasa.

En la siguiente Tabla 1.5 se muestra el estado de desarrollo en el que se encuentran reacciones representativas de oxidación selectiva usando como materias primas olefinas o alcanos.

Tabla 1.5. Reacciones de oxidación selectiva: comparación entre olefinas y alcanos como materia prima [14].

Producto final	Olefina				Alcano			
	Reactivo	Catalizador	Estado actual	Comentarios	Reactivo	Catalizador	Estado actual	Comentarios
Óxido de etileno	Eteno	Ag-K-Cl con alumina	Industrial	Alta selectividad (90% a baja conversión (15%))	Etano	---	No desarrollado	Pocos esfuerzos, ya que presenta baja viabilidad.
Acetaldehído	Eteno	Pd, Cu, Ag	Industrial	Reemplaza el proceso anterior de etanol y acetileno	Etano	Mo/SiO ₂ , molibdatos alcalinos	No desarrollado	Rendimientos por debajo del 5%
Acetato de vinilo	Eteno	Pd, copper	Industrial	Generalmente bajo rendimiento, selectividad. 90%	Etano	---	No desarrollado	---
Cloruro de vinilo	Eteno	Basado en Pd-Cu/Cl/Ce	Industrial	Rendimiento del 90%	Etano	Basado en Cu/Cl/Ce	Planta piloto	Aún no es competitivo frente al proceso de olefinas
Ácido acético	Eteno	Pd/POM	Industrial incipiente	Aún menos utilizado que el proceso de carbonilación del metanol.	Etano	Pd-Mo/V/Nb	Planta piloto	Prometedor. Barato
Etileno	---	---	---	---	Etano	MoVTeNb NiO promovido	Alto desarrollo Aún no industrial	Rendimientos superiores al 70%, más que el craqueo al vapor
Óxido de propileno	Propileno	Ti-silicalite TS-1. Au/TiO ₂	1. Industrial 2. Investigación	Usando ROOH o H ₂ O ₂ , fase líquida H ₂ O ₂ in situ (H ₂ / O ₂)	Propano	---	No desarrollado	Pocos esfuerzos, ya que presenta baja viabilidad
Acroleína	Propileno	Bi-Mo-(Fe,Co,K)	Industrial	Altos rendimientos 85% Más de 60 años comercializados	Propano	(Ag)BiMoV	No desarrollado	Rendimientos bajos. Reacción / producto de diferente estabilidad
Acrilonitrilo	Propileno	Bi-Mo-(Fe,Co,K)	Industrial	Altos rendimientos de ca. 80% Proceso de paradigma	Propano	Mo/V/(Te,Sb)/Nb	Industrial incipiente	Nuevo éxito en el uso de alcanos (50% de rendimiento por paso)
Ácido acrílico	Propileno	Bi-Mo-(Fe,Co,K) + MoVW Dos pasos	Industrial	Mejor que en 1 paso. Rendimiento de aprox. 80% -85%	Propano	Mo/V/(Te,Sb)/Nb	Alto desarrollo	Prometedor
Propileno	---	---	---	---	Propano	V/Silicalita	Todavía no industrial Bajo desarrollo	Rendimiento hasta 40% El propileno se descompone fácilmente en COx
Anhídrido maleico	1. Benceno 2. 1-Buteno	1. V-Mo-O 2. VPO	1. Industrial 2. Industrial pero simbólico	Casi completamente reemplazado por el proceso de alcanos	n-Butano	V-P-O	Industrial	Rendimientos >60%. Pocos subproductos. El mayor acierto
Butadieno	Butilenos	Basado en Bi-Mo-	Industrial pero simbólico	No es competitivo con el craqueo con vapor	n-Butano	1. V-catalizador (ox.) 2. Cr/Alumina (no ox.)	Investigación Industrial abandonado	No es competitivo con el craqueo por vapor.
Metacroleína	i- Butilenos	Bi-Mo-(Fe,Co,K)	Industrial	Rendimiento del 85%	i-Butano	POM, Mo-V-O	Investigación	Bajo rendimiento Baja estabilidad del POMs
Ácido metacílico	i- Butilenos	Bi-Mo-(Fe,Co,K) + MoVW Dos pasos	Industrial	Rendimiento del 80% en dos pasos con acroleína como intermedio	i-Butano	Sn-Sb-O, POM	Alto desarrollo	Mayor rendimiento (65%) que la acroleína
Isobutileno	---	---	---	---	i-Butano	VOx/support	Bajo desarrollo	Bajo rendimiento <15% Falta estabilidad del producto

Como puede observarse en la Tabla 1.5 anterior, el nivel de desarrollo en procesos a partir de olefinas es mucho mayor que el de sus reacciones análogas empleando alcanos. De hecho, las olefinas de cadena corta son compuestos muy empleados como materia prima en infinidad de procesos de producción industrial, como puede ser la obtención de compuestos, disolventes, y monómeros. Más específicamente, el etileno es probablemente la materia prima más importante en la industria química. Se emplea en la producción de la mayoría de resinas plásticas y productos intermedios como el polietileno (el más importante), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno, el etilenglicol, el etilbenceno, el acetato de vinilo, α -olefinas o el óxido de etileno como se puede observar en la Figura 1.4 [74-77].

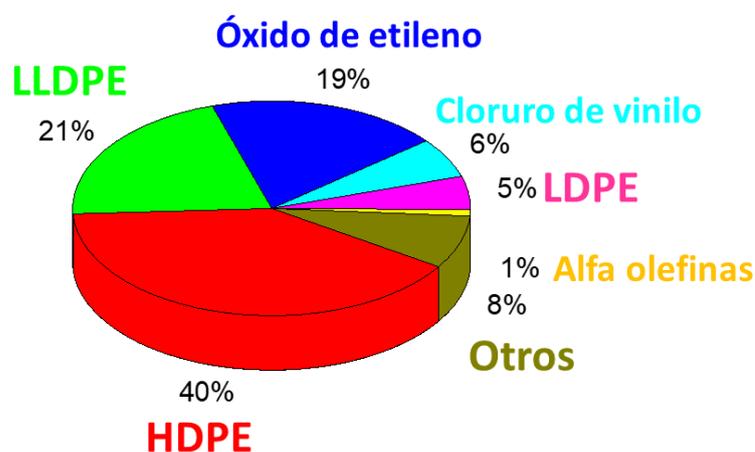


Figura 1.4. Compuestos sintetizados a partir de etileno a nivel industrial (2016). El % se corresponde con la proporción de etileno empleada para la obtención de ese compuesto. Nota: LDPE es polietileno de baja densidad, LLDPE es polietileno lineal de baja densidad y HDPE polietileno de alta densidad. Modificado de la fuente [78]

La producción y el consumo mundial de etileno se muestra en la Figura 1.5. Así, en el año 2014 la producción mundial de etileno fue de 146 millones de toneladas, un 1.8% más que en 2013 y un 3.5% más que en 2012 [79]. En 2016 la producción se incrementó hasta 150 millones de toneladas y en 2019 hasta 160. Es muy interesante observar que la producción de etileno apenas se vió afectada por la recesión económica del periodo 2008-2014. En el año 2019 se esperaba que la producción aumentase hasta 175 millones de toneladas en 2021 [78] aunque es posible que debido a la pandemia se produzca por primera vez en los últimos años una caída en la producción de etileno (Figura 1.5).



Figura 1.5. Evolución de la capacidad de las plantas de producción de etileno así como del consumo mundial [78, 80].

Globalmente, se ha observado un aumento a lo largo de los años en el consumo y en la producción de etileno y, por ello, resulta interesante la búsqueda de procesos alternativos para la obtención de este compuesto.

1.2.2. Proceso de obtención de etileno.

La producción industrial de olefinas ligeras se obtiene principalmente mediante el proceso de pirólisis con vapor (“steam cracking”) usando como materias primas nafta, etano o gas licuado del petróleo [81-83]. Una parte importante, pero menor, de las olefinas ligeras se obtiene mediante el proceso denominado craqueo catalítico usando como materias primas fracciones pesadas del petróleo (FCC) [84-87].

El “steam cracking” o pirólisis con vapor es un proceso endotérmico no catalítico que se lleva a cabo calentando los hidrocarburos a altas temperaturas, típicamente entre 700 y 900°C, en presencia de vapor de agua. Los productos, a la salida de la unidad se deben enfriar para evitar reacciones indeseadas que pueden disminuir la selectividad a olefinas. Dependiendo de la alimentación se trabaja empleando diferentes condiciones de reacción (temperaturas, caudales) y se obtienen corrientes de salida con distintas composiciones [88]. En general, temperaturas de craqueo altas favorecen la formación de etileno, mientras que temperaturas más bajas favorecen la producción de propileno, hidrocarburos C₄ y aromáticos. Además, cuanto más pesada es la

alimentación mayor es la cantidad de subproductos. Alimentando etano se produce mayoritariamente etileno con rendimientos en torno al 50-60%. [50, 89]. Indicar que la mayor parte del etileno producido a nivel mundial (> 95%) se obtiene mediante la pirólisis con vapor. A continuación, en la Figura 1. 6 se muestra un esquema del proceso de producción simplificado de olefinas mediante pirólisis con vapor de nafta y/o etano.

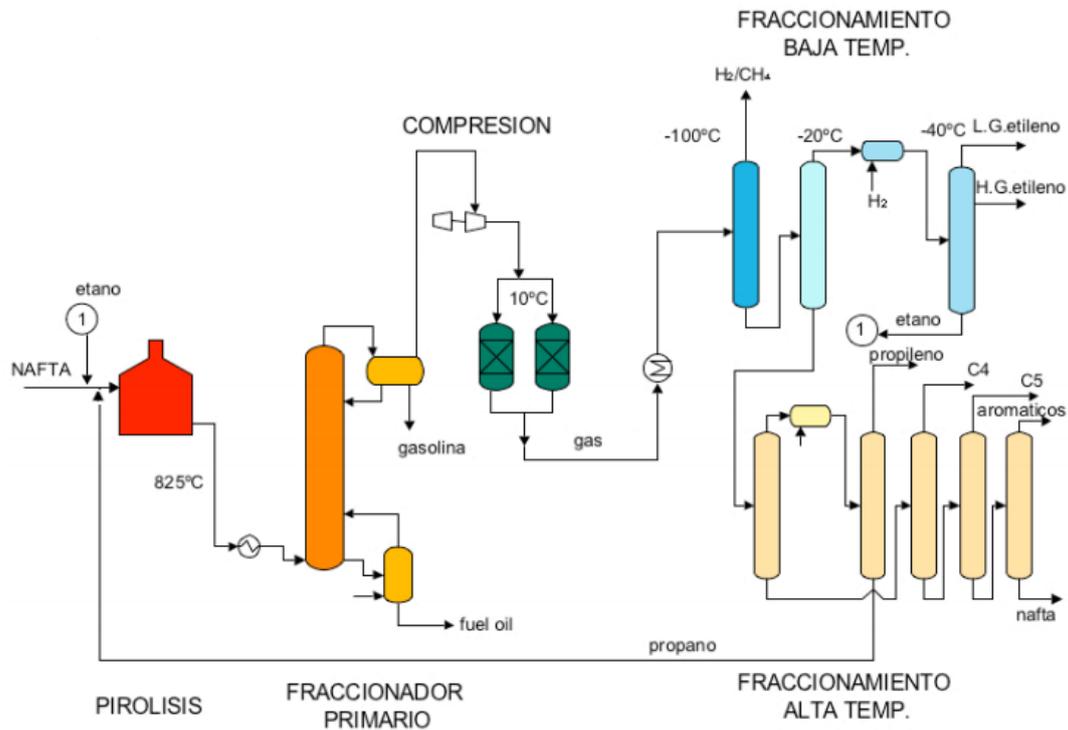


Figura 1. 6. Esquema del proceso de producción de olefinas mediante pirólisis con vapor “steam cracking” de nafta. (Modificado de la fuente: DIQUIMA).

El “steam cracking” o pirólisis con vapor presenta diversos inconvenientes, entre los que destacamos los siguientes [88]:

- Proceso muy ineficiente desde un punto de vista energético
- Alta temperatura de reacción.
- Proceso endotérmico. Elevado coste de calentamiento.
- Baja selectividad a etileno (aunque depende de la alimentación).
- Formación de coque.
- Requiere separaciones y purificaciones costosas adicionales para alcanzar las especificaciones de producto deseadas. [90-94]
- Alta inversión de capital y alto coste de operación.
- Elevadas emisiones de CO₂ : 1200g CO₂/Kg Etileno [95].

Debido al aumento de la demanda de olefinas y de los muchos inconvenientes que presenta el “steam cracking” desde hace muchos años se está impulsando la búsqueda de rutas alternativas para producir olefinas ligeras. [96-102].

1.2.3. Proceso alternativo para la obtención de etileno a partir de etano. Deshidrogenación oxidativa de etano.

A parte del proceso estándar “steam cracking” se han descrito otras alternativas para la obtención de etileno. Entre ellas podemos encontrar la transformación de metanol en olefinas (proceso MTO) [102], la biosíntesis de etileno a partir de plantas y/o microorganismos y la deshidratación de etanol [103] (Figura 1. 7).

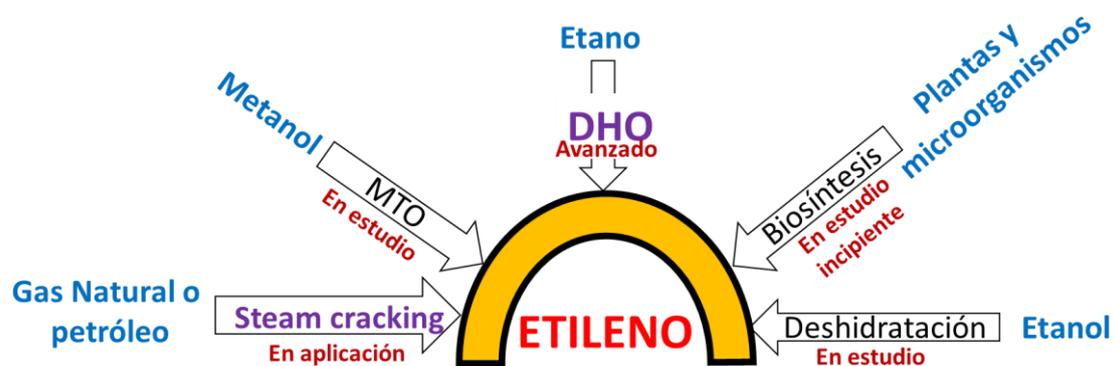


Figura 1. 7. Posibles rutas para la obtención de etileno a escala industrial [80]

Sin embargo, las opciones de obtención de etileno a partir de etano parecen ser las más prometedoras. El gas natural está compuesto principalmente por metano pero también contiene cantidades considerables de etano, con proporciones de hasta un 10%. Además, el etano también se obtiene como sub-producto en diversas operaciones que tienen lugar en las refinerías de petróleo. Debido a la futura reducción del uso de derivados de petróleo y del gas natural como combustibles como consecuencia de las nuevas regulaciones que limitan las emisiones de CO₂ nos encontramos con una situación en la que se prevé que tanto el petróleo como el gas natural estén más disponibles para usos no energéticos, como por ejemplo, para su transformación en olefinas ligeras.

Hay diversas alternativas para la producción de olefinas ligeras. Entre los posibles procesos para la obtención de olefinas se pueden destacar dos que emplean como alimento el etano: la deshidrogenación oxidativa catalítica (DHO) [88, 97, 104], y la deshidrogenación catalítica (DHC) [105-107].

En el proceso de deshidrogenación catalítica (DHC) se alimenta el alcano en presencia de un catalizador para obtener la correspondiente olefina e hidrógeno.

En el caso de usar etano en la alimentación, la reacción de DHC presenta el siguiente esquema:



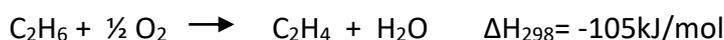
Este proceso presenta una ventaja principal que es la obtención de hidrógeno como subproducto. Sin embargo, tiene importantes inconvenientes para su desarrollo. Por un lado, la DHC es una reacción endotérmica y precisa de elevadas temperaturas, alrededor de 600°C, para alcanzar una conversión cercana al 50 % con catalizadores de platino y cromo, siendo estos los catalizadores con mejores resultados. Además, en estas condiciones se suele generar coque responsable de la desactivación del catalizador, lo que obliga a efectuar continuos procesos de regeneración del catalizador. [102, 108, 109]. Por estos motivos, la DHC no parece una alternativa satisfactoria. En la actualidad cabe destacar que no existe ningún proceso en el que la DHC de etano a etileno esté desarrollada a nivel industrial. Sin embargo, la DHC de propano a propileno sí que se está implantada en la industria, suponiendo aproximadamente un 3% del total de propileno producido a nivel mundial [110]. De hecho, hay al menos cinco tecnologías aplicadas para llevar a cabo dicho proceso (ver Tabla 1.6).

Tabla 1.6. Cuadro Comparativo entre las Tecnologías Existentes para el Proceso de Deshidrogenación de Propano [110].

Proceso	Catofin	Oleflex	STAR	FBD	Linde
Licencia	ABB ummus	UOP Inc.	Uhde	Snamprogetti/Yarsintez	Linde/Statoil/Borealis
Reactor	Adiabático con lecho fijo	Adiabático con lecho móvil	Reactor de deshidrogenación + Oxireactor adiabático	Lecho fluidizado	Isotérmico con lecho fijo
Operación	Cíclica	Continua	Cíclica	Continua	Cíclica
Catallizador	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ con promotores alcalinos	Pt/Al ₂ O ₃ como promotor Sn	Pt/ZnAl ₂ O ₃ como promotor Sn	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ con promotores alcalinos	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
Fuente de calor^F	Calor formado por la regeneración del catalizador	Hornos entre los reactores	Reactor de deshidrogenación ubicado en el horno	Combustible añadido durante la regeneración	Hornos entre los reactores
T (°C)	525-680	550-700	480-620	450-650	580-620
Presión (barg)	0,1-0,	1,01-3,04	3,04-7,09	1,1-1,50	>1,00
Tiempo de ciclo	25 min	-	8 horas	--	9 horas
Conversión (%)	65%	40%	30%-40%	28%-39%	46%-59%
Selectividad (%)	82-87%	90%	80%-90%	84%-89%	97%-97%

Otra posibilidad de obtener etileno a partir de etano es alimentando oxígeno junto con el alcano en presencia de un catalizador. A esta reacción se le denomina deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano.

La reacción de DHO de etano que se lleva a cabo es:



El hidrógeno abstraído se oxida generando calor de reacción (proceso exotérmico). Debido a su carácter exotérmico, permite alcanzar conversiones más altas a menores temperaturas de reacción que en el caso de la DHC. Además, presenta menor consumo energético (y por tanto menos emisiones de CO₂ asociadas al proceso) que la DHC, no forma coque en la superficie del catalizador y se produce una regeneración in situ del catalizador. Estos aspectos positivos la convierten en una alternativa prometedora para la obtención de olefinas. [95, 111]. En resumen, el proceso de deshidrogenación oxidativa de etano para la obtención de etileno:

- Presenta un esquema de reacción muy sencillo.
- Es un proceso exotérmico y no requiere consumo energético
- Se produce la regeneración in-situ del catalizador con O₂.
- Puede trabajar con conversiones razonables a temperaturas de reacción relativamente bajas (300-500°C).
- Optimizando los catalizadores se pueden alcanzar elevadas selectividades a etileno

Sin embargo, hay otros aspectos no tan positivos. Como se ha dicho anteriormente, en la DHO de etano se produce la transformación selectiva de etano a etileno. Desafortunadamente, parte del etileno formado se oxida formando CO y/o CO₂. También suele darse una reacción no deseada, como es la oxidación total de etano a CO y/o CO₂ (Figura 1.8). La formación de los productos de oxidación termodinámicamente favorecidos (CO₂, CO y H₂O) es difícil de inhibir y, por lo tanto, los rendimientos de etileno obtenidos por la mayoría de los catalizadores son bajos. Un buen catalizador para la DHO de etano debe producir selectivamente etileno mientras se suprime la oxidación total de etano y etileno a CO_x [59].

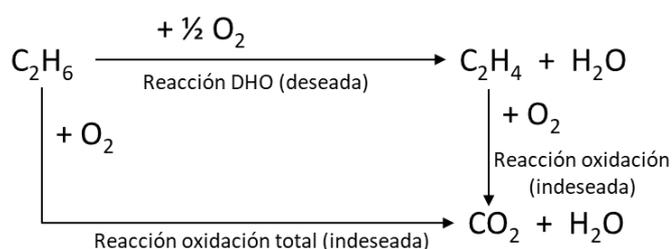


Figura 1.8. Posibles reacciones que tienen lugar en la DHO de etano usando catalizadores. Nota: con la mayoría de los catalizadores se forma CO además de CO₂.

A pesar de las reacciones indeseadas, se han podido diseñar catalizadores que favorecen la transformación de etano en etileno, mientras que minimizan las reacciones de oxidación de etano y etileno a óxidos de carbono.

1.2.4. Catalizadores eficientes en la deshidrogenación oxidativa de alcanos.

La deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros (etano, propano, n-butano e i-butano) posee características comunes pero también diferencias importantes dependiendo del alcano. Por ejemplo, el etano es mucho menos reactivo que el propano y éste, a su vez, es menos reactivo que el n-butano. La molécula de etano tan solo presenta carbonos primarios, que presentan valores de energías de enlace C-H mayor que en el caso de los carbonos secundarios, presentes en el propano y en el n-butano (Tabla 1.7). Otra diferencia sustancial es la diferente reactividad del etileno en comparación con el propileno o las olefinas C₄. Así, a diferencia del propeno o los butenos, el etileno es mucho más estable ya que la reactividad de los enlaces C-H alílicos de las olefinas C₃-C₄ es mucho mayor que la de los enlaces C-H vinílicos del etileno. Por tanto, en la DHO de etano se ha logrado alcanzar elevadas selectividades a la olefina incluso a altas conversiones, a diferencia de lo que ocurre con la DHO de propano (y en menor medida de n-butano). Así, en la DHO de etano se han descrito rendimientos a etileno por encima del 50% mientras que en la DHO de propano o n-butano no se ha superado el 30-35% [14].

Los sistemas catalíticos óptimos en la DHO de etano son muy diferentes a los óptimos en la DHO de propano o butano. La DHO de etano se ve favorecida por los catalizadores que presentan características ácidas, mientras que la DHO de propano y, especialmente, la de n-butano se ve favorecida si los catalizadores no presentan centros ácidos [112, 113]. La presencia de centros ácidos favorece una mayor adsorción de olefinas C₃-C₄ favoreciendo una rápida degradación de la olefina y, por tanto, una elevada formación de óxidos de carbono.

Tabla 1.7. . Energías de enlace típicas para enlaces C-C y C-H.

	C-C	Primario C-H	Secundario C-H	Terciario C-H	Alílico C-H	Vinílico C-H
Energía (KJ mol⁻¹)	376	420	401	390	361	445

Bettahar y col propuso las características que un catalizador debía poseer para ser eficiente en la DHO de alcanos [70]:

- la presencia de dobles enlaces Metal=O.
- diferentes estados de oxidación.
- la posibilidad de formar óxidos no estequiométricos en los que se puede cambiar el estado de oxidación con modificaciones mínimas en la estructura cristalina.

De una manera general se puede afirmar que a la hora de sintetizar un catalizador óptimo para la DHO de alcanos ligeros se deben considerar al menos tres características:

- la naturaleza de los centros activos (coordinación y estado de oxidación).
- las características ácido-base del catalizador.
- las propiedades del soporte.

Indicar que, debido a los rendimientos razonablemente altos que se pueden alcanzar en la DHO de etano a etileno, en los últimos años se está prestando especial interés a esta reacción en detrimento de las reacciones de DHO de propano y butano.

Teniendo en cuenta los factores mencionados arriba, se han sintetizado y probado varios materiales como catalizadores en la DHO de etano. Entre los muchos tipos de materiales reportados en la bibliografía (incluidas las patentes), [114, 115-117] se pueden destacar cuatro sistemas catalíticos:

- catalizadores basados en óxidos metálicos no reducibles.
- sistemas catalíticos en los que están presentes centros aislados de V o Mo (óxidos de vanadio o de molibdeno soportados).
- catalizadores basados en NiO promovidos o soportados
- óxidos multicomponente de Mo, V con estructura de bronce ortorrómbica, la denominada fase M1.

El grupo formado por los catalizadores basados en óxidos metálicos no reducibles requieren trabajar a elevadas temperaturas (por encima de 600°C) teniendo lugar por un mecanismo radicalario. Por tanto, presentan un menor interés que los otros tres grupos. En el caso de los catalizadores de óxido de vanadio (o Mo) soportados

presentan el inconveniente de la alta afinidad por las olefinas y su tendencia a la descomposición, por lo que la selectividad a las olefinas suele ser baja a conversiones medias y altas. Sin embargo, en los catalizadores basados en NiO o en los multicomponentes la selectividad a etileno apenas cae en un rango de conversiones de etano hasta aprox. 40%. Y esto es así, porque en los centros activos de estos catalizadores la reactividad de etileno es menor que la del etano. Por tanto, los sistemas catalíticos más prometedores en la DHO de etano a etileno son los basados en óxido de níquel y los catalizadores basados en óxidos mixtos de MoV con estructura de bronce ortorrómbica.

1.2.4.1. Catalizadores basados en óxidos mixtos (Mo- V-(Te, Sb)-Nb-O).

Los catalizadores multicomponentes basados en óxidos de Mo y V con una estructura definida (fase M1) de bronce ortorrómbico alcanzan altos rendimientos a etileno en la DHO de etano. De hecho, catalizadores multicomponentes de óxidos de MoVTeNb han obtenido los mayores rendimientos por paso descritos en la bibliografía (75%) [117]. Con estos catalizadores se logra minimizar tanto la combustión de etano como la descomposición del etileno formado. Este sistema catalítico de óxidos de MoVTeNb es bastante complejo. Así, la fase principal M1 presenta una estequiometría $Te_2M_{20}O_{57}$ (M= Mo, V, Nb). En algunos casos se ha propuesto que hay una segunda fase hexagonal, la denominada fase M2, que promueve la selectividad a etileno, a pesar de ser incapaz de activar la molécula de etano. Así, aunque se sabe que la fase M1 contribuye a la activación del alcano y la fase M2 no, la presencia conjunta de ambas fases puede dar lugar a una mejora en la selectividad. En cualquier caso, el mecanismo y el papel de cada una de estas fases aún no se comprende completamente [62, 108, 111, 118, 119].

Estos catalizadores multicomponentes tienen la característica de su poca afinidad para romper el enlace C-C y formar óxidos de carbono. Por tanto, son materiales ideales para su transformación en productos parcialmente oxidados y productos de deshidrogenación. Así, los catalizadores basados en óxidos de MoVTe se han mostrado como muy eficientes en la oxidación y amoxidación de propano a ácido acrílico y

acrilonitrilo [111, 120-122], en la oxidación selectiva de n-butano a anhídrido maleico [123] y en la oxidación selectiva de isobutano para dar metacroleína y ácido metacrílico [124]. En la actualidad estos catalizadores se están utilizando industrialmente en la amoxidación de propano a acrilonitrilo.

Inicialmente, se pudo comprobar que los catalizadores multicomponentes MoVTenb másicos sin soportar son altamente eficientes en la DHO de etano. Posteriormente, se estudió su comportamiento cuando estaban soportados sobre una serie de óxidos metálicos (SiO_2 , γ - y α - Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , espuma de SiC) [125, 126]. Desafortunadamente, estos catalizadores soportados se mostraron menos activos y selectivos a etileno que el catalizador másico. Así, se observó que la interacción entre el soporte y los centros activos favorece la degradación parcial de la fase M1, formándose diferentes fases cristalinas no selectivas a etileno. Por otra parte, en otro trabajo se observó que la adición de sílice coloidal por un método de preparación adecuado produce un aumento en la velocidad de reacción sin modificar la selectividad a etileno. Esta mejora se ha asociado por una parte a la no degradación de la fase M1 y, por otra parte, a una menor aglomeración y sinterización de los cristales de la fase M1 [127]. En la Tabla 1. 8 se muestra un resumen de resultados catalíticos para catalizadores multicomponentes de Mo y V en la oxidación selectiva de etano y propano.

Tabla 1. 8. Resumen de los resultados catalíticos en sistemas con catalizadores multicomponente para la oxidación selectiva de alcanos C2-C3 [108].

Catalizador	Temp. (°C)	Conversión Alcano (%)	Selectividad a olefinas (%) ^a	Selectividad a compuestos oxigenados o nitrogenados (%) ^b	Ref
Etano → Etileno MoVTenbO	400	85	88	–	[128]
Etano → Ácido acético MoReVNbSbCaO	277	14.3 ^c	12.1	78 (ACOH)	[129]
Propano → Acrilonitrilo MoVTenbO	429	85.7	n i	56.2 (ACN)	[130]
VSbAlWMo	460	70.0	n i	48.1 (ACN)	[131]
Propano → Ácido Acrílico MoVTenbO	432	69.2	n i	66.9 (AA)	[130]

a n i = no incluido.

b ACEN = acetonitrilo; ACOH = Ácido acético; ACN = acrilonitrilo; AA = Ácido acrílico.

c Los experimentos se llevaron a cabo a 28 bar y con una relación molar etano/oxígeno/helio de 7/6.3/23.7.

1.2.4.2. Catalizadores basados en óxidos de níquel.

En los catalizadores multicomponentes basados en óxidos de MoVTe, el telurio juega un papel importante. Desafortunadamente, el telurio se reduce fácilmente y presenta una alta volatilidad por lo que puede ocasionar serios problemas operativos. El punto de fusión del Te metal es de 449.5°C, temperatura muy baja. Así, sería muy interesante la sustitución de Te por otros elementos con características catalíticas similares, como el Bi o el Sb. Desafortunadamente, no se han alcanzado resultados comparables a los de los catalizadores de Te [61].

Otra alternativa podría ser cambiar de sistema catalítico. En este punto se ha demostrado que a pesar de que el óxido de níquel puro activa fácilmente la molécula de etano, dicha activación es no-selectiva, con la consiguiente formación masiva de CO₂. Sin embargo, si se modifica el NiO mediante la incorporación de promotores con características adecuadas o utilizando soportes la formación de óxidos de carbono se puede reducir considerablemente y por tanto obtener altos rendimientos a etileno. Por este motivo, en la presente tesis se ha estudiado la DHO de etano sobre catalizadores basados en óxidos de níquel.

Factores tales como el tamaño de partícula del NiO, la incorporación de elementos en la red del NiO, la acidez de los promotores o soportes, la concentración de oxígenos electrofílicos, la dispersión de NiO sobre los soportes se han mostrado como determinantes a la hora de sintetizar catalizadores eficientes. Más detalles sobre este tipo de catalizadores se proporcionarán en el Capítulo 5.

Referencias:

- [1] <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/what-definition-voc>, s.f. Revisado 25 de febrero de 2021.
- [2] R.D. Ross, La industria y la contaminación del aire, Ed. Diana, México. Revisado 25 de febrero de 2021.
- [3] <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/enlaces>. Revisado 14 de marzo de 2021.
- [4] **Seddon, D.** Cat. Today, 15 (1992) 1-21.
- [5] **De San Luis, A., Santini, C. C., Chalamet, Y., Dufaud, V.** Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019) 11601-11623.
- [6] <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/mitigacion-politicas-y-medidas/objetivos.aspx>. Revisado 14 de marzo de 2021.
- [7] **Jennings, M. S., Palazzolo, M. A., Krohn, N. E., Parks, R. M., Berry, R. S., Fidler, K. K.** Pollution Technology Review, Noyes Ed., No. 121. (1985).
- [8] **Molina, M.J., Rowland, F.S.** Nature 249 (1974) 810-812.
- [9] Environmental Protection Agency, US Clean Air Act, 1990, USA.
- [10] **Mamaghani, A.H., Haghghat, F., Lee, C.S.** Appl. Catal. B Environ. 203 (2017) 247-269.
- [11] **Ji, J., Xu, Y., Huang, H., He, M., Liu, S., Liu, G., Xie, R., Feng, Q., Shu, Y., Zhan, Y., Fang, R., Ye, X., Leung, D.Y.C.** Chem. Eng. J. 327 (2017) 490-499.
- [12] **Selishchev, D., Kolobov, N., Pershin, A., Kozlov, D.** Appl. Catal. B: Environ. 200 (2017) 503-513.
- [13] **García, T., Solsona, B., Taylor, S.H.** Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis (2014) 51-90.
- [14] **Lopez Nieto, J.M., Solsona, B.** Metal oxides in heterogeneous catalysis. Metal oxide series. Editorial: Elsevier. Chapter 5: Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions.
- [15] **Wani, H., Branion, R.M.R., Lau, A.K.** J. Environ. Sci. Health A32(7) (1997) 2027-2055.
- [16] **Guo, Y., Wen, M., Li, G., An, T.** Appl. Catal. B: Environ. 281 (2021) 119447.
- [17] **Prasad, R., Kennedy, L.A., Ruckenstein, E.** Catal. combustion, Catal. Rev. -Sci. Eng. 26 (1984) 1-58.

- [18] **Tichenor, B. A., Palazzolo, M. A.** *Environ. Prog.* 6 (1987) 172-76.
- [19] **Zięba A., Banaszak T., Miller R.** *Appl. Catal. A: Gen.* 124 (1995) 47-57.
- [20] **Vassileva, M., Andreev, A., Dancheva, S., Kotsev, N.** *Appl. Catal. A: Gen.* 49 (1989) 125-141.
- [21] **Choudhary, T.V., Banerjee, S., Choudhary, V.R.** *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 1-23.
- [22] **Germain, J. E.** *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Academic Press. (1967) New York.
- [23] **Golodets, G. I.** *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier (1983) New York.
- [24] **Spivey, J. J.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165-2180.
- [25] **Heneghan, C. S., Hutchings, G. J., Taylor, S. H.** *Catalysis*, 17, Royal Society of Chemistry, London, (Ed. JJ Spivey, GW Roberts) (2004) 105-151.
- [26] **Everaert, K., Baeyens, J.** *J. Hazard. Mater.* B109 (2004) 113-139.
- [27] **Li, W.B., Wang, J.X., Gong, H.** *Catal. Today* 148 (2009) 81-87.
- [28] **Ntainjua, N. E., Taylor, S. H.** *Top. Catal.* 52 (2009) 528-541.
- [29] **Lin, F., Xiang, L., Zhang, Z., Li, N., Yan, B., He, C., Hao, Z., Chen, G.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 51 (2021) 1-45.
- [30] **Grabowski, E., Guenin, M., Marion, M-C., Primet, M.** *Appl. Catal.* 64 (1990) 209-224.
- [31] **Garcia, T., Agouram, S., Sánchez-Royo, J.F., Murillo, R., Mastral, A.M., Aranda, A., Vázquez, I., Dejoz, A., Solsona, B.** *Appl. Catal. A: Gen.* 386 (2010) 16-27.
- [32] **Bastos, S.S.T., Orfao, J.J.M., Freitas, M.M.A., Pereira, M.F.R., Figueiredo, J.L.** *Appl. Catal. B* 93 (2009) 30-37.
- [33] **Baldi, M., Sánchez-Escribano, V., Gallardo Amores, J.M., Milella, F., Busca, G.** *Appl. Catal. B* 17 (1998) L175-L182.
- [34] **Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, A.** *Catal. Today* 357 (2020) 518-525.
- [35] **Boreskov G. K.: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.),** *Catalysis, Science and Technology*, vol. 3, Springer Verlag, New York (1982) 39.
- [36] **Yant, W.P.** *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1454-1460.

- [37] **Solsona, B. E., Garcia, T., Jones, C., Taylor, S. H., Carley, A. F., Hutchings, G. J.** *Appl. Catal. A: Gen.* 312 (2006) 67-76.
- [38] **Solsona, B., Davies, T. E., Garcia, T., Vazquez, I., Dejoz, A., Taylor, S. H.** *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 176-184.
- [39] **Liu, Q., Wan, L.-C., Chen, M., Cao, Y., He, H.-Y. and Fan, K.-N.** *J. Catal.* 263 (2009) 104-113.
- [40] **Liotta, L., Di Carlo, F. G., Pantaleo, G., Venezia, A. M., Deganello, G.** *Appl. Catal. B: Environ.* 66 (2006) 217-227.
- [41] **Trimm, D. L.** *Catal. Today* 26 (1995) 231-238.
- [42] **Trigueiro, F. E., Ferreira, C. M., Volta, J.-C., Gonzalez, W.A., Pries de Oliveria, P.G.** *Catal. Today* 118 (2006) 425-432.
- [43] **Wang, C-H., Lin, S.-S.** *Appl. Catal. A: Gen.* 268 (2004) 227-233.
- [44] **Del Angel, G., Padilla, J. M., Cuauhtemoc, I., Navarrete, J. J.** *Mol. Catal. A: Chem.* 281 (2008) 173-178.
- [45] **Hu, J., Chu, W. and Shi, L.** *J. Natural Gas Chem.* 17 (2008) 159-164.
- [46] **Zaki, M. I., Hasan, M. A., Pasupulety, L., Fouad, N. E., Knözinger, H.** *New J. of Chem.* 23 (1999) 1197-1202.
- [47] **Barbosa, A.L., Herguido, J., Santamaría, J.** *Catal. Today* 64 (2001) 43-50.
- [48] **Burch, R., Crittle, D. J., Hayes, M. J.** *Catal. Today* 47 (1999) 229-234.
- [49] **Armor, J.N.** *Catal. Today* 163 (2011) 3-9.
- [50] **Armor, J.N.** What is catalysis? The North American Catalysis Society (NACS). (2008) <http://www.nacatsoc.org/what.asp>.
- [51] **Ivars, F., López Nieto, J.M.** Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry, Imperial College Press, London (2014) 767-833.
- [52] **Dadyburjor, D.B., Jewur, S.S., Ruckenstein, E.** *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 19 (1979) 293-350.
- [53] **Sokolovskii, V.D.** *Catal. Rev. Sci. Eng.* 32 (1990) 1-49.
- [54] **Davydov, A.A., Ovsitser, O.Y.** *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37 (1995) 425-459.
- [55] **Albonetti, S., Cavani, F., Trifiró, F.** *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 413-438.

- [56] **Grzybowska-Swierkosz, B.** Top. Catal. 11 (2000) 23-42.
- [57] **Grzybowska-Swierkosz, B.** Top. Catal. 21 (2002) 35-46.
- [58] **Hutchings, G.J., Scurrall, M.S.** Cattech, 7 (2003) 90-103.
- [59] **Cavani, F.** Catal. Today 157 (2010) 8-15.
- [60] **Wachs, I.E., Routray, K.** ACS Catal. 2 (2012) 1235-1246.
- [61] **Vedrine, J.C.** J. Energy Chem. 25 (2016) 936-946.
- [62] **Vedrine, J.C.** Catalysts 6 (2016) 22.
- [63] **Valange, S., Védrine, J.C.** Catalysts 8, 10 (2018) 483
- [64] **Annamalai, L., Ezenwa, S., Dang, Y., Tan, H., Suib, S.L., Deshlahra, P.** Catal. Today 368 (2021) 28-45.
- [65] **Hurtado Cotillo, M., Unsihuay, D., Santolalla-Vargas, C.E., Paredes Doig, A., Sun Kou, R., Picasso, G.** Catal. Today 356 (2020) 312-321.
- [66] **Grasselli, R.K.** Catal. Today 49 (1999) 141-153.
- [67] **Grasselli, R.K.** Catal. Today 99 (2005) 23-31.
- [68] **Grasselli, R.K.** Top. Catal. 21 (2002) 79_88.
- [69] **Mars, P., Van Krevelen, D. W.** Chem. Eng. Sci. 3 (1954) 41.
- [70] **Bettahar, M. M., Costentin, G., Savary, L., Lavalley, J. C.** Appl. Catal. A: Gen. 145 (1996) 1-48.
- [71] **Krenzke, L. D., Keulks, G. W.** J. Catalysis 64 (1980) 295-302.
- [72] **Izquierdo Torres, J. F.** *Cinética de las reacciones químicas*. Barcelona: Universitat Barcelona (2004).
- [73] **Hodnett, B. K.** *HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION*. John Wiley & Sons Inc (2000).
- [74] **Baidya, T., Vegten, N., Baiker, A.** Top. Catal. 54 (2011) 881-887.
- [75] **Cavaliere, V. N., Crestani, M. G., Pinter, B., Pink, M., Chen, C.-H., Baik, M.-H., Mindiola, D. J.** J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 10700-10703.
- [76] **Sinev, I., Kardash, T., Kramareva, N., Sinev, M., Tkachenko, O., Kucherov, A., Kustov, L. M.** Catal. Today 141 (2009) 300-305.
- [77] **Hakonsen, S. F., Walmsley, J. C., Holmen, A.** Appl. Catal.A 378 (2010) 1-10.

- [78] **Lewandowski, S.** Ethylene-Global <http://cdn.ihs.com/www/pdf/Steve-Lewandowski-Big-Changes-Ahead-for-Ethylene-Implications-for-Asia.pdf>. Revisado 3 de mayo 2021.
- [79] **Brelford, R.** *Oil&Gas J.*, July7 (2014) 90-91.
- [80] **Najari, S., Saeidi, S., Concepcion, P., Dionysiou, D.D., Bhargava, S.K., Lee, A.F., Wilson, K.** *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 4564-4605.
- [81] **Gudgila, R., Leclerc, C. A.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (2011) 8438-8443.
- [82] **Sun, P., Siddiqi, G., Vining, W. C., Chi, M., Bell, A. T.** *J. Catal.* 282 (2011) 165-174.
- [83] **Lange, J. P., Schoonebeek, R. J., Mercera, P. D. L., van Breukelen, F. W.** *Appl. Catal., A* 283 (2005) 243-253.
- [84] **Zacharopoulou, V., Lemonidou, A. A.** *Catalysts* 8 (2017) 2.
- [85] **Najari, S., Hosseini, S.S., Omidkhah, M., Tan, N. R.** *RSC Adv.* 5 (2015) 47199-47215.
- [86] **Kube, P., Frank, B., Wrabetz, S., Kröhnert, J., Hävecker, M., Velasco-Vélez, J., Noack, J., Schlögl, R., Trunschke, A.** *ChemCatChem* 9 (2017) 573-585.
- [87] **Corma, A., Corresa, E., Mathieu, Y., Sauvanaud, L., Al-Bogami, S., Al-Ghrami, M. S., Bourane, A.** *Catal. Sci. Technol* 7 (2017) 12-46.
- [88] **Cavani, F., Ballarini, N., Cericola, A.** *Catal. Today* 127 (2007) 113-131.
- [89] **Ren, T., Patel, M., Blok, K.** *Energy* 31 (2006) 425-451
- [90] **Nakagawa, K., Okamura, M., Ikenaga, N., Suzuki, T., Kobayashi, T.** *Chem. Commun.* (1998) 1025-1026.
- [91] **Woods, M. P., Mirkelamoglu, B., Ozkan, U. S.** *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10112-10119.
- [92] **Ducarme, V., Martin, G. A.** *Catal. Lett.* 23 (1994) 97-101.
- [93] **Cavani, F., Trifiro, F.** *Catal. Today* 24 (1995) 307-313.
- [94] **Saeidi, S., Nikoo, M. K., Mirvakili, A., Bahrani, S., Amin, S., Aishah, N., Rahimpour, M. R.** *Rev. Chem. Eng.* 31 (2015) 209-238.
- [95] **Dubois, J-L.** *Cat. Today* 99 (2005) 5-14.
- [96] **Nikoo, M. K., Saeidi, S., Lohi, A.** *Clean Technol. Environ. Policy* 17 (2015) 2267-2288.
- [97] **Gärtner, C. A., van Veen, A. C., Lercher, J. A.** *ChemCatChem.* 5 (2013) 3196-3217.

- [98] **Stangland, E. E.** *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 9 (2018) 341-364.
- [99] **Neal, L. M., Yusuf, S., Sofranko, J. A., Li, F.** *Energy Technol.* 4 (2016) 1200-1208.
- [100] **Saeidi, S., Najari, S., Fazlollahi, F., Nikoo, M. K., Sefidkon, F., Klemes, J. J., Baxter, L.L.** *Renewable Sustainable Energy Rev.* 80 (2017) 1292-1311.
- [101] **Sattler, J. J. H. B., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E., Weckhuysen, B. M.** *Chem. Rev.* 114 (2014) 10613-10653.
- [102] **Tian, P., Wei, Y., Ye, M., Liu, Z.** *ACS Catal* 2015,5,3,1922-1938.
- [103] **Zhang, M., Yu, Y.** *Ind eng Chem Res* 2013,52,28, 9505-9514.
- [104] **Blasco, T., Nieto, J. M. L.** *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 117-142.
- [105] **Ivanchina, E. D., Ivashkina, E. N., Glik, P. A., Platonov, V. V., Dolganov, I. M.** *Procedia Engineering* 113 (2015) 26-31.
- [106] **Nawaz, Z.** *Reviews in Chemical Engineering* 31 (2015) 413-436.
- [107] **Sanfilippo, D., Miracca, I.** *Catalysis Today* 111 (2006) 133-139.
- [108] **López Nieto, J.M.** *Top. Catal.* 41 (2006) 3-15.
- [109] **Sheddon, D.** *Petrochemical Economics, Catalytic Science series*, Imperial College Press, (2010).
- [110] **Airaksinen, S.M.K., Krause, A.O.I.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 11 (2005) 3862–3868.
- [111] **Grasselli, R.K., Burrington, J.D., Buttrey, D.J., DeSanto Jr., P., Lugmair, C.G., Volpe Jr., A.F.** *Top. Catal.* 23 (2003) 5-22.
- [112] **Maffia, G.J., Gaffney, A.M., Mason, O.M.** *Top. Catal.* 59 (2016) 1573-1579.
- [113] **Carrero, C. A., Schloegl, R., Wachs, I. E., Schomaecker, R.** *ACS Catal.* 4 (2014) 3357–3380.
- [114] **Cavani, F., Trifiro, F.** *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 561-568.
- [115] **López Nieto, J.M., Solsona, B., Grasselli, R.K., Concepción, P.** *Top. Catal.* 57 (2014) 1248-1255.
- [116] **Popescu, I., Heracleous, E., Skoufa, Z., Lemonidou, A., Marcu, I.-C.** *PCCP* 16 (2014) 4962-4970.
- [117] **López Nieto, J.M., Botella, P., Dejoz, A., Vazquez, M.I.** *Chem Commun.* 17 (2002) 1906-1907.

- [118] **Cavani, F., Teles, J.H.** ChemSusChem 2 (2009) 508-534.
- [119] **Schlögl, R.** Top. Catal. 59 (2016) 1461-1476.
- [120] **Ushikubo, T., Oshima, K., Kayo, A., Umezawa, T., Kiyono, K., Sawaki, I.** Patent EP 0,529,853 A2 (1992); assigned to Mitsubishi.
- [121] **Ushikubo, T., Nakamura, H., Koyasu, Y., Wajiki, S.** Patent US 5,380,933 (1995).
- [122] **Hatano, M., Kayo, H.** Patent EP 0,318,295 (1992).
- [123] **Solsona, B., Ivars, F., Concepción, P., López Nieto, J.M.** J. Catal. 250 (2007) 128-138.
- [124] **Guan, J., Wu, S., Wang, H., Jing, S., Wang, G., Zhen, K.** J. Catal. 251 (2007) 354-362.
- [125] **Solsona, B., Vázquez, M.I., Ivars, F., Dejoz, A., Concepción, P., López Nieto, J.M.** J. Catal. 252 (2007) 271-280.
- [126] **Nguyen, T.T., Burel, L., Nguyen, D.L., Pham-Huu, C., Millet, J.M.M.** Appl. Catal. A: Gen. 433-434 (2012) 41-48.
- [127] **Nguyen, T.T., Aouine, M., Millet, J.M.M.** Catal. Commun. 21 (2012) 22-26.
- [128] **López Nieto, J.M., Botella, P., Vázquez, M.I., Dejoz, A.** WO Patent 0346035 (2003).
- [129] **Kitson, M.** US Patent 5,260,250 (1993).
- [130] **Tsuji, H., Oshima, K., Koyasu, Y.** Chem. Mater. 15 (2003) 2112-2114.
- [131] **Gutterman, A.T., Grasselli, R.K., Brazdil, J.F.** US Patents 4,788,317 and 4,746,641 (1988).

2. Objetivos y Estructura.

La contaminación ambiental por compuestos orgánicos volátiles (COVs) está relacionada con el smog fotoquímico, la destrucción de la capa de ozono y muchos de ellos son tóxicos y/o cancerígenos. Por ello la legislación es cada vez más exigente en cuanto a los límites de emisión de estos compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera y es conveniente el estudio para la eliminación de los mismos. Hay diversas opciones tecnológicas para el control de COVs, siendo una de las más importantes la eliminación de COVs mediante oxidación catalítica heterogénea. Esta tecnología presenta importantes ventajas respecto de otras opciones, destacando el bajo consumo energético y la escasa formación de subproductos indeseables. Los catalizadores habitualmente empleados están basados en metales nobles (típicamente, pero no sólo, platino y paladio) que son muy activos, pero presentan un elevado precio.

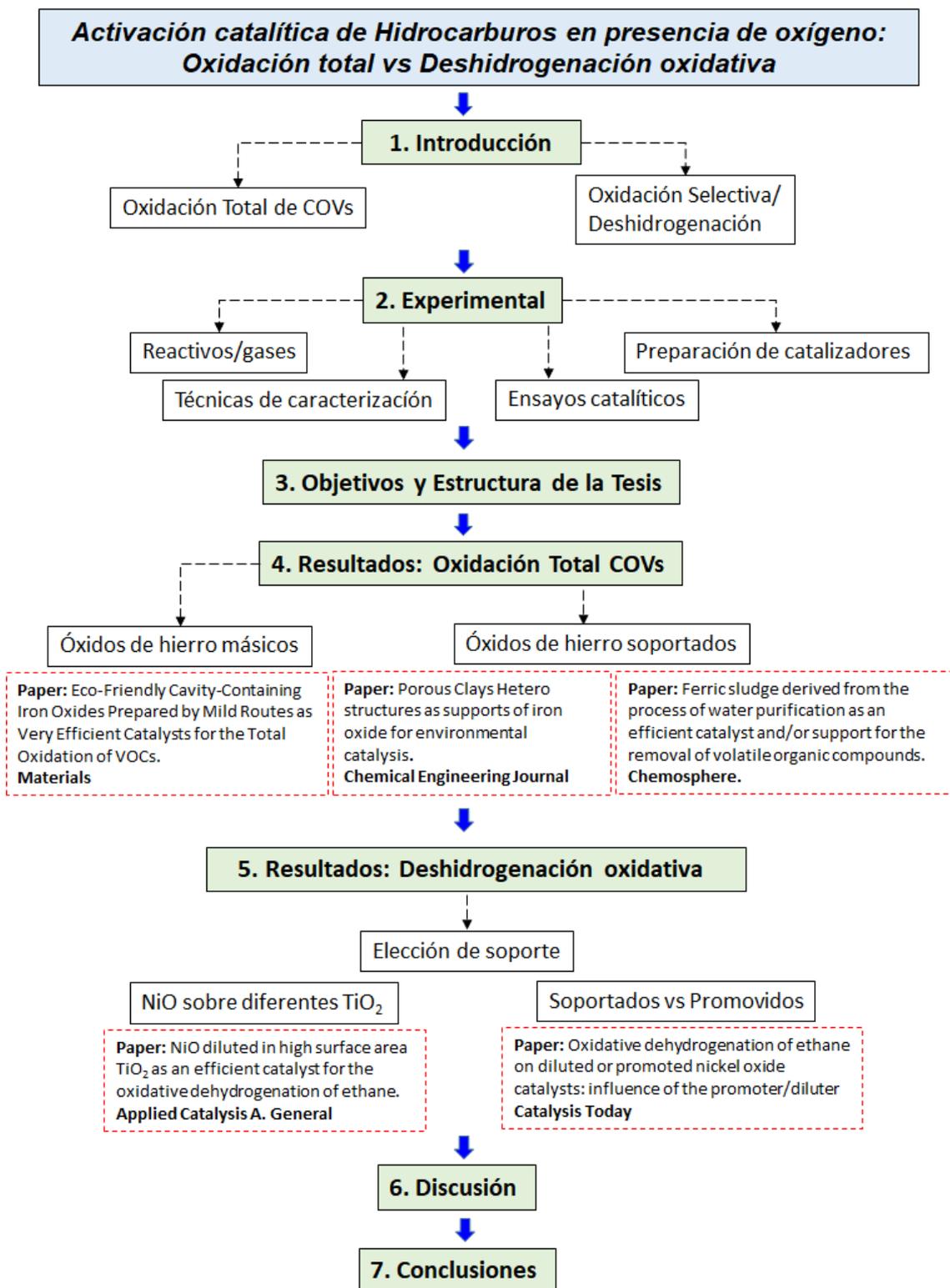
Por tanto, en la primera parte de esta tesis, el objetivo es el estudio de la reacción de oxidación catalítica heterogénea de diferentes moléculas modelo de COVs (alcanos y aromáticos) utilizando catalizadores no basados en metales nobles, sino en óxido de hierro. El óxido de hierro presenta un muy bajo precio y, convenientemente sintetizado, puede presentar elevadas actividades catalíticas. Se estudiará el comportamiento catalítico de catalizadores de óxido de hierro másico y soportado.

En la segunda parte de esta tesis nos hemos centrado en la obtención de etileno, que se considera la materia prima más importante en la industria química. Se utiliza en la producción de la mayoría de resinas plásticas y productos intermedios, para la obtención de polietileno, PVC, poliestireno, etilenglicol... Actualmente, más del 95% del etileno producido se obtiene por "steam cracking" (pirólisis con vapor) y aunque puede alcanzar rendimientos a etileno de hasta el 60%, presenta muchos inconvenientes. Así, la pirólisis con vapor es un proceso endotérmico no catalítico muy ineficiente desde un punto de vista energético con emisiones de CO₂ que se encuentran en torno a 1200 g CO₂/kg Etileno y tiene lugar a una alta temperatura de reacción (850°C). Como alternativa, la deshidrogenación oxidativa de etano permite trabajar a baja temperatura de reacción (300-450°C) y es un proceso exotérmico. A parte de los beneficios

energéticos presenta otras ventajas como que presenta un esquema de reacción muy sencillo y son muy estables debido a que se realiza la regeneración del catalizador in-situ con O₂.

En la actualidad hay dos grupos principales de catalizadores eficientes en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano: i) los basados en óxidos de níquel preparados por coprecipitación y ii) los basados en óxidos de molibdeno y vanadio. En esta tesis nos centraremos en la optimización de catalizadores basados en óxido de níquel soportado. Primero, se buscará un soporte eficiente y a partir de ahí se optimizará tanto el contenido de níquel en el catalizador como las características del soporte.

Esquema de la Presente Tesis



3. Experimental.

3.1 Reactivos utilizados.

Líquidos:

- Acetona, Scharlau 99.5%.
- Agua desionizada, Alfa Aesar.
- Etanol absoluto, VWR Chemicals Analar normaPur 99.8%.
- n-Propanol, VWR Chemicals Analar normaPur $\geq 99.5\%$.
- n-Butanol, VWR Chemicals GPR RectaPur $\geq 98.5\%$.
- Etilenglicol, VWR Chemicals $\geq 99.0\%$.
- Polietilenglicol – PEG (P123), Sigma Aldrich.
- Ortosilicato de tetraetilo, Acros Organics 98%.
- Ortotitanato de tetrapropilo, Sigma Aldrich $\geq 98\%$.

Gases:

- Etano, (N-2.5), Abello Linde.
- Propano, (N-2.5), Abello Linde.
- Tolueno en Helio 1000ppm, gas, Air liquide.
- Sulfuro de hidrógeno (N-2.6), Abello Linde
- Helio, (N-5.0), Abello Linde.
- Aire sintético comprimido, Abello Linde.
- Oxígeno, (N-5.0), Abello Linde

Sólidos:

- Óxido de hierro (III), Panreac 99.99%.
- Nitrato de hierro (II) nonahidratado, Aldrich >99.99%.
- Cloruro de hierro(III), Sigma Aldrich 99.9%.
- Acetato de hierro (II), Sigma-Aldrich 99.9%.
- Cloruro de sodio, Sigma-Aldrich 99.5%.
- Hidróxido de sodio, Sigma-Aldrich ≥98%.
- Permanganato de potasio, Sigma-Aldrich ≥99.0%.
- Bromuro de hexadecil-trimetil amonio, HDTMBr, Acros 99%.
- Oxalato de Niobato de amonio (V) hidrato, Sigma-Aldrich 99.9%.
- Monooxalato de Niobio, ABCR.
- Nitrato de níquel, Sigma-Aldrich ≥99.9%.
- Oxalato de estaño (II), Alfa Aesar.
- Nitrato de circonil (IV), Acros organics 99.5%.
- Nitrato de Cerio (III) hidratado, Sigma-Aldrich 99%.
- Nitrato de Aluminio (III)-hidrato, Sigma-Aldrich 98.5%.
- Hidrato de oxalato de lantano (III), Alfa Aesar.
- Nitrato de potasio, Sigma-Aldrich ≥99%.
- Etóxido de titanio, Acros 33-35% TiO₂.
- 1-Hexadecilamina, Sigma-Aldrich 94%.
- Ácido oxálico, Sigma-Aldrich ≥99.9%.
- Ácido hexacloroplatínico, H₂PtCl₆ · 4.5H₂O, Merck ≈40%Pt.

- Alúmina (Sasol S_{BET} 179m²/g)
- Aerosil, Evonik Ind. Degussa.
- Bentonita, minas de Gador
- Montmorillonita, minas de Gador
- Carburo de Silicio, Thermo Fisher >95%.
- Óxido de titanio anatasa pura , Sigma-Aldrich $\geq 99\%$.
- Óxido de titanio anatasa nanocristalina, Chempur APS 5nm/ssa)
- Óxido de titanio Degussa P25, Nanoshel 99.9% 20nm Rutilo:Anatasa/85:15.

3.2. Preparación de catalizadores.

A continuación, se detallará el procedimiento que se ha seguido para la síntesis de los catalizadores estudiados tanto en la eliminación de COVs como en la deshidrogenación oxidativa de etano.

3.2.1. Catalizadores para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.

3.2.1.1. Preparación de óxido de hierro por diferentes vías.

3.2.1.1.1. Catalizadores de óxido de hierro: evaporación de disoluciones.

El catalizador preparado por evaporación de disoluciones se sintetizó disolviendo nitrato de hierro (II) (Fluka, pureza > 98%) en agua desionizada. Esta disolución se evaporó, se secó durante la noche a 120°C y finalmente se calcinó en aire estático a 500°C durante 4 h. Este catalizador se tomó como referencia para mejoras posteriores. Se le ha denominado catalizador Fe-A.

Un segundo catalizador se preparó mezclando agua con nitrato de hierro y ácido oxálico (relación molar = 1: 5) y calentando a 80°C hasta que la mayor parte del agua se ha evaporado. El sólido se secó durante la noche a 120°C y se calcinó en aire estático en dos etapas, 2 horas a 300°C y 2 horas a 500°C. A este catalizador se le ha denominado catalizador Fe-B.

3.2.1.1.2. Preparación de sílice mesoporosa ordenada KIT-6.

La síntesis de sílice mesoporosa ordenada KIT-6 se llevó a cabo mezclando una solución de butanol y Pluronic P123, TEOS para aportar la sílice. En una síntesis típica, se disuelve P123 en agua destilada y HCl concentrado al 35%. A esta disolución se le añade butanol y se agita a 35°C. Después de 1 hora de agitación se añade TEOS. La

solución se agita a 35°C durante 15 horas, y posteriormente se envejece a temperatura más alta (130°C) durante 24 horas en autoclave. Finalmente, la mezcla obtenida se filtra, se seca a 80°C durante la noche y calcina en aire con una rampa de 1°C·min⁻¹ hasta 550°C y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas [8, 9, 10].

3.2.1.1.3. Catalizadores mesoporosos de óxido de hierro: método “nanocasting”.

Para obtener un aumento de la superficie específica en óxidos inorgánicos, se puede emplear el método denominado “nanocasting”. Así, en nuestro caso se usó sílice KIT-6 como plantilla (“*hard template*”) [8]. La síntesis de óxidos inorgánicos por el método de “nanocasting” se realiza mediante el llenado de los poros de la plantilla externa con precursores del óxido metálico. Por ello, la forma de estos óxidos metálicos está determinado por la forma y el tamaño de los poros de la plantilla. Una vez que el óxido metálico ha sido sintetizado, se elimina la plantilla, obteniéndose óxidos inorgánicos de elevada superficie específica, pese a ser calcinados a altas temperaturas.

En esta tesis se prepararon dos catalizadores de óxido de hierro por *nanocasting* (Fe-C y Fe-D). El Fe-C se preparó mediante *nanocasting* utilizando sílice mesoporosa con una estructura KIT-6 como *template*. La réplica de óxido de hierro se preparó al dispersar el KIT-6 silícico en etanol con nitrato de hierro (II) [11]. Después de 30 minutos de agitación, el etanol se eliminó por evaporación calentando la mezcla durante 16 horas a 120 °C en un horno. El polvo resultante se calentó en un crisol de cerámica en un horno a 350 °C durante 6 h para descomponer completamente la especie de nitrato. La etapa de impregnación se repitió con la sal de hierro en solución de etanol con el fin de lograr mayores cargas de hierro. Después de la evaporación del disolvente, el material resultante se calcinó a 500°C durante 6 h. Finalmente, la plantilla de sílice se eliminó por el tratamiento de desilicación, usando una disolución acuosa de NaOH 2 M a 80°C. La eliminación de sílice con NaOH se repitió 3 veces, de manera que cada vez que se usó una porción nueva de disolución de NaOH durante 2 h. El catalizador de FeOx se recuperó por centrifugación, se lavó con agua y finalmente se secó a 200°C.

El catalizador Fe-D, se preparó de forma similar al catalizador Fe-C pero el lavado final se realizó con una mezcla de etanol/agua [8, 12].

3.2.1.1.4. Catalizadores mesoporosos de óxido de hierro: método hidrotermal.

Este método habitualmente consiste en la preparación de un gel acuoso en el que se encuentra la mezcla de sales de los distintos metales que se van a emplear en la síntesis. El gel se introduce en un autoclave de acero inoxidable que en su interior tiene un recipiente de teflón. El autoclave está provisto con un sistema de 2 válvulas que permite introducir una corriente de N_2 que desplaza el O_2 y crea una atmósfera inerte en el interior del recipiente de síntesis, ajustando finalmente la presión de N_2 a 1 bar. El autoclave se introduce en una estufa a una temperatura determinada durante un tiempo establecido. A continuación, se detallan las distintas modificaciones que se han realizado para las diferentes síntesis hidrotermales.

Se han preparado dos catalizadores de óxido de hierro que se han denominado Few200 (temperatura de tratamiento $200^\circ C$) y Few450 (temperatura de tratamiento $450^\circ C$), en condiciones supercríticas. El reactivo usado es el acetato de hierro (II). En agua supercrítica, se empleó la configuración experimental hidrotermal continua que se puede observar en la Figura 3. 1 [13,14]. Se puede obtener mas detalle de la preparación en el artículo correspondiente en el apartado de resultados.

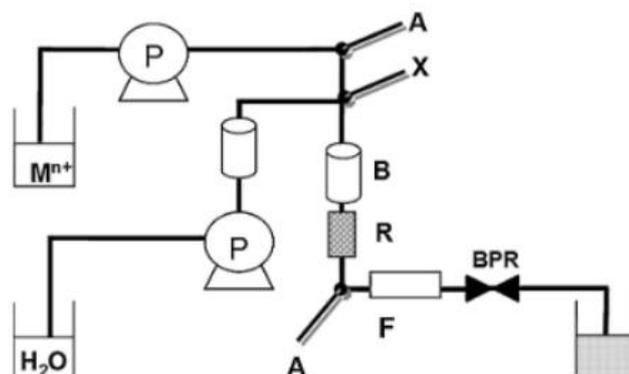


Figura 3. 1. Esquema del montaje experimental hidrotermal. A: sensores de presión, X: punto de mezcla, B: calentador y reactor, P: bombas, F: filtro (2 m), BPR: regulador de contrapresión ("Tescom")

La muestra de Fe-HT se obtuvo a partir de una disolución acuosa de acetato de hierro (II). La disolución se introdujo nuevamente en un autoclave y se trató a 180 °C durante 12 horas. A continuación, el precipitado obtenido se filtró y secó en estufa a 100 °C. Finalmente, la muestra se trató en atmósfera inerte (flujo de He) a 400°C durante 3 h. La fase de óxido de hierro observada fue hematita (Fe_2O_3).

Otra muestra se obtuvo de manera similar a la muestra de Fe-HT pero usando una disolución de etilenglicol en lugar de una disolución acuosa. A esta muestra se le denominó Fe-ST1. La disolución se introdujo en un autoclave a 180 °C y el precipitado obtenido se filtró y luego se secó durante la noche a 100 °C. Finalmente, el catalizador se trató en He a 400°C durante 3 h. El óxido de hierro obtenido fue principalmente una fase de tipo espinela (Fe_3O_4).

Un catalizador se obtuvo de manera similar a las muestras de Fe-HT y Fe-ST1 pero usando una disolución de polietilenglicol (PEG) en etilenglicol (EG). A este catalizador se le denominó Fe-ST2.

3.2.1.2. Preparación de óxido de hierro soportado sobre materiales silíceos.

3.2.1.2.1. Preparación del soporte de arcilla pilareada

Los soportes de la heteroestructura de arcilla porosa (PCH) se han preparado a partir de bentonita, con gran cantidad de montmorillonita. Inicialmente, la montmorillonita se aisló mediante sedimentación y luego se trató con una disolución acuosa de NaCl durante 24 h para obtener un montmorillonato homogéneo (Na-hm), como se detalla en la Figura 3.2.

El Na-hm se trató con una disolución saturada de bromuro de hexadecil trimetil amonio (HDTMBr, de Sigma-Aldrich) en n-propanol (de VWR). De esta forma se produjo el intercambio iónico entre HDTM^+ y Na^+ . Después de 72 h, la mezcla se filtró hasta que se obtuvo un pH neutro para eliminar el exceso de HDTM^+ . Luego, el sólido se recogió y

redispersó en agua durante 24 h. A continuación, se añadió una disolución de 1-hexadecilamina en n-propanol a la primera disolución y se agitó durante 24 h. Los pilares de Si se dispersaron en una disolución de n-propanol con una relación Si/n-propanol de 1 y se agitaron durante 3 días. En este caso, se usó ortosilicato de tetraetilo (Aldrich) como fuente de silicio. El gel obtenido se filtró y se lavó usando etanol y agua. El sólido se secó luego en aire a 60 °C durante 12 h. Finalmente, el sólido se calcinó a 550 °C (velocidad de 1°C · min⁻¹ - 6 h) para eliminar el surfactante [15].

3.2.1.2.2. Preparación de catalizadores de óxido de hierro soportados en arcillas pilareadas y en sílice amorfa.

Los catalizadores de óxidos de hierro soportados se prepararon por el método de impregnación húmeda utilizando heteroestructuras de arcillas porosas con columnas de sílice (PCH) o sílice amorfa convencional (SiO₂) como soportes. Las disoluciones de nitrato de hierro (II) se disolvieron en agua y se añadieron al soporte. Después de agitar a 80°C, se secó durante la noche a 120°C y luego se calcinó en aire a 500°C durante 4 h. Los catalizadores soportados, tanto en arcillas porosas de alta área superficial como en heteroestructuras con columnas de sílice (PCH) o sílice amorfa convencional, se han preparado con 4.4, 8.5 y 15.6% en peso de Fe. Los catalizadores se han denominado xFe/PCH y xFe/Si, respectivamente, en donde x es el contenido de Fe en % en peso de hierro.

3.2.1.2.3. Preparación de catalizadores de platino soportados en lodo férrico y alúmina.

El lodo férrico de partida para obtener los catalizadores se obtuvo de una planta de tratamiento de agua potable (ETAP El Atabal, Málaga, España) después de la etapa de floculación usando una disolución comercial de FeCl₃ al 40%. El residuo se compone principalmente de montmorillonita, óxidos de hierro, sustancias húmicas y una proporción menor de Nontronite 5A, cuarzo y calcita. El material se secó a 120 °C

durante 12 horas y finalmente se calcinó a 350 o 550 °C (se denominaron SL-350 y SL-550, respectivamente).

Se preparó un catalizador de platino/lodo (con un 1% en peso de Pt) disolviendo $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \times \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99,9%) en agua desionizada a 80°C. La disolución se calentó a 80°C y se agitó continuamente. Se añadió una cantidad apropiada de ácido oxálico (Aldrich 99 +%) a la disolución (ácido oxálico / Pt = 3 mol). El lodo férrico calcinado a 550°C se añadió luego a la disolución calentada y se agitó a 80°C. Posteriormente se secó a 110°C durante 16h y se calcinó en aire estático a 550°C durante 6h.

Con fines comparativos, se sintetizó un catalizador de platino con el mismo método de preparación y con la misma cantidad de platino (1% en peso) usando óxido de aluminio como soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $S_{\text{BET}}=179 \text{ m}^2/\text{g}$).

3.2.2. Catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etano.

3.2.2.1. Preparación de catalizadores de óxido de níquel sobre soportes silíceos.

3.2.2.1.1. Síntesis de los soportes silíceos.

Los soportes de arcilla pilareada con columnas de sílice se explicaron en el apartado anterior 3.2.1.2.1. A continuación, se detalla la síntesis de arcilla pilareada con columnas de titanio, ver Figura 3.2.

Los pilares de Si/Ti se preparan con una relación molar de Si/Ti = 5. Se dispersan en n-propanol con una relación (Si + Ti)/n-propanol igual a 1, manteniendo la agitación durante 3 días. Las fuente de silicio y titanio fueron ortosilicato de tetraetilo y ortotitanato de tetrapropilo, respectivamente. Finalmente, el gel se filtró, se lavó con agua y etanol, y se secó a 60°C en aire durante 12 horas. Finalmente se eliminó el surfactante por calcinación a 550°C con una velocidad de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ durante 6 horas. Por lo tanto, las muestras con pilares de Si/Ti se denominan PCH-Ti.

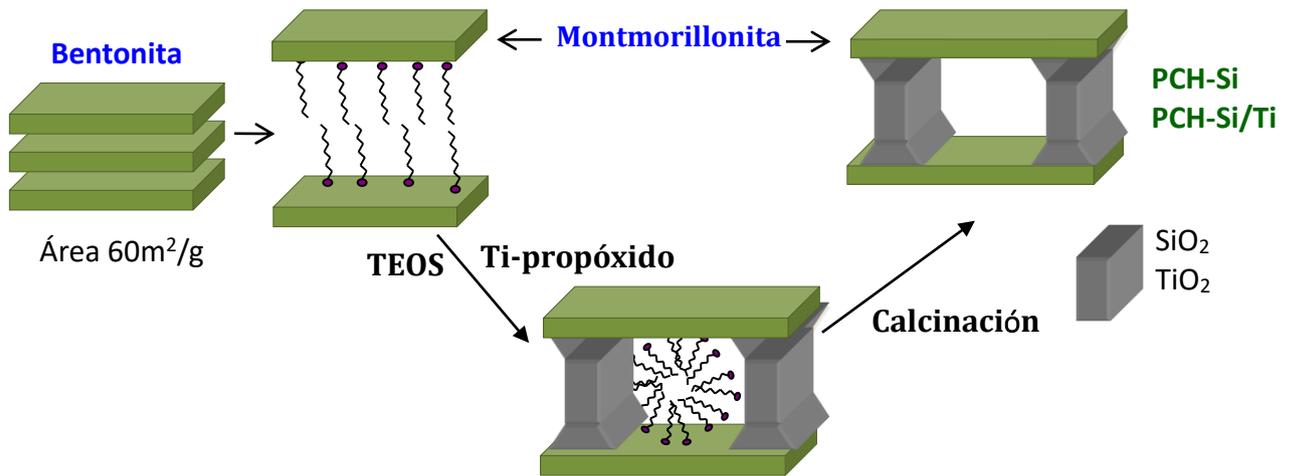


Figura 3.2. Síntesis de arcilla pilareada de Silicio (PCH-Si) y arcilla pilareada de Silicio y Titanio (PCH-Si/Ti).

3.2.2.1.2. Impregnación de níquel sobre los soportes síliceos.

Los catalizadores de NiO soportados se preparan a través de la evaporación a 60°C de una disolución etanólica agitada de nitrato de níquel, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O y ácido oxálico, con una relación molar de ácido oxálico/Ni de 3. A la mezcla se le añade el soporte correspondiente (sílice convencional, PCH o PCH-Ti). Los sólidos obtenidos se secan durante la noche a 120°C y finalmente se calcinan durante 2 horas a 500 °C, ver

Figura 3.3.

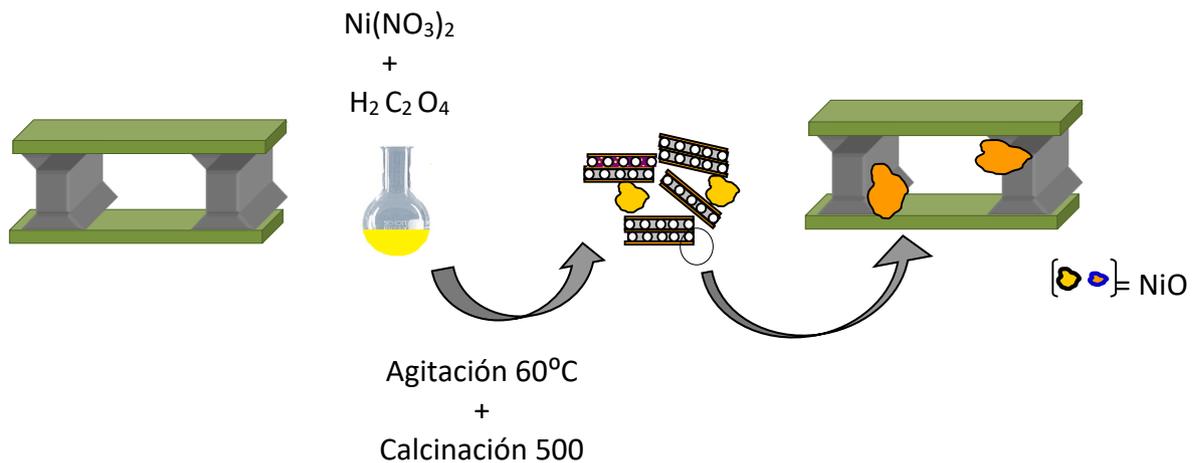


Figura 3.3. Incorporación de níquel a las arcillas pilareadas por impregnación.

3.2.2.2. Preparación de catalizadores de óxido de níquel sobre soportes de óxidos de titanio y óxido de niobio.

3.2.2.2.1. Síntesis hidrotermal de Nb_2O_5 .

El soporte de Nb_2O_5 se sintetizó por un método hidrotermal. Se preparó una disolución acuosa de oxalato de niobato de amonio (V) hidrato que se trató térmicamente a $80^\circ C$ durante 10 minutos, y posteriormente se introdujo en un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón. Tras un periodo de 48 horas a $175^\circ C$, el sólido resultante se filtró, se lavó con agua destilada, se secó (16 horas a $100^\circ C$). Finalmente, la muestra se calcinó en atmósfera inerte con un flujo de N_2 durante 2 horas a $550^\circ C$.

3.2.2.2.2. Incorporación de níquel sobre los soportes de óxidos de titanio y óxido de niobio.

Se han usado tres óxidos de titanio diferentes como soportes de óxido de níquel:

- i) anatasa pura (Sigma-Aldrich), con área de superficie baja (se le denominó soporte A).
- ii) TiO_2 (Degussa P25), principalmente anatasa, con baja proporción de rutilo (soporte B).
- iii) anatasa nanocristalina, Chempur APS 5 nm/ssa (soporte C).

Se ha usado un óxido de niobio, cuya preparación se detalla en el apartado 3.2.2.2.1.

Se han depositado diferentes cantidades de óxido de níquel (0, 20, 50, 80, 92, 97% en peso de NiO) sobre cada óxido de titanio y de niobio.

La impregnación del óxido de níquel en los catalizadores soportados NiO/TiO₂ y NiO/Nb₂O₅, se llevó a cabo mediante la evaporación a 60 °C de una disolución etanólica de nitrato de níquel, Ni(NO₃)₂·6H₂O y ácido oxálico (proporción molar de ácido oxálico/Ni de 3) a la que se añadió el soporte correspondiente (óxido de titanio u niobio). Los sólidos obtenidos se secaron durante la noche a 120°C y finalmente se calcinaron durante 2 horas a 500°C. Los catalizadores se han denominado xNi-Y, donde x es la carga teórica de NiO% en peso e Y el diluyente empleado (es decir, A, B, C o Nb₂O₅). Se puede encontrar la preparación mas detallada en el artículo que se encuentra en el capítulo de resultados.

3.2.2.2.3. Síntesis de Ni-Ti-O y Ni-Nb-O promovidos.

Los catalizadores de Ni-Ti-O y Ni-Nb-O promovidos se preparan evaporando una mezcla etanólica de nitrato de níquel Ni (NO₃)₂ · 6H₂O, monooxalato de niobio C₁₀H₅NbO₂₀ o etóxido de titanio C₈H₂₀O₄Ti y ácido oxálico (relación molar de ácido oxálico/Ni de 3). Las pastas obtenidas se secaron durante la noche en un horno a 120°C y luego se calcinaron en aire estático a 500°C durante 2 horas. Los catalizadores han sido nombrados como xNi-Ti-O o xNi-Nb-O, en los que x es la carga teórica de NiO% en peso. Mas detalle sobre la preparación de los catalizadores se pueden encontrar en el capítulo correspondiente.

3.3. Técnicas empleadas para la caracterización de materiales.

3.3.1. Adsorción y desorción de nitrógeno.

La adsorción física de gases es una de las técnicas más comúnmente empleadas para determinar las propiedades texturales de materiales porosos (superficie específica, distribución de tamaño de poros,...). Estas propiedades influyen muy directamente en su actividad como catalizadores, debido a que la accesibilidad de los centros activos presentes en su superficie depende de estas propiedades.

En el análisis de adsorción pueden ser empleados diversos adsorbatos, aunque los más utilizados son el nitrógeno y el argón. En nuestro caso el gas empleado ha sido nitrógeno.

Las medidas de la superficie específica se realizaron mediante la obtención de las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K (el uso de temperaturas bajas incrementa las débiles fuerzas de adsorción, lo cual facilita las medidas experimentales) y se llevaron a cabo en un aparato MICROMERITICS ASAP 2000. La muestra se debe hacer una pastilla y se tamiza, utilizándose la fracción entre 0.59-0.84 mm. Para los análisis con N_2 se utilizan 250mg de muestra pretratada a 400°C y sometida a vacío ($5 \cdot 10^{-2}$ mmHg) durante 18 horas.

El cálculo del área superficial se realiza utilizando el modelo introducido por Brunauer, Emmet y Teller (método BET) [1]. Este modelo supone que:

- 1) Todos los centros son energéticamente equivalentes.
- 2) La superficie de adsorción es plana.
- 3) No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- 4) Las moléculas adsorbidas están localizadas (inmóviles).

La ecuación que describe este modelo es:

$$\frac{p}{\eta_n * (p_0 - p)} = \frac{1}{\eta_n * c} + \frac{(c-1)}{\eta_n * c} * (p / p_0)$$

donde:

η : número total de moles adsorbidos a la presión p ; o volumen de gas adsorbido a la presión por gramo de muestra (adsorbente)

η_n : número de moles para formar monocapa de moléculas de adsorbato; o volumen de gas adsorbido para ello por gramo de muestra (adsorbente)

p : presión de condensación

p_0 : presión de saturación

c : es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y condensación del adsorbato.

A partir de datos de adsorción se pueden determinar los parámetros c y η_n , y a partir de éstos se calcula el área superficial con la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \eta_n * N_A * a_m$$

Donde:

N_A : número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/ mol)

a_m : área ocupada por una molécula (N_2 : 16.2 \AA^2 , Ar: 13.8 \AA^2 a 77 K)

$\eta_n * N_A$: número de moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente

En la Figura 3.4 se muestran los diferentes tipos de isotermas según la clasificación de Brunauer. La ecuación BET es válida para materiales no porosos, macroporosos y mesoporosos, que serían las isotermas de tipo II y IV, y para materiales zeolíticos que sería la isoterma I.

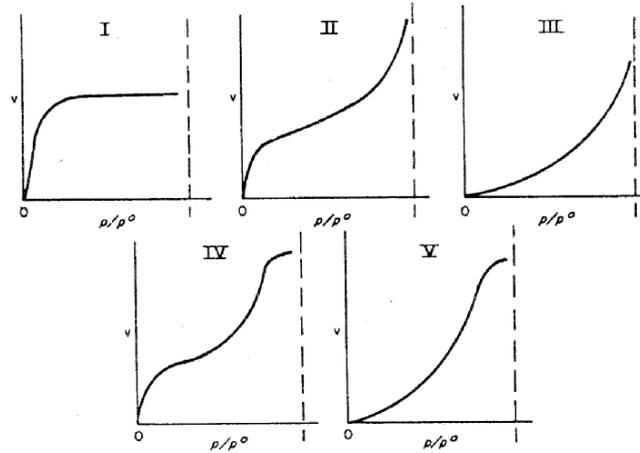


Figura 3.4. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Brunauer

La distribución del volumen y tamaño de poro se calcula a partir de las presiones relativas a las cuales los poros están llenos o vacíos. Para el caso de poros rellenos con nitrógeno líquido, la relación entre el radio de poro “ r ”, y la presión relativa a la cual comienza el llenado p/p_0 se obtiene por la ecuación de Kelvin, que para los poros con sección transversal circular adquiere la forma:

$$r(\text{Å}) = 4.14 / \log(p/p_0)$$

El radio de poro $r(\text{Å})$ se puede determinar hallando el volumen de gas adsorbido a las dos presiones dadas por la ecuación anterior y transformándolo en volumen de líquido equivalente mediante la ecuación:

$$V = V_a * 0.001547 / m$$

donde:

V : volumen de poro (cm^3/g), (equivalente al volumen de nitrógeno líquido)

V_a : volumen de gas adsorbido (cm^3/g)

m : cantidad de muestra (g).

El área y el volumen de microporo fueron determinados empleando el “método de la curva t ” desarrollado por Boer. En este método se representa el volumen de N_2 adsorbido frente al espesor estadístico de una capa adsorbida “ t ”, cuyo valor se obtiene a partir de la expresión:

$$t(\text{Å}) = \{13.99 / [-\log(p/p_0) + 0.034]\}$$

Combinando la representación gráfica de r frente a la presión relativa y del volumen adsorbido V_a frente a p/p_0 , es posible obtener las curvas de distribución de volumen de poro.

Si se representan gráficamente los valores más altos de p/p_0 frente a V_a , se obtiene una recta, donde:

- La ordenada en el origen (positiva) son cm^3 de gas adsorbido. Para convertirlo en volumen de líquido basta con aplicar la ecuación que relaciona V con V_a , obteniéndose así el volumen de microporo.
- La pendiente da el valor del área superficial externa (sin contar el microporo).

Los catalizadores utilizados en la presente tesis se caracterizaron por adsorción de N_2 a -196°C , con un analizador de fisisorción Micromeritics ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, GA, EE. UU.). Las muestras se desgasificaron a 150°C antes del análisis. A partir de estos datos, se calcularon los siguientes parámetros de textura: se estimó el área superficial Brunauer-Emmet-Teller (BET) multipunto (SBET) a partir del intervalo de presión relativa de 0,05 a 0,25. La distribución del tamaño de poro y los volúmenes de mesoporos de estos materiales se analizaron utilizando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) aplicado a la rama de adsorción de la isoterma.

3.3.2. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) ha sido la técnica utilizada para confirmar la naturaleza amorfa o cristalina de distintos catalizadores, identificar las fases cristalinas presentes y determinar sus parámetros de celda unidad.

Esta técnica se basa en la medida de difracción de la radiación electromagnética de rayos X. La fuente de rayos X se obtiene bombardeando un ánodo con un haz de electrones de elevada energía, tras el choque, una pequeña parte de la energía cinética de los electrones se transforma en rayos X, mientras que la mayor parte se disipa en forma de calor.

Se obtiene el espectro debido a que el haz de electrones se decelera cuando se produce el choque con los átomos del metal (ánodo), liberando un fotón por cada colisión cuya energía corresponde a la diferencia de energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Las líneas estrechas (series K y L, con menor λ) de un espectro de rayos X, las que se van a usar para la difracción debido a su mayor intensidad, se producen cuando el haz de electrones incidentes arranca electrones de capas internas de átomos del ánodo, dando lugar a transiciones de electrones en orbitales externos para ocupar los huecos, liberando cuantos de radiación X.

Esta técnica se basa en el efecto de difracción de la radiación X por los planos del retículo cristalino de las muestras, siguiendo la ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{(h,k,l)} \sin\theta$$

donde:

λ : longitud de onda de la radiación incidente

d : distancia entre los planos de reflexión que poseen índices de Miller (h,k,l)

θ : ángulo de incidencia

Para el presente trabajo se han utilizado diferentes equipos de difracción de rayos x polvo, entre los que se encuentran:

- Difractómetro BRUKER D8 equipado con:
 - Óptica primaria divergente o paralela en función de las necesidades. Con el haz paralelo se puede realizar una incidencia rasante para realizar una identificación de fases en muestras formadas por diferentes capas teniendo un resultado para cada una de las capas, el haz divergente se utiliza preferentemente para la identificación de fases en muestras policristalinas, siendo esta la opción utilizada en la presente tesis.
 - También consta de rendijas automáticas con superficie total de barrido constante seleccionable por el usuario (14mm) o rendijas automáticas de posición fija seleccionable por el usuario (apertura de 1mm). Un Soller de divergencia axial de 2.5° para concentrar el haz en la muestra, portamuestras giratorio con cargador automático de 90 muestras.
 - En la óptica secundaria tenemos la opción de rendijas automáticas con la misma función que la óptica primaria o un soller ecuatorial para cuando se usa el haz paralelo en la óptica primaria. Soller axial de 2.5° para cuando en la óptica primaria el haz sea divergente.
 - Se utilizó la radiación K_α del Cobre ($\lambda = 1.54184$), y un filtro de Ni para eliminar la componente K_β , y una potencia de radiación de 2 kW. Detector 1D Linxeye discriminador de energías. Cámara de temperatura Anton Parr modelo HTK1200.

Las condiciones de trabajo fueron siempre de 40 kV de tensión y 30 mA de intensidad de corriente. La velocidad del goniómetro fue de $0.02^\circ/s$, y el intervalo de barrido fue de $2\theta = 5^\circ$ a 80° .

- Difractómetro de tubo sellado Enraf Nonius FR590, con una fuente $\text{CuK}\alpha_1$ monocromática operada a 40 kV y 30 mA. Los patrones de XRD se calibraron frente a un estándar de silicio y las fases se identificaron mediante la coincidencia de patrones experimentales con el archivo de difracción de polvo JCPDS.
- Difractómetro PHILIPS X'PERT PW3719 equipado con un polarizador de grafito, rendijas automáticas con superficie total de barrido constante de 14mm, portamuestras giratorio, cámara de temperatura Anton Parr modelo HTK16 y detector proporcional. Se utilizó la radiación K_α del Cobre ($\lambda = 1.5418$), y un filtro de Ni para eliminar la componente K_β , y una potencia de radiación de 2 kW. Las condiciones de trabajo fueron siempre de 40 kV de tensión y 30 mA de intensidad de corriente. La velocidad del goniómetro fue de $0.02^\circ/\text{s}$, y el intervalo de barrido fue de $2\theta = 1^\circ$ a 40° .

3.3.3. Reducción con hidrógeno a temperatura programada (H₂-TPR).

La reducción termoprogramada (TPR) se ha utilizado para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos y de partículas de óxidos metálicos soportadas en otros materiales, así como el tipo y grado de interacción entre las partículas soportadas y el soporte [2].

La técnica de reducción termoprogramada consiste en hacer pasar una mezcla gaseosa reductora de H₂ diluido en He o Ar, en la que la temperatura de reacción se va aumentando a una velocidad constante y controlada. Con ello se disminuye la concentración de H₂ en la mezcla reductora debido al consumo de H₂, lo que modifica la conductividad térmica del gas. Esta variación se observa en un detector de conductividad térmica (TCD) y se representa en función de la temperatura y del tiempo, se obtiene un perfil característico entre la reducibilidad del metal presente en el material. La cantidad de H₂ consumido en la reducción se determina a partir del área generada por el perfil de la curva de reducción y de un calibrado previo del detector de conductividad térmica.

La reducción termoprogramada se realizó usando un equipo Micromeritics Autochem 2910 con un detector de conductividad térmica (TCD). Para los ensayos se utilizaron entre 30 y 100 mg de muestra con una granulometría entre 0,8 y 1,0 mm. Las muestras se cargaron en forma de lecho fijo, entre lana de cuarzo, en un tubo en U de cuarzo y se hace pasar Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, el gas circulante se sustituyó por 10% H₂ (vol.) en Ar con un caudal total de 50 ml/min (GHSV aproximadamente 8000 h⁻¹). La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 900°C a una velocidad de 10°C/min y se registró la variación de la conductividad térmica de la mezcla gaseosa.

3.3.4. Intercambio isotópico de oxígeno a temperatura programada (TPIE).

La técnica de intercambio isotópico de oxígeno $^{18}\text{O}_2$ a temperatura programada (TPIE) se utiliza para estudiar la naturaleza de las especies de oxígeno que participan en la reacción de combustión de algunos de los catalizadores [3] y permite conocer la movilidad del oxígeno entre la superficie y el interior de un óxido metálico.

Los experimentos de intercambio isotópico de oxígeno se han realizado utilizando un microrreactor de cuarzo acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolar (Omnistar, QMG 220 M1).

Antes de cada experimento, el catalizador se ha pretratado inicialmente a 450°C durante 2,5 h (en 50% de $^{16}\text{O}_2$ / Ar, flujo de $36 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). A continuación, se ha de enfriar a 150°C con el mismo flujo de O_2 / Ar. Una vez que se han alcanzado los 150°C , el oxígeno se ha de reemplazar por argón ($20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) y se mantiene a esta temperatura durante 1,5 horas antes de enfriarse a 25°C .

Para los experimentos de intercambio isotópico a temperatura programada (TPIE), el catalizador (0,160 g) se sometió a un flujo de $^{18}\text{O}_2$ / Ar al 10% ($22 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) y la temperatura se elevó de 25 a 650°C (velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Los perfiles de concentración de la composición del gas de salida se obtuvieron adquiriendo las señales del espectro de masas relativas a $^{18}\text{O}_2$ ($m/e=36$), $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ($m/e=34$) y $^{16}\text{O}_2$ ($m/e=32$). Se llevaron a cabo experimentos de ejecución en blanco usando un reactor vacío para verificar las contribuciones de las reacciones en fase gaseosa y la estabilidad del espectrómetro de masas.

3.3.5. Microscopía Electrónica.

La resolución de un microscopio está limitada por la longitud de onda (λ) que emplea al irradiar la muestra para su visualización. En el caso de un microscopio óptico, donde se emplea luz del visible (400-700 nm), el límite de resolución está alrededor de 550 nm aproximadamente. El uso de haces de electrones acelerados permite obtener longitudes de onda menores con las que irradiar, reduciendo así los límites de resolución y aumentando la resolución máxima que se puede alcanzar teóricamente.

3.3.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos-X (EDS).

La microscopía electrónica de barrido permite obtener imágenes tridimensionales de los catalizadores, a partir de ellas podemos estudiar características morfológicas y topográficas. Esta técnica consiste en irradiar la superficie de la muestra con un haz de electrones acelerados bajo una diferencia de potencial (dentro del rango 2-50 kV). Este haz de electrones focalizado es muy fino y barre la superficie de la muestra en líneas rectas hasta cubrir la totalidad del área. Para obtener la imagen por microscopía electrónica los electrones del haz incidente son retrodispersados por los núcleos de los átomos de la muestra. Dependiendo del tipo de núcleo serán retrodispersados un número de electrones, permitiendo obtener información sobre la composición elemental del material. En las imágenes las zonas más claras corresponden a la presencia de elementos más pesados, y las zonas oscuras a elementos más ligeros. Los electrones retrodispersados pierden muy poca energía en la interacción con el núcleo, lo que les permite poder alcanzar la superficie desde zonas profundas del material.

Para los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), se empleó dos un microscopio JEOL JSM 6335F con una resolución de 12 Å. Este microscopio está equipado con un sistema Oxford LINK ISIS con el software SEMQUA+T incorporado para el procesamiento de los datos, el cual introduce la corrección ZAF, para realizar el análisis de composición por dispersión de energías de rayos X (EDS).

Con el análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS) se pueden realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos que componen las muestras, pudiendo realizar selección “in situ” de la zona de análisis en las micro-imágenes de SEM. Para más información sobre la microscopía electrónica de barrido y el microanálisis de rayos X se puede acudir a las referencias [4,5].

3.3.5.2. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM y HRTEM).

El microscopio electrónico de transmisión se basa en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra ultrafina de manera que, gran parte de estos electrones son transmitidos o dispersados por los átomos del material. La detección de los electrones que atraviesan la muestra ultrafina permite formar una imagen de contraste de la muestra con una resolución a escala nanométrica. Dependiendo de la potencia del microscopio tenemos mayor o menor magnificación. Trabajando a potenciales de hasta 100 kV, obtenemos una magnificación media-baja (1kX-80kX) y media-alta (80kX-200kX). Los microscopios de transmisión capaces de trabajar a potenciales de 100-200 kV (algunos incluso hasta 300 kV), permiten obtener imágenes de alta magnificación (120kX-1000kX) y reciben el nombre de microscopios de transmisión de alta resolución (HRTEM).

El uso del TEM nos puede dar información sobre la morfología y los tamaños de cristal, y la estructura, como la orientación del cristal, intercrecimientos o defectos cristalinos, e incluso, si se dan las condiciones adecuadas, se puede observar hasta la disposición de los átomos mediante el uso combinado de HRTEM y análisis de imagen por Transformada de Fourier (FT).

La mayoría de los análisis de esta tesis se llevaron a cabo en un Microscopio TECNAI G2 F20 S-TWIN operando en 200 Kv.

Para el análisis por TEM y HRTEM de las muestras de polvo se prepararon suspensiones con una pequeña porción del sólido en etanol absoluto. Después, se sometieron a un tratamiento de ultrasonidos, con el fin de disgregar las muestras. Posteriormente, la muestra disgregada se depositó sobre una malla de cobre recubierta por una capa de carbono y se evaporó el disolvente a vacío. Una vez la muestra estuvo fijada y seca sobre la malla de cobre, ésta se depositó en el portamuestras y se introdujo en la cámara de vacío del microscopio de TEM ó HRTEM.

3.3.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en la irradiación de la superficie de una muestra con un haz de rayos X monocromático. Los fotones de rayos X chocan con la muestra desplazando electrones de las capas internas de los átomos de la superficie, obteniendo la emisión de un haz de electrones cuya energía cinética se mide con un espectrómetro de electrones y registra el número de electrones emitidos en función de su energía cinética. Conociendo esta energía cinética del electrón emitido y la energía del fotón irradiado se puede calcular la energía de de dicho electrón, la cual es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón emitido. El equipo de XPS procesa la señal y muestra un espectro donde se representa directamente la velocidad de recuento de electrones (electrones s^{-1}) frente a su energía del enlace.

Esta técnica nos permite obtener información sobre la composición atómica de la superficie de la muestra, su estructura y el grado de oxidación. Para más información sobre esta técnica véanse referencias [6,7].

En el trabajo de la presente Tesis se usaron diferentes equipos de XPS:

- Un espectrómetro Physical Electronics PHI 5700 con radiación Mg-K α no monocromática (300 W, 15 kV, 1253,6 eV) para el análisis de las señales a nivel de núcleo de los elementos y con un detector multicanal.

Cada región espectral se escaneó realizando varios barridos, hasta que se observó una buena relación señal/ruido. La presión en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 5×10^{-6} Pa. El paquete de software PHI ACCESS ESCA-V6.0 F se utilizó para la adquisición y el análisis de datos. Un fondo tipo Shirley fue restado de las señales. Los espectros registrados siempre se ajustaron usando las curvas de Gauss-Lorentz, para obtener una determinación precisa de la energía de ligadura. Los porcentajes de concentración atómica de los elementos característicos de las superficies se determinaron teniendo en cuenta el factor de sensibilidad de área correspondiente para las diferentes regiones espectrales medidas.

- Espectrómetro PHI VersaProbe II de Física Electrónica utilizando radiación monocromática Al-K α (49.1 W, 15 kV y 1486.6 eV) para analizar las señales de nivel del núcleo de los elementos de interés con un analizador hemisférico multicanal. Los espectros de fotoelectrones de rayos X obtenidos se analizaron con el software PHI SmartSoft y se procesaron con el paquete MultiPak. Los valores de energía de unión se referenciaron a la señal adventicia de carbono C 1s (284.8 eV). El fondo tipo Shirley y las curvas de Gauss-Lorentz se usaron para determinar las energías de ligadura.

3.3.7. Espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioletavisible (RD UV-vis).

La radiación ultravioleta-visible comprende la zona del espectro electromagnético de longitudes de onda desde 160 hasta 780 nm aproximadamente. La absorción de esta radiación causa que un electrón pase a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula.

Las muestras que se analizan en este estudio, son sólidos en polvo opacos, por lo que la técnica de absorbancia o transmisión no es la adecuada. Por ello, se empleó la reflexión o reflectancia no especular que tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de procesos de absorción y dispersión por parte de una muestra cuando es irradiada por un haz de radiación UV-Vis. A este tipo de reflexión se la conoce como reflectancia difusa, y la intensidad del haz difuso reflejado por las partículas de una muestra será menor que la del haz incidente. Midiendo esta diferencia para cada longitud de onda irradiada se puede obtener el mismo tipo de información que en un experimento de transmisión.

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa se obtuvieron en un UV-2600 Shimadzu equipado con un accesorio "Praying Mantis" de Harrick. La celda de muestra estaba equipada con una unidad de calefacción, un termopar y un sistema de flujo de gas para mediciones in situ. Las muestras se deshidrataron in situ en aire seco a 150°C durante 30 min.

La muestra en polvo (molturada) se introdujo en el hueco de un porta-muestras metálico, compactando y enrasando la muestra de manera que la superficie que se va a irradiar quede lo más lisa y homogénea posible.

Antes de medir la muestra se hizo un barrido del espectro sobre un patrón inerte (no absorbe) de sulfato de bario, en el rango donde se iba a medir la muestra, que luego usará el equipo en el procesado del espectro de la muestra para corregir la línea base.

3.3.8. Espectroscopía Laser Raman (LSR).

En general, la espectroscopía Raman puede ser complementaria a la espectroscopía IR, ya que nos da también información sobre los niveles de energía vibracional y rotacional de una molécula.

En la espectroscopía Raman se estudia la energía dispersada por las moléculas cuando son irradiadas por un haz de radiación electromagnética de longitudes de onda en el rango del IR. La componente inelástica de la dispersión es la que proporciona el espectro Raman, mientras que la componente elástica, conocida como dispersión de Rayleigh, no contribuye al espectro Raman.

Como resultado de la colisión, la energía vibracional o rotacional de la molécula se modifica una cantidad ΔE_m :

$$\Delta E_m = h \cdot \nu_i - h \cdot \nu_d = h(\nu_i - \nu_d) = h \cdot \nu_m$$

Donde $h \cdot \nu_i$ es la energía del fotón incidente, y $h \cdot \nu_d$ corresponde a la energía del fotón dispersado.

Cuando una radiación de frecuencia ν_i incide sobre una molécula, ésta pasa de uno de sus estados vibracionales fundamentales a otro superior o excitado, pero inmediatamente se relaja y pasa a un estado de energía inferior emitiendo un fotón, que llamaremos fotón dispersado, de frecuencia ν_d . Si la molécula vuelve al mismo estado vibracional anterior a la colisión el fotón dispersado tendrá la misma energía que el fotón incidente (dispersión Rayleigh). También existe la probabilidad (aunque menor) de que la molécula vuelva a un estado vibracional diferente del de partida, emitiendo un fotón de menor energía que el incidente si pasa a un estado de menor energía superior al de

partida (dispersión de Stokes), o emitiendo un fotón de mayor frecuencia que el incidente, si pasa a un estado de menor energía inferior al de partida (dispersión anti-Stokes). En el primer caso se dice que la molécula ha ganado energía (ΔE_m es positivo), mientras que en el último caso la ha perdido (ΔE_m es negativo).

Los espectros Raman se obtuvieron usando un espectrómetro inVia Renishaw equipado con un láser Renishaw HPNIR, a una longitud de onda de excitación de 514 nm (correspondiente a la luz verde visible en el espectro electromagnético) con una potencia de 15 mW.

La muestra previamente molturada se coloca en un portamuestras de cuarzo, se pone bajo el microscopio, y se focaliza. Se fijan, mediante el software, las condiciones de medida del espectrofotómetro: resolución espectral de 2.5 cm^{-1} , tiempo de integración de 20 s/espectro, y 50 barridos/espectro.

Una vez hecho todo lo anterior se selecciona el laser a 514 nm y se procede a realizar la medida. Para cada muestra se adquieren varios espectros Raman en diferentes puntos, para determinar el grado de homogeneidad de la misma. La resolución espacial de cada análisis es alrededor de $0.4 \mu\text{m}$.

3.3.9. Espectroscopía EXAFS-XANES

La espectroscopía XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) se basa en el análisis del espectro de energías de rayos-X absorbidas. Esta energía del haz de rayos X debe ser suficientemente alta para excitar un electrón de una capa interna del átomo al continuo, produciéndose el proceso de absorción que se caracteriza por la aparición de un salto en el espectro, que se denomina borde de absorción de las diferentes capas (K, L, M ...).

La espectroscopía XANES analiza la región que comprende la parte anterior y hasta aproximadamente 50 meV por encima del borde de absorción, hasta la zona EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Esta radiación EXAFS se da cuando el electrón es expulsado del átomo y la naturaleza ondulatoria del mismo hace que existan interacciones con las nubes electrónicas de los átomos vecinos, dando lugar a oscilaciones en el espectro.

Del análisis de la modulación de la absorción (espectroscopía EXAFS) se puede obtener información sobre distancias de enlaces y entornos de coordinación (información estructural). Por otra parte, la espectroscopía XANES se emplea principalmente para el estudio de los estados de oxidación de los diferentes elementos de una muestra.

Para la presente tesis se han realizado los análisis de EXAFS-XANES en el Sincrotrón de ALBA (Cerdanyola del Vallès, España). El Sincrotrón ALBA es un complejo de aceleradores de electrones que producen luz de sincrotrón con el objetivo de visualizar la estructura atómica y molecular de los catalizadores. Para el tratamiento de los datos se han empleado los programas Athena (XANES) y Artemis (EXAFS).

3.4. Ensayos catalíticos.

3.4.1. Sistema de reacción.

El sistema de reacción que se ha utilizado durante la realización de la presente tesis se puede observar en la Figura 3. 5.

El reactor empleado, para la determinación de la actividad catalítica, es de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica con una longitud de 300 mm, un diámetro interno de 18 mm y externo de 22 mm. En el interior del reactor se encuentra una placa porosa sobre la que se dispone el catalizador. Hasta esta placa llega una vaina para que contenga el termopar tipo K colocado en el lecho del catalizador con el fin de observar la temperatura de reacción en el lecho y poder controlar el perfil de temperaturas a lo largo del reactor. En los peores casos se observó una diferencia de 1°C a lo largo del lecho catalítico. El reactor se calienta con un horno que dispone de una resistencia que es la encargada de suministrar el calor y que también dispone de un termopar con la finalidad de controlar la temperatura del horno.

Los gases de reacción empleados (helio, oxígeno, etano, propano, tolueno en helio) provienen de balas a presión. Los gases se introducen por la parte superior del reactor pasan a través del lecho catalítico y la salida del reactor se conecta al cromatógrafo de gases. Todas las conducciones se calientan con mantas calefactoras a 150°C. En alguna reacción se ha alimentado agua con una bomba perfusora conectada a la entrada del reactor.

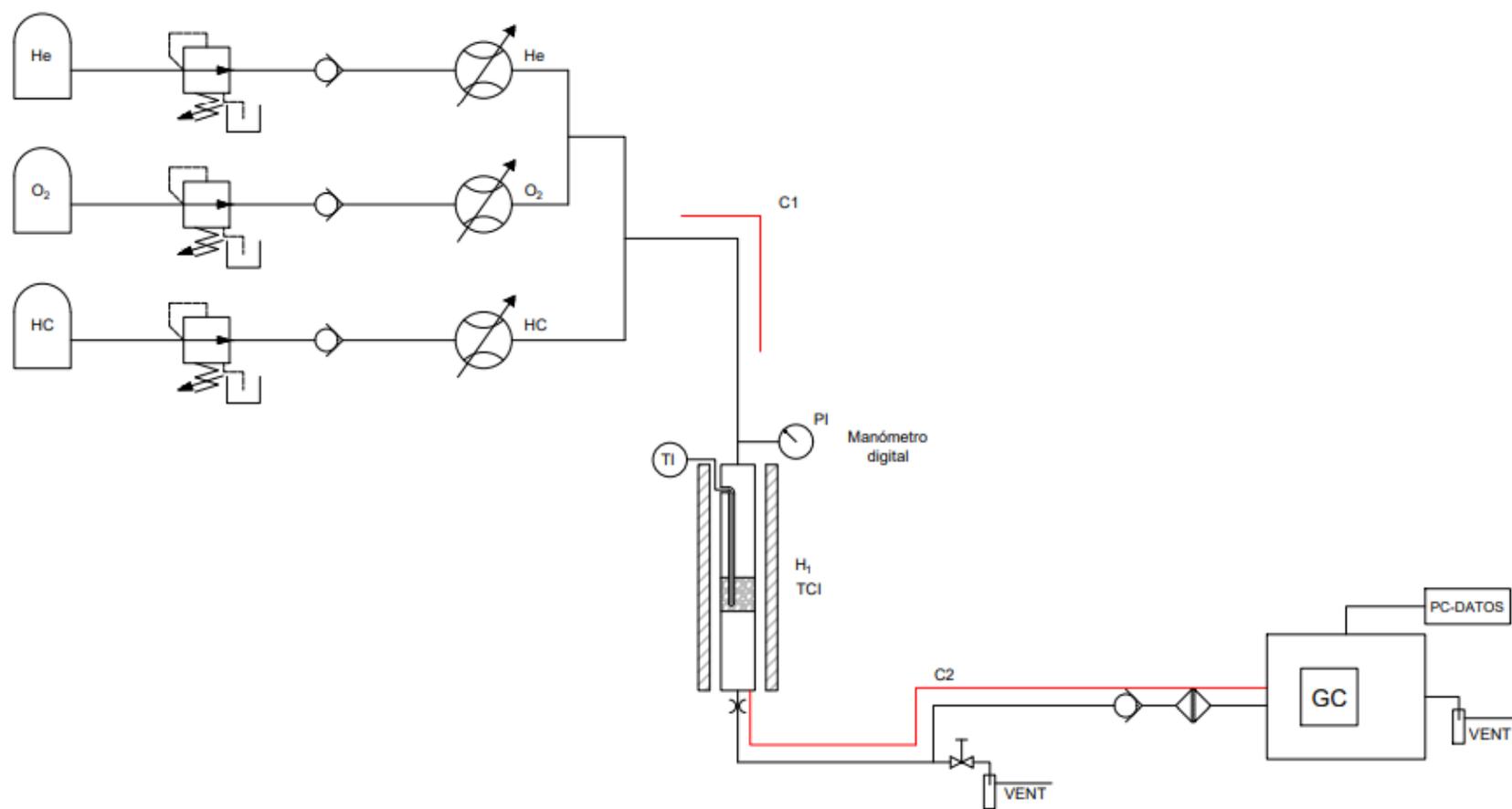


Figura 3. 5. Esquema del sistema de reacción empleado.

Todos los catalizadores empleados se prensaron y tamizaron para obtener un tamaño de partícula entre 0,25 y 0,50 mm.

En un experimento típico para la reacción de oxidación total de tolueno, el rango de temperatura típica empleada oscila entre 100 y 500°C. La alimentación consistió en una mezcla de 1000vppm de tolueno en aire sintético, (20% O₂ y 80% He) y/o vapor de agua al 4 o 10% y/o CO₂ al 0,2%, con una velocidad espacial (GHSV) estándar de 30000h⁻¹ aunque también se han empleado otras de 750 a 300000h⁻¹.

Para la reacción de oxidación total de propano, la temperatura típica empleada oscila entre 100 y 500°C. La alimentación consistió en una mezcla de 8000 vppm de propano en aire con un caudal total de 100 ml/min y una cantidad de catalizador para dar una velocidad espacial de gas (GHSV) de 40000 h⁻¹ (condiciones estándar). Para reacciones que usan bajo GHSV se empleó un reactor diferente con un diámetro mayor (1,5 ") y con un control extensivo de la temperatura del lecho catalítico. Por lo tanto, se usaron GHSV en el rango de 1000 a 40000 h⁻¹.

La Tabla 3. 1 muestra los principales detalles experimentales para la reacción de oxidación total de COVs.

Tabla 3. 1. Datos experimentales para la reacción de oxidación total de COVs.

Datos experimentales	Oxidación Total
Material del reactor	Cuarzo
Longitud del reactor	300 mm
Distancia entre la parte superior y el lecho catalítico del reactor	170 mm
Diámetro interior del reactor	18 mm
Diámetro exterior del reactor	22 mm
Tamaño de partícula del catalizador	0.25-0.50 mm
Dilución empleada	carburo de silicio
Compuestos modelo :	
Tolueno	1000vppm tolueno en aire
Propano	8000 vppm de propano en aire
Temperatura de reacción estudiada	
Tolueno	150-500°C
Propano	100-500°C
Flujos totales	25-100 ml / min.
Peso del catalizador empleado	20-250 mg

En un experimento típico para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano, se empleó un rango de temperaturas de 300 a 500°C, especialmente 450°C. La alimentación consistió habitualmente en una mezcla de C₂H₆/O₂/He con una relación molar de 3/1/26, aunque en experimentos particulares se modificaron. Los flujos totales utilizados variaron desde 25 hasta 100 ml/min y las masas de catalizador usadas se variaron entre 20 y 500 mg. Las muestras se introdujeron en el reactor diluido con carburo de silicio con el fin de mantener un volumen constante en el lecho catalítico y para evitar la presencia de puntos calientes (hotspots).

La siguiente Tabla 3.2 muestra los principales detalles experimentales para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano.

Tabla 3.2. Datos experimentales para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano.

Datos experimentales	Deshidrogenación oxidativa
Material del reactor	Cuarzo
Longitud del reactor	300 mm
Distancia entre la parte superior y el lecho catalítico del reactor	170 mm
Diámetro interior del reactor	8 mm
Longitud del lecho catalítico	10 mm
Tamaño de partícula del catalizador	0.25-0.50 mm
Dilución empleada	carburo de silicio
Alimentar C ₂ H ₆ /O ₂ / He (constante en todos los experimentos)	relación molar 3/1/26
Temperatura de reacción estudiada	200-500°C (principalmente 450°C)
Flujos totales	25-100 ml / min.
Peso del catalizador empleado	20-500 mg

3.4.2. Descripción de un experimento.

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo a presión atmosférica variando la temperatura de reacción. A continuación, se muestran los distintos pasos que se realizan en un experimento estándar.

1. Se prepara el catalizador. Para ello, se prensa, moltura y tamiza para obtener un tamaño de partícula entre 0.25 y 0.50 mm.
2. Se carga el reactor con las cantidades de catalizador y carburo de silicio adecuadas y se monta en el sistema.
3. Se hace pasar la alimentación. Para ello, se abren las balas y se insertan los caudales deseados de los diferentes gases (helio, oxígeno e hidrocarburo) para que pasen por el sistema.
4. Se enciende el horno y se va aumentando la temperatura lentamente a la primera temperatura de reacción. Se enciende el precalentador y, si es necesario, se enciende el postcalentador.
5. Si tenemos que alimentar agua deberemos esperar a que la temperatura sea suficiente para que se mantenga en estado vapor.
6. Una vez alcanzada la temperatura, se debe esperar a que el sistema se estabilice y alcance el estado estacionario al menos una hora.
7. La corriente gaseosa se analiza en línea por cromatografía gaseosa, tal como se explica más adelante.
8. Una vez analizada se va aumentando la temperatura manteniendo la alimentación. Se debe esperar a que se estabilice el sistema.
9. Para obtener distintos tiempos de contacto o bien se varía el caudal total manteniendo la relación molar de la alimentación, o bien se varía la carga del catalizador.
10. Se realizaron experimentos en blanco, en un reactor vacío, hasta 500°C mostrando una conversión insignificante en todos los casos.

3.4.3. Análisis de los productos de reacción.

Para ambas reacciones, los reactivos y los productos de reacción se analizan en línea por cromatografía de gases. Se ha empleado un cromatógrafo Agilent 7890A, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para la separación de los compuestos se utiliza un sistema de válvulas de inyección, como se puede ver en la Figura 3.7, y dos columnas cromatográficas:

- i) Porapak Q de 3 metros y diámetro externo de 1/8", con esta columna se consigue separar CO₂, agua e hidrocarburos.
- ii) Tamiz molecular 5A de 2.5 metros y diámetro externo de 1/8", con esta columna se consigue separar O₂, N₂ y CO.

Las dos columnas se disponen en serie, de modo que la muestra a analizar entra primero en la columna Porapak Q con el accionamiento de la válvula 3 y posteriormente puede ir al detector o a la columna Tamiz molecular 5 A para ir luego al detector dependiendo de la posición de la válvula 2. El gas portador, gas que arrastra la muestra a través de las columnas, es helio con un caudal de 20ml/min. La temperatura del detector y del inyector se mantuvo en 250°C. Para una mejor separación de los compuestos, se ha establecido una rampa de temperaturas en el horno del cromatógrafo para la eliminación de tolueno (Figura 3. 6) y para el resto de reacciones se establece una isoterma a 80°C. Las condiciones de análisis del cromatógrafo se muestran en la Tabla 3. 3.

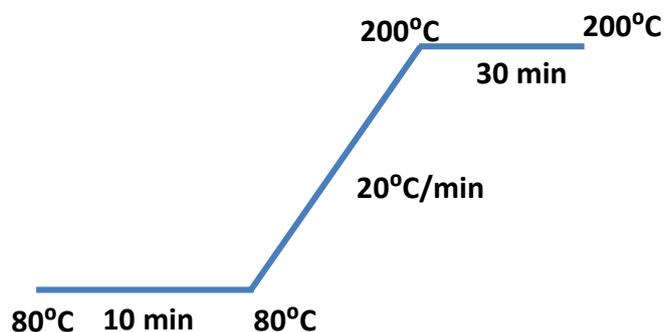


Figura 3. 6. Horno de las columnas para la reacción de oxidación de tolueno.

Tabla 3. 3. Condiciones de análisis para ambas reacciones de oxidación.

Tiempo (min)	Válvulas	Columnas en funcionamiento
0.01	3 On	PQ
0.02	2 Off	PQ + TM5A
0.30	3 Off	PQ + TM5A
1.50	2 On	PQ
8.00	2 Off	PQ + TM5A
15.20	2 On	PQ

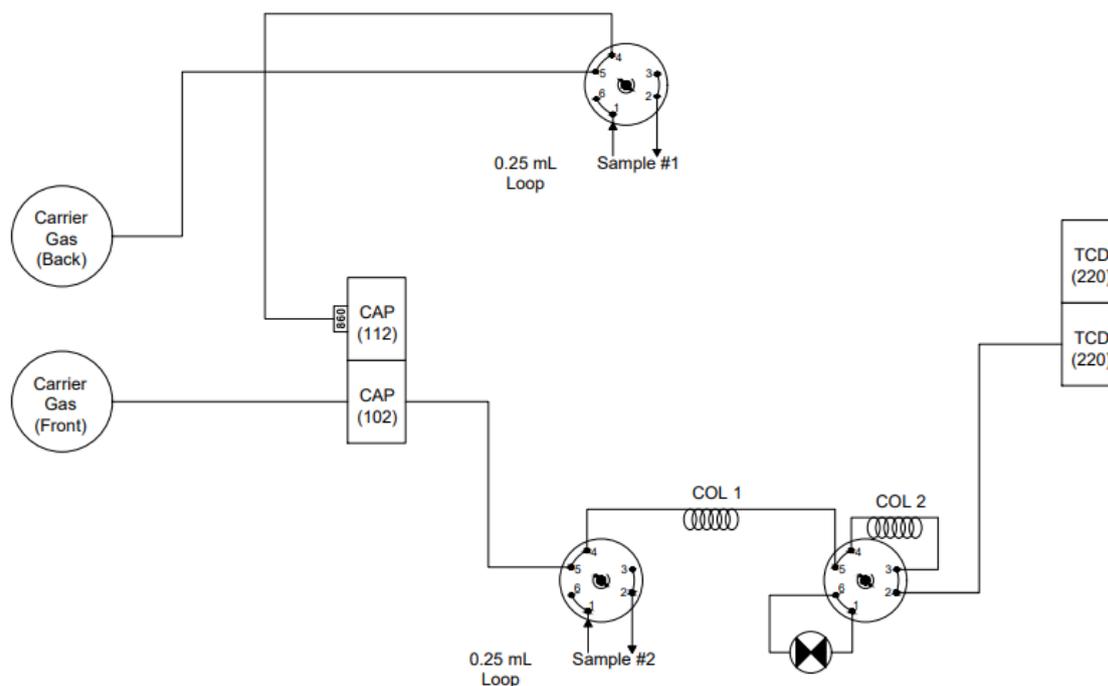


Figura 3.7. Esquema del sistema de inyección (funcionamiento del cromatógrafo de gases).

La separación por cromatografía gaseosa se fundamenta en que los compuestos tienen diferente velocidad de difusión a través de la columna cromatográfica, por lo que cada compuesto sale a un tiempo diferente denominado tiempo de retención. Una vez el compuesto ha atravesado la columna llega al detector TCD que lo detecta y emite una señal que es proporcional a la cantidad del componente en la muestra. Esta señal se

muestra en forma de pico en el ordenador, el pico se integra y el área de pico nos determina la cantidad de compuesto. Para relacionar la concentración de un componente con el área de un pico se necesita un factor de corrección, que se denomina factor de respuesta. Los factores de respuesta dependen del detector utilizado, sin embargo, son prácticamente independientes del tipo y caudal del gas portador, de la presión, temperatura y concentración del producto. Algunos factores de respuesta de los compuestos empleados se observan en la Tabla 3. 4.

$$C_i = A_i / F_i$$

donde:

C_i es la concentración del compuesto i .

A_i es el área encerrada bajo el pico correspondiente al compuesto i .

F_i es el factor de respuesta del compuesto i .

Tabla 3. 4. Tiempos de retención y factores de respuesta en las condiciones del cromatógrafo de los compuestos estudiados.

Compuestos	Tiempo de retención (min)	Factor de repuesta
CO ₂	1.7	0.80
Eteno	2.6	0.79
Etano	3.2	0.82
O ₂	10.1	0.51
CO	13.7	0.71
Propano	6.2	1.00
Tolueno	27.1	1.80

Se realizaron ensayos en blanco, en ausencia de catalizador (con y sin CSi) que no mostraron conversión en el intervalo de temperaturas de reacción empleado. A continuación, se encuentra una breve explicación de cómo se han realizado los cálculos.

3.4.4. Cálculo de la conversión, selectividad y rendimiento.

La conversión de un compuesto es el número de moles del compuesto reaccionados por cada mol de dicho componente presentes inicialmente. Bajo se muestra el caso particular de la DHO de etano.

$$X_j = \frac{\sum_{\text{productos}} A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}{A_j + \sum_{\text{productos}} A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}$$

$$X_{C_2H_6} = \frac{\frac{\text{Área } CO_2}{2 \cdot 48} + \frac{\text{Área } CO}{2 \cdot 42} + \frac{\text{Área } C_2H_4}{48}}{\frac{\text{Área } C_2H_6}{51.2} + \frac{\text{Área } CO_2}{2 \cdot 48} + \frac{\text{Área } CO}{2 \cdot 42} + \frac{\text{Área } C_2H_4}{48}}$$

donde:

j ; se refiere al reactivo.

i ; se refiere a producto de reacción.

A_i ; área del pico correspondiente al compuesto i.

X_j ; es la conversión del reactivo j.

ω_i ; es el número de átomos de carbono que hay en la fórmula molecular

de i.

La selectividad a un producto con respecto al reactivo es la proporción del reactivo reaccionado que se ha convertido a dicho producto.

$$S_{ij} = \frac{A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}{\sum_{\text{productos}} A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}$$

$$S_{C_2H_4} = \frac{\frac{\text{Área } C_2H_4}{48}}{\frac{\text{Área } CO_2}{2 \cdot 48} + \frac{\text{Área } CO}{2 \cdot 42} + \frac{\text{Área } C_2H_4}{48}}$$

$$S_{CO_2} = \frac{\frac{\text{Área } CO_2}{2 \cdot 48}}{\frac{\text{Área } CO_2}{2 \cdot 48} + \frac{\text{Área } CO}{2 \cdot 42} + \frac{\text{Área } C_2H_4}{48}}$$

$$S_{CO} = \frac{\frac{\text{Área } CO}{2 \cdot 42}}{\frac{\text{Área } CO_2}{2 \cdot 48} + \frac{\text{Área } CO}{2 \cdot 42} + \frac{\text{Área } C_2H_4}{48}}$$

donde:

S_j ; es la selectividad al producto i respecto del reactivo j.

El rendimiento a un producto respecto del reactivo es la proporción inicial del reactivo que se ha convertido en el producto.

$$R_{ij} = \frac{A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j}{A_j + \sum_{\text{productos}} A_i / F_{ij} \cdot \omega_i / \omega_j} = X_j \cdot S_{ij}$$

donde:

R_{ij} ; es el rendimiento al producto i respecto del reactivo j.

El tiempo de contacto (τ) nos da información sobre el tiempo que tarda el alimento en atravesar el lecho catalítico.

$$\tau = W / F$$

donde:

W ; masa del catalizador (gramos).

F ; caudal molar del hidrocarburo en la mezcla reactantes (moles/h).

Para la reacción de oxidación total, las diferencias entre las concentraciones de entrada y salida se usaron para calcular los datos de conversión. Para corroborar estos datos, se utilizó el área cromatográfica de CO_2 como referencia comparativa con la alimentación. Estos dos procedimientos nos llevan a ajustar el balance de carbono con

una precisión de $\pm 2\%$ para la oxidación de propano y $\pm 4\%$ para la oxidación de tolueno cuando se alcanza una conversión superior al 20% y de $\pm 10\%$ a baja concentración de tolueno.

Para la reacción de deshidrogenación oxidativa, los principales productos de reacción detectados independientemente de los catalizadores probados fueron el etileno y el dióxido de carbono. También se identificó CO, pero generalmente con baja selectividad ($<1\%$). El balance de carbono mostró una alta precisión ($\pm 3\%$) en todos los experimentos realizados.

Referencias:

- [1] **Brunnauer, S., Emmet, P.H., Teller, E.T.** J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [2] **Anderson, J.R., Pratt, K. C.** Introduction to characterization and testing of catalysts, Australia (1985) 457 pages. Academic Press.
- [3] **Kalenik, Z., Wolf, E.E.** Catalysis Letters. 11 (1991) 309.
- [4] **Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A.** Principios de Análisis Instrumental, 5ª ed. Mc Graw Hill (2001).
- [5] **Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R.** Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer (2003).
- [6] **Siegbahn, K.** ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy, Uppsala, Almqvist & Wiksells, 1967.
- [7] **Ghosh, P. K.** Introduction to Photoelectron Spectroscopy, New York: Wiley, (1983).
- [8] **Lu, A.-L., Zhao, D., Wan, Y.** Nanocasting. A versatile Strategy for creating Nanostructured Porous Materials. RSC Nanoscience & Nanotechnology. RSC (2009).
- [9] **Rossinyol, E., Arbiol, J., Peiró, F., Cornet, A., Morante, J.R., Tian, B., Bob, T., Zhao, D.** Sens. Actuators. B 109 (2005) 57-63.
- [10] **Puertolas, B., Solsona, B., Agouram, S., Murillo, R., Mastral, A.M., Aranda, A., Taylor, S.H., Garcia, T.** Appl. Catal. B: Environ. 93 (2010) 395-405.
- [11] **Garcia, T., Agouram, S., Sánchez-Royo, J.F., Murillo, R., Mastral, A.M., Aranda, A., Vázquez, I., Dejoz, A., Solsona, B.** Appl. Catal. A 386 (2010) 16-27.
- [12] **Jiao, F., Harrison, A., Jumas, J.-C., Chadwick, A.V., Kockelmann, W., Bruce, P.G.** J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 5468-5474.
- [13] **Ruiz-Heredia, Y., Álvarez-Serrano, I., López, M.L., Pico, C., Veiga, M.L.** J. Supercrit. Fluids. 78 (2013) 21-27.
- [14] **Alonso-Domínguez, D., Álvarez-Serrano, I., Pico, M.P., López, M.L., Urones-Garrote, E., Pico, C., Veiga, M.L.** J. Alloys Compd. 695 (2013) 3239-3242.
- [15] **Cecilia, J.A., García-Sancho, C., Franco, F.** Micropor. Mesopor. Mater. 176 (2013) 95-102.

4. Eliminación de hidrocarburos por oxidación total empleando catalizadores basados en óxidos de hierro.

4.1. Catalizadores basados en óxido de hierro para la eliminación por oxidación total de compuestos orgánicos volátiles.

Los catalizadores más ampliamente empleados en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) por oxidación total presentan en su composición una cierta cantidad de metales nobles, en particular paladio y platino. Estos elementos (Pt, Pd) presentan el inconveniente de su alto precio, por lo que es interesante maximizar la posible área de contacto del reactivo con los centros metálicos, minimizando la cantidad de metal noble. La posible sustitución de metales nobles por metales no-nobles más baratos supondría una interesante alternativa y un abaratamiento del catalizador resultante. Entre los óxidos de metales no-nobles que se han descrito como más reactivos se pueden destacar los óxidos de manganeso, cobalto, níquel, cobre y hierro. Estructuras particulares multimetálicas como las perovskitas también presentan una alta capacidad de activar hidrocarburos a temperaturas relativamente bajas sin necesidad de contener metales nobles.

Los óxidos de hierro presentan una reactividad elevada y tienen la ventaja de su alta disponibilidad, su bajo precio y su benignidad desde un punto de vista medioambiental. En la siguiente Tabla 4.1 se muestra el precio comparativo de una serie de reactivos standard de hierro, paladio y platino. Aunque una comparación directa es difícil, pues se tienen que tener en cuenta diferentes factores (fluctuación de precios, pureza del compuesto, tamaño del envase...), se puede observar que el precio de los reactivos de hierro es aproximadamente tres órdenes de magnitud inferior al de platino o paladio. Por tanto, el uso de un catalizador basado en hierro no requiere ser tan reactivo como los de metales nobles para ser competitivo.

Tabla 4.1. Reactivos típicos empleados para la síntesis de catalizadores con hierro, paladio y platino.^a

Reactivo	Referencia comercial	Masa (g)	Precio (€)	Precio para 1 g de reactivo
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O > 98%	216828-1KG	1000	138	0.14
FeCl ₃ > 97%	157740-1KG	1000	50.1	0.050
Pd(NO ₃) ₂ · xH ₂ O	205761-10G	10	584	58
PdCl ₂	76050-25G	25	1210	48
[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	482293-1G	1	245	245
PtCl ₂ (73%Pt)	8245660500	0.5	154	308
PtCl ₄ (57.5%Pt)	8073470005	5	514	103

^a Reactivos de Sigma-Aldrich Merck con datos tomados el 05/06/2020 [1].

Como se ha comentado anteriormente, el óxido de hierro es una opción interesante para la oxidación total de compuestos orgánicos volátiles. Por ejemplo, se ha mostrado muy activo en la oxidación de metano, aunque presenta el inconveniente de su facilidad para desactivarse debido a la sinterización si los parámetros de síntesis no están controlados [2].

En cuanto a la reactividad de las especies de óxido de hierro no hay un consenso general. Sazonov y col. [3] observaron que la velocidad de reacción en la oxidación de metano de una serie de catalizadores basados en óxidos de hierro dependía casi linealmente de la cantidad de hierro. Esta observación sugiere que diferentes especies de óxido de hierro dispersas sobre un soporte con mayor o menor grado de agregación y/o coordinación así como óxidos de hierro con un tamaño de cristal distinto presentan una reactividad intrínseca muy similar.

Por el contrario, Zhang y col. observaron en la oxidación de tolueno sobre catalizadores de hierro soportados sobre sílice mesoporosa con estructura SBA-15 que las especies de óxido de hierro con mayor nivel de dispersión eran más reducibles que las especies agregadas y, esta mejor dispersión, se relacionó con una mayor actividad

catalítica [4]. En otro estudio, usando óxido de hierro soportado sobre sílice en la oxidación total de formaldehído se llegó a conclusiones similares [5]. Así, se observó que la actividad catalítica aumentaba con la carga de hierro, pero la velocidad de reacción por centro activo de hierro disminuía. Estos resultados sugieren que la dispersión es un factor determinante para lograr altas conversiones.

Otro aspecto positivo de los catalizadores de óxido de hierro es su alta selectividad hacia CO_2 , con lo que la formación de subproductos que en ocasiones pueden presentar un carácter tóxico es muy baja. En otro trabajo, Kim y col. [6] estudiaron el comportamiento catalítico de catalizadores de Fe_2O_3 soportados en alúmina mesoporosa para la oxidación total de tolueno. Estos catalizadores se prepararon siguiendo un método CVD (chemical vapor deposition) regulando la temperatura con el objeto de incorporar el óxido de hierro en los mesoporos de la alúmina mesoporosa sin bloquearlos. De esta manera se obtuvieron pequeños cristales de óxido de hierro que produjeron conversiones de tolueno altas y estables a baja temperatura. Se pudo observar también que la adición de humedad a la alimentación apenas tuvo impacto negativo. El comportamiento catalítico de estos catalizadores de hierro se comparó con el de un catalizador similar sintetizado con níquel. Los resultados obtenidos mostraron un mejor comportamiento de los catalizadores de hierro que el catalizador de níquel no sólo en cuanto a su mayor actividad catalítica si no también en cuanto a su tolerancia al agua y a la selectividad a CO_2 . Así, en el caso de los catalizadores con hierro la selectividad a CO_2 fue o del 100% o muy próxima a ese valor mientras que en el catalizador de níquel se formaron también diversos productos de oxidación parcial.

En los trabajos expuestos hasta ahora Fe_2O_3 ha sido la fase cristalina principal. En el trabajo llevado a cabo por Cheng y col. [7] se estudió la oxidación total de tolueno empleando catalizadores basados en Fe_3O_4 . Aparte de una reactividad apreciable también se volvió a demostrar una gran afinidad por la formación de CO_2 , con selectividades del 100% o muy próximas. Indicar que este trabajo cuenta con la característica adicional de la aplicación de radiación microondas durante los ensayos catalíticos.

En otro trabajo se estudió la oxidación total de tolueno con catalizadores de óxido de hierro soportado en arcillas ricas en montmorillonita [8]. Aunque la reactividad global de estos catalizadores soportados no fue muy elevada sí que presentaban mayor actividad que un catalizador estándar de óxido de hierro sin soportar. En este artículo se observó que los catalizadores más activos eran los que presentaban una mayor exposición de los centros activos de hierro aunque no se relacionó la reactividad con ninguna especie de hierro en particular.

Como se ha comentado con anterioridad, los óxidos de hierro presentan una alta reactividad entre los óxidos de metales no nobles. Sin embargo, y aunque depende de muchos factores (el hidrocarburo alimentado, la concentración, la presencia simultánea de otros compuestos) los óxidos de metales no nobles más reactivos suelen ser los óxidos de manganeso (en sus formas Mn_2O_3 y Mn_3O_4) y de cobalto (en su forma Co_3O_4). Por ejemplo, en la referencia [9] se estudió una serie de óxidos metálicos como catalizadores en la oxidación total de alcanos ligeros. El catalizador de óxido de cobalto resultó ser el más activo, seguido del de manganeso. En ese mismo trabajo se mostró que un óxido de hierro (Fe_2O_3) era más reactivo que el óxido de cerio, que es uno de los componentes principales en muchos catalizadores comerciales de oxidación total.

Un aspecto interesante del óxido de hierro es que puede actuar como un eficiente promotor, por ejemplo, de óxido de manganeso. En este sentido, la actividad catalítica obtenida por un óxido de manganeso óptimo en la oxidación total de tolueno se pudo aumentar añadiendo una cierta cantidad de hierro. La mejora catalítica se relacionó con la formación de una solución sólida de $Fe_2O_3 - Mn_2O_3$ en el que se produce un cambio de la estructura cúbica de Mn_2O_3 , de modo que una proporción de Mn^{3+} se reemplaza por iones Fe^{3+} más pequeños. En estos materiales, la existencia de defectos estructurales favorece la adsorción de oxígeno. Estas especies de oxígeno son muy reactivas y mejoran notablemente la actividad catalítica para la combustión de tolueno [10]. Un efecto similar se pudo observar en [11]. También se ha visto el positivo efecto del hierro en catalizadores de cobalto y cobre para la oxidación de tolueno [12]. El catalizador óptimo presenta una composición $Cu:Co:Fe = 1:2:1$ (relación atómica). Este

buen comportamiento se ha relacionado con la presencia de mucha superficie de contacto entre las distintas fases y de vacantes superficiales.

La temperatura de calcinación del óxido de hierro influye mucho en la reactividad ya que altas temperaturas dan lugar a la sinterización de las partículas. Este mayor tamaño de cristal con la consecuente disminución del área superficial suele dar lugar a desempeños catalíticos muy pobres en términos de actividad (e incluso en ocasiones en la estabilidad). Así, como el metano presenta enlaces C-H muy fuertes, su reactividad es muy baja por lo que para su transformación se requieren condiciones severas, por ejemplo altas temperaturas de reacción. Para poder trabajar de una manera estable a temperaturas elevadas la temperatura a la que se debe calcinar el catalizador debe ser mayor a la temperatura máxima de trabajo. Al ser el metano poco reactivo, la temperatura de reacción para su transformación completa debe ser alta y consecuentemente su temperatura de activación, lo cual supone una baja reactividad. Por tanto, el óxido de hierro no parece ser un material adecuado para la eliminación de metano. Sin embargo, sí lo puede ser para la combustión de propano o de tolueno, que son considerablemente más reactivos que el metano con lo que se puede operar a temperaturas más bajas evitando la sinterización. De hecho, Baldi y col. [13] y Kobayashi y col [5] demostraron que el óxido de hierro presenta una alta reactividad en la oxidación de propano y propeno a bajas temperaturas.

En los próximos subapartados se mostrarán diferentes tipos de catalizadores de hierro con un potencial interesante para la oxidación total. Inicialmente se realizó un trabajo en el que se estudiaron una serie de óxidos de hierro másicos sin soportar con una misma fase cristalina (Fe_2O_3 hematita) preparados por distintos métodos. Se obtuvieron diferentes catalizadores con distinto grado de orden, características superficiales y superficie específica. Con estos catalizadores se estudió la eliminación de propano y de tolueno por oxidación total. En un segundo estudio se prepararon catalizadores de óxidos de hierro también másicos con fases puras o como mezclas de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 sintetizados por métodos hidrotermales y solvotermales con bajo impacto ambiental. Estos materiales se probaron en la eliminación de tolueno.

En el siguiente trabajo se muestra el comportamiento catalítico de una serie de óxidos de hierro soportados. En concreto, se estudiaron como soportes materiales mayoritariamente silícicos. Así, se prepararon catalizadores de óxido de hierro soportados sobre sílice amorfa estándar y heteroestructuras de arcillas pilareadas. Estos catalizadores se probaron en la oxidación total de tolueno. Dependiendo de las características del soporte se obtuvieron partículas de óxidos de hierro con diferentes características, lo cual definió su comportamiento catalítico. En el artículo incluido a continuación también se mostrará el comportamiento catalítico de estos materiales en la oxidación selectiva de H_2S a S elemental, otro proceso muy interesante desde un punto de vista medioambiental aunque no está directamente ligado con la temática de la presente tesis doctoral.

Finalmente se estudió una serie de materiales derivados de lodos férricos. Así, se emplearon distintos lodos que contenían diversos elementos pero con una alta concentración de hierro. Estos lodos férricos se aislaron en una planta potabilizadora de agua y se testaron como catalizadores para la eliminación total de propano y tolueno por oxidación total. Además, estos lodos se emplearon también como soporte de platino, testándose en las mismas reacciones.

4.2. Óxidos de hierro máxicos basados en α -Fe₂O₃.

En este capítulo se estudia la oxidación total de dos COVs representativos, propano y tolueno, utilizando catalizadores máxicos con estructura α -Fe₂O₃.

El objetivo de este apartado es incrementar la reactividad de catalizadores de óxido de hierro estándar y comerciales mediante la preparación de materiales de alta área con buenas propiedades superficiales. Para ello, se han utilizado diferentes métodos de preparación para la obtención de materiales mesoporosos con diferentes características.

En la primera ruta de síntesis de óxido de hierro se utilizó ácido oxálico como agente precipitante. Con la segunda ruta se han preparado materiales mesoporosos con diferentes grados de orden mediante *nanocasting*; para ello se ha usado un *template* silícico mesoporoso con estructura KIT-6. A efectos comparativos, se han probado un óxido de hierro comercial y un óxido de hierro simple preparado por evaporación de una disolución acuosa de nitrato de hierro seguido por una calcinación.

En la siguiente Tabla 4.2 se muestran los óxidos de hierro probados en la oxidación de propano y tolueno, indicando la nomenclatura empleada.

Tabla 4.2. Óxidos de hierro preparados en la oxidación de propano y tolueno

Catalizador	Características
Fe-0	Óxido de hierro comercial, suministrado por Panreac
Fe-A	Evaporación de disolución acuosa de nitrato de hierro y calcinación en aire
Fe-B	Óxido de hierro preparado usando ácido oxálico como agente precipitante
Fe-C	Preparación por Nanocasting. Lavado agua
Fe-D	Preparación por Nanocasting. Lavado agua/etanol

Estos catalizadores se han caracterizado por varias técnicas fisicoquímicas: XRD, adsorción de N₂, TPR, XPS, TEM, HR-TEM, SAED y EDX.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización comentadas para los catalizadores preparados y la actividad catalítica de estos para las dos moléculas modelo.

4.2.1. Caracterización de catalizadores.

La Figura 4.1 muestra las isotermas de adsorción para los diferentes catalizadores de óxido de hierro. La isoterma de adsorción del catalizador Fe-A es típica de materiales nanocrystalinos. Las isotermas de los catalizadores Fe-B, Fe-C y Fe-D son intermedias entre las tipo II y tipo IV, con diferentes contribuciones de equilibrio entre la mesoporosidad inter e intrapartícula. Además, se puede observar una pequeña mesoporosidad para la muestra de Fe-C.

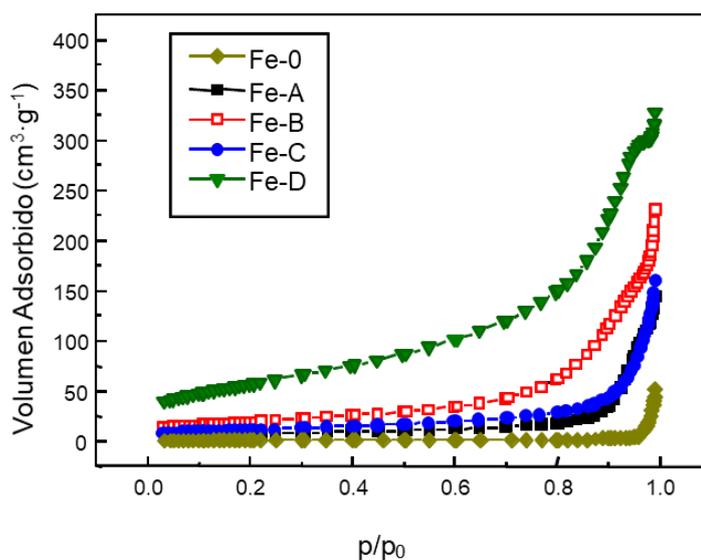


Figura 4.1. Isotermas de adsorción para los catalizadores de óxido de hierro preparados por diferentes métodos.

Para los catalizadores Fe-B y Fe-D, el aumento en la pendiente alrededor de 0.4 se puede asignar a la condensación capilar, típica de los materiales mesoporosos con sistemas de poros intraparticulares, mientras que el aumento adicional a presiones relativas más altas indica una alta porosidad entre partículas. La porosidad intraparticular es más notable para la muestra Fe-D. En consecuencia, la distribución del tamaño de poro de los catalizadores Fe-B y Fe-D muestra diferentes perfiles. Así, se observa una distribución más amplia del tamaño de poro entre 4 y 50 nm, alrededor de 17 nm, para la muestra mesoporosa formada por agregación de nanopartículas (Fe-B), mientras que la muestra preparada por *nanocasting* (Fe-D) muestra una distribución de diámetro de poro más estrecha, entre 4 y 15 nm (Figura 4.2).

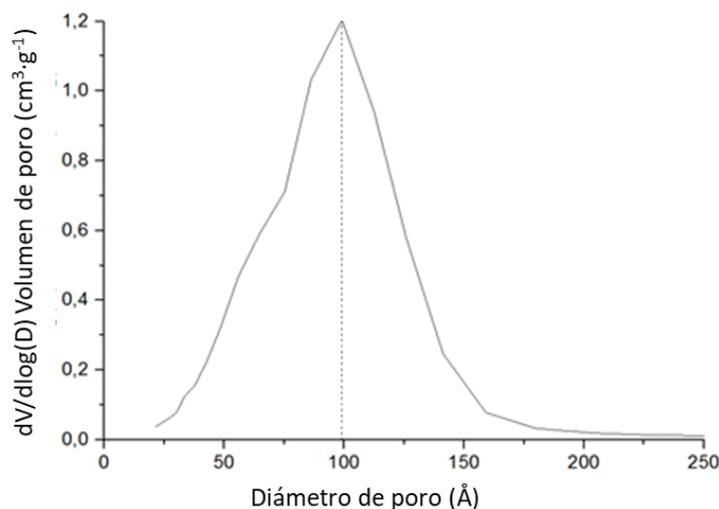


Figura 4.2. Distribución de poro del catalizador Fe-D.

Para esta muestra, la adsorción máxima aparece alrededor de 10 nm. Por lo tanto, el proceso de *nanocasting* ha dado lugar a tamaños de poro medios 2-3 veces más altos que los esperados para una réplica de la sílice KIT-6. Esto puede vincularse al hecho de que la formación de puentes cristalinos entre partículas no se logra completamente. Esta disposición podría explicar la ausencia de ordenamiento de mesoestructura observado por difracción de rayos X de bajo ángulo para la muestra de Fe-D (ver Figura 4.3).

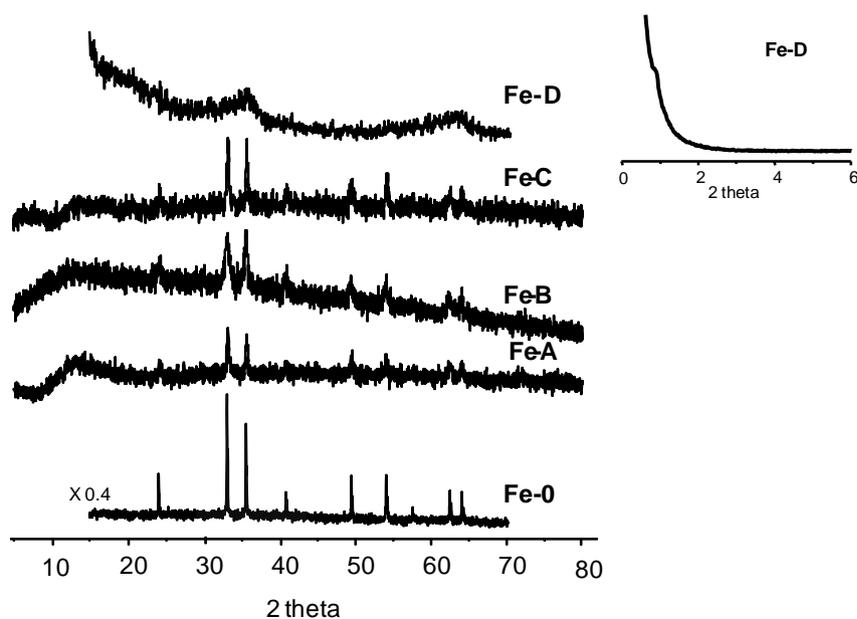


Figura 4.3. Patrones de DRX para catalizadores de óxidos de hierro. También se ha incluido el patrón DRX de bajo ángulo para Fe-D.

La Figura 4.3 muestra los patrones de DRX de los catalizadores sintetizados. La única fase de hierro identificada en todos los casos fue hematita romboédrica, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS: 33-0664). No se detectaron picos de difracción relacionados con otras fases que contuvieran hierro.

La Tabla 4.3 muestra las características fisicoquímicas de los catalizadores de óxido de hierro máxicos. Dependiendo del método de preparación, las áreas superficiales de los catalizadores máxicos varían entre $26\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y $208\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, a pesar de haber sido tratados térmicamente a la misma temperatura. El catalizador nanoparticulado, Fe-A, presenta un área superficial de $26\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, mientras que el catalizador preparado con ácido oxálico como agente de dispersión, Fe-B, muestra una superficie específica notable de $71\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, consistente con la presencia de mesoporos formados por la agregación de nanocristales de óxido de hierro. El catalizador Fe-C preparado utilizando una ruta de *nanocasting* tiene una superficie de $53\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Este valor bajo indica un proceso de replicación parcial para esta muestra. Finalmente, el

catalizador Fe-D presenta una elevada área superficial ($208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), siendo una de las mayores descritas para materiales mesoporosos Fe_2O_3 preparados por *nanocasting* [14]. El volumen de mesoporo de los catalizadores se muestran en la Tabla 4.3. Como se esperaba, Fe-D es el catalizador con el mayor volumen de mesoporo, mientras que la muestra Fe-B presenta un valor intermedio entre las sintetizadas por *nanocasting*.

Tabla 4.3. Características fisicoquímicas de los catalizadores máxicos de óxidos de hierro.

Catalizador		Si/Fe ^a (en peso)	S _{BET} (m ² /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)	Fe ₂ O ₃ (nm) ^b	TPR resultados	
						H ₂ -consumo (mmol/g)	T _{1er max} (TMC ^c)
Fe-0	Comercial	<0.001	3.3	0.01	61.1	19.07	377/618
Fe-A	Nanoparticulas	<0.001	26	0.05	28.6	19.61	315/504
Fe-B	No ordenado	<0.001	71	0.20	11.1	19.02	298/470
Fe-C	Nanocasting baja área	0.036	53	0.10	19.5	19.44	370/662
Fe-D	Nanocasting alta área	<0.01	208	0.38	Muy baja	18.61	376/649

^a Relación Si/Fe en peso debido a la sílice no eliminada; ^b estimado a través de los patrones XRD por la ecuación de Scherrer; ^c T_{1ermax} representa la temperatura del primer máximo y TMC la temperatura a la que se alcanza el consumo máximo de hidrógeno.

La Figura 4.4 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores de óxido de hierro máxicos. Como se puede ver, la forma de los perfiles es similar para todos ellos, pero las reducciones tienen lugar a diferentes temperaturas. Además, se observan valores de consumo de hidrógeno similares en todos los casos, muy cercanos a los valores teóricos (18.9 mmol / g), correspondientes a la reducción de Fe_2O_3 a Fe metálico. En todos los catalizadores se ha observado una primera banda de intensidad media con el máximo a 300-370°C y una segunda banda intensa a 400-600°C que presenta dos máximos. Estos perfiles se han relacionado con las siguientes transiciones [15,8]:

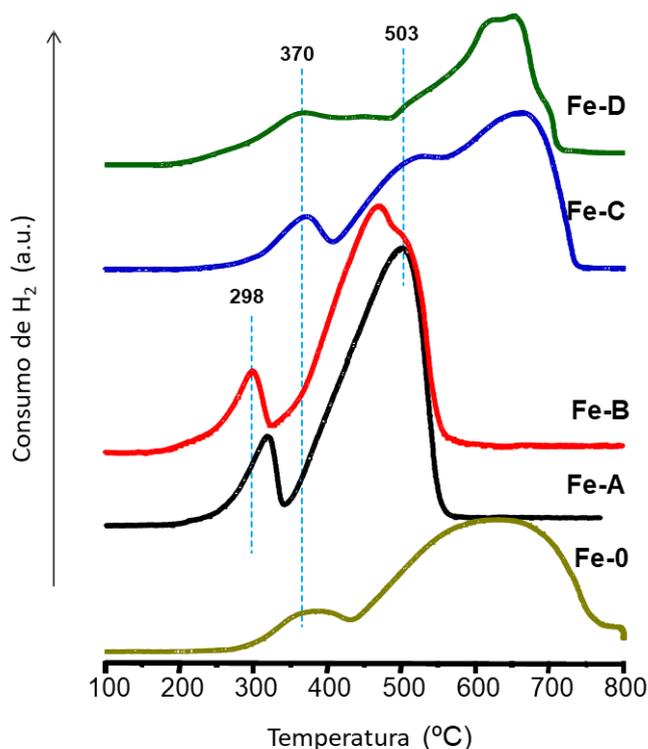
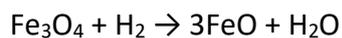
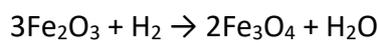


Figura 4.4. Reducción a temperatura programada de los catalizadores de óxido de hierro másicos.

En el óxido de hierro preparado con ácido oxálico (Fe-B) y el óxido de hierro nanoparticulado (Fe-A) las reducciones se producen a temperaturas más bajas, mientras que en las preparadas mediante *nanocasting*, las reducciones cambian a valores más altos. Así, el máximo de la primera banda para Fe-A y Fe-B ocurre a aproximadamente 300 °C mientras que para los catalizadores de *nanocasting* aparece a aproximadamente 370 °C. Como se puede observar, no existe una relación entre el área superficial del catalizador y la reducibilidad. Por lo tanto, el papel de cada uno de estos parámetros en el rendimiento del catalizador se puede identificar por separado.

Por otra parte, trabajos publicados previamente han mostrado que la temperatura de reducción de la primera banda (de α -Fe₂O₃ a Fe₃O₄) está fuertemente influenciada por el área superficial del catalizador. Además, también se ha descrito que el aumento de los valores de área superficial mejora la reproducibilidad de los centros de oxidación de hierro [16]. Sin embargo, en este trabajo se observa una tendencia diferente. Posiblemente, la formación de puentes nanocristalinos entre las nanopartículas de óxido de hierro, como los formados en la muestra Fe-D, influye negativamente en la reducibilidad, aunque se logra un notable aumento en el área superficial.

Tabla 4.4. Análisis XPS de óxidos de hierro máficos.

Muestra	Señales de oxígeno detectadas O1s			Señales de hierro detectadas (eV)	
	O α (eV)	O β (eV)	O β /O (%)	2p _{3/2}	satellite
Fe-A	529.6	531.5	13	710.6	718.5
Fe-B	529.8	531.9	13	710.6	718.8
Fe-C	529.6	531.6	22	710.6	718.7
Fe-D	529.8	531.7	25	710.7	719.0

La superficie de los catalizadores se ha estudiado por XPS (Tabla 4.4). Debe indicarse que la posición de los picos de Fe2p_{1/2} y Fe2p_{3/2} y sus picos satélite son muy sensibles a los estados de oxidación del hierro.

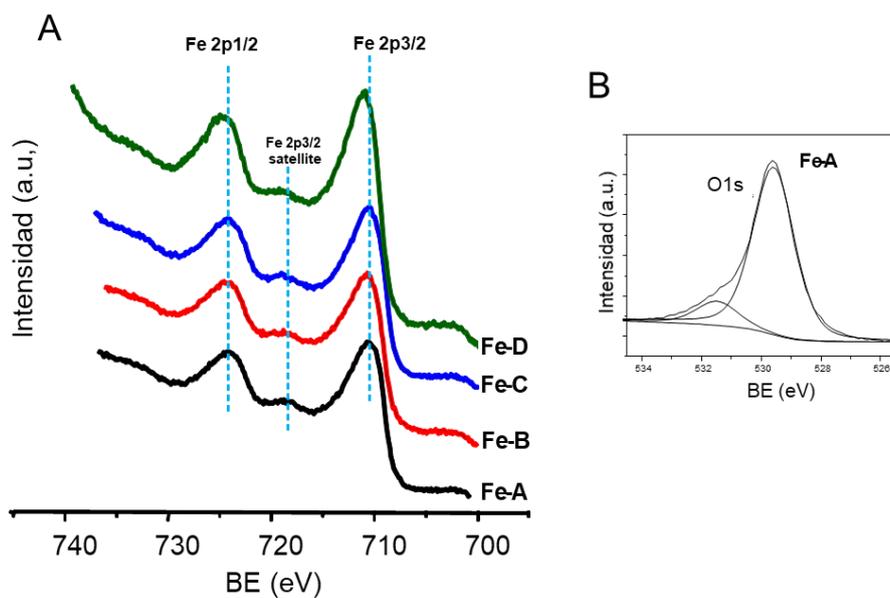


Figura 4.5. Espectros XPS Fe 2p para los catalizadores de óxido de hierro sintetizados (A) y deconvolución de la señal O1s (B).

Para estas muestras, los picos de Fe 2p_{3/2} y 2p_{1/2} aparecieron a 710,8 eV y 724,4 eV con un pico satélite a 718,8 eV. La separación del doblete 2p es 13.6 eV, (Figura 4.5A) un valor que es característico de Fe³⁺ en la estructura Fe₂O₃ [17, 18]. Por otro lado, las señales correspondientes al oxígeno (O1s) pueden desconvolucionarse en dos picos con energías de ligadura de 529.6 y 531.5 eV (Tabla 4.4, Figura 4.5B). Esto indica la presencia de oxígeno con al menos dos entornos químicos diferentes. Desafortunadamente, la asignación de estas especies de oxígeno es compleja. La energía de ligadura de 529-530 eV, designada como O α , es característica del oxígeno de red (O²⁻), y la energía de ligadura en la región de 531-533 eV, designada como O β , puede relacionarse con la presencia de defectos de oxígeno superficiales e iones oxígeno superficiales con baja coordinación. Además, puede haber una contribución al pico de 531-533 eV que se corresponden con grupos hidroxilo o carbonatos [19,20]. Así, los catalizadores compuestos de nanopartículas o preparados por precipitación presentan una mayor proporción de especies O α (87%) que aquellos preparados por *nanocasting* (75-78%), donde la cantidad relativa de defectos de oxígeno (especies O β) para la adsorción de COV es mayor.

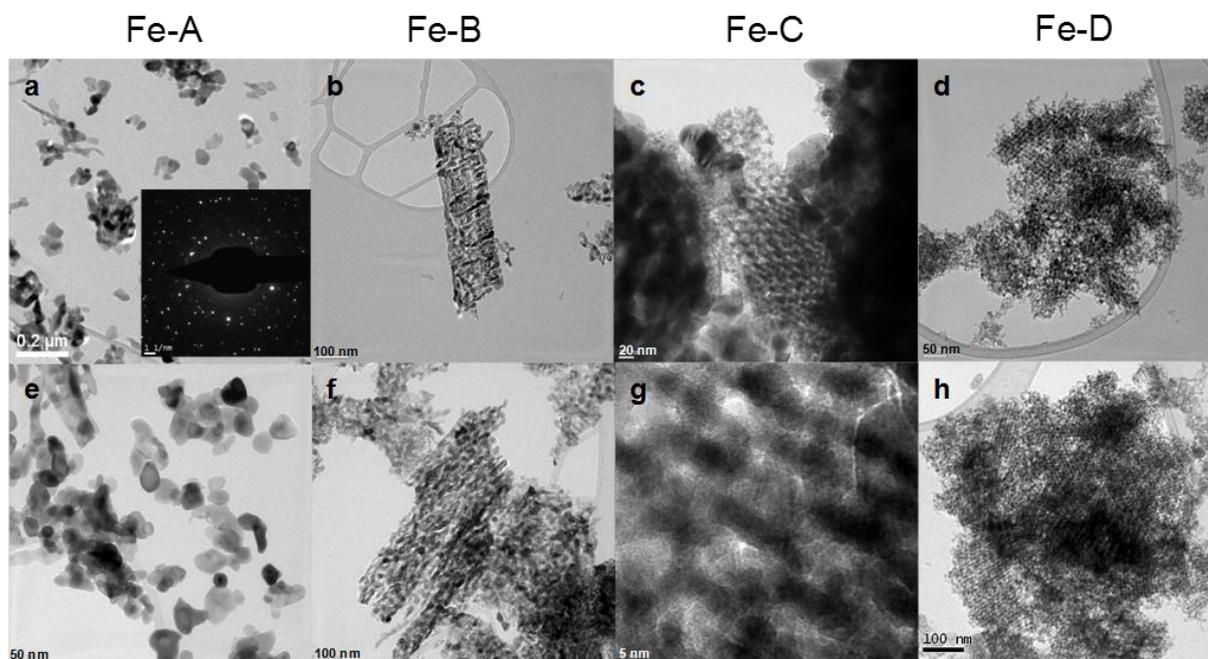


Figura 4.6. Imágenes TEM típicas; (a,e) Fe-A, (b,f). Fe-B, (c,g) Fe-C y (d,h) Fe-D.

La Figura 4.6 muestra imágenes representativas de TEM de los catalizadores de óxido de hierro sintetizados. Como podemos observar en las imágenes TEM, la muestra Fe-A (Figura 4.6, imágenes a y e) consiste en nanopartículas sin una forma bien definida y con un tamaño que varía entre 20 y 50 nm. La muestra Fe-B (Figura 4.6, imágenes b y f) presenta un aspecto completamente diferente ya que está formada por la alineación de agregados de nanopartículas de óxido de hierro; en este caso, el tamaño de las nanopartículas interconectadas es menor. De hecho, el análisis de más de 200 nanopartículas mostró que el tamaño varía entre 20 y 35 nm de diámetro. También es de interés destacar que algunas áreas en el material contienen dominios de tamaño $200 \times 500 \text{ nm}^2$. El catalizador Fe-C muestra un cambio significativo en el tamaño y la morfología del óxido de hierro (Figura 4.6, imágenes c y g). Así, se observan dos tipos de estructuras: i) una morfología mesoporosa parcialmente ordenada compuesta de pequeñas nanopartículas (6-8 nm de diámetro) y ii) aglomeraciones compactas compuestas de nanopartículas distribuidas al azar con un tamaño que varía de 20 a 55 nm.

Finalmente, el catalizador de Fe-D (Figura 4.6, imágenes d y h) muestra una estructura mesoporosa ordenada compuesta de nanopartículas uniformes unidas por puentes nanocristalinos. En consecuencia, el área superficial observada es notablemente más grande que la encontrada en la muestra Fe-C. El tamaño medio de partícula de la muestra de Fe-D (a partir del recuento de más de 200 partículas) es de aproximadamente (7 ± 1) nm, que es similar a la de las nanopartículas más pequeñas sintetizadas en la muestra Fe-C. De manera similar, la estructura de mesoporos observada en Fe-D es similar a la observada para Fe-C, pero en el caso de Fe-D no hay aglomeraciones aparentes de nanopartículas como ocurre en Fe-C. Las imágenes de HRTEM muestran que las nanopartículas de los catalizadores preparados por *nanocasting* (aproximadamente 6 nm de diámetro) están conectadas entre sí por puentes nanométricos con una longitud aproximadamente de 2 - 3 nm.

Tanto el TEM de alta resolución (HRTEM) como el patrón de difracción de electrones del área seleccionada se utilizaron para obtener información estructural de las nanopartículas de óxido de hierro sintetizado. De hecho, el SAED insertado en la Figura 4.6a de la muestra Fe-A muestra un patrón característico de difracción de partículas policristalinas con manchas bien definidas distribuidas en al menos siete anillos de difracción. La distancia interplanar media medida a partir del patrón de difracción de electrones desde el centro al anillo exterior es la siguiente: 3.665, 2.670, 2.535, 2.230, 2.080, 1.710 y 1.471 Å, correspondientes a los planos (110), (120), (-110), (220), (020), (132) y (130), respectivamente, que están indexados con estructura de Fe_2O_3 (JCPDS: 85-0599) con el grupo espacial R-3c: y están en congruencia con las medidas de DRX. La misma tendencia se ha observado para los otros catalizadores de óxido de hierro estudiados.

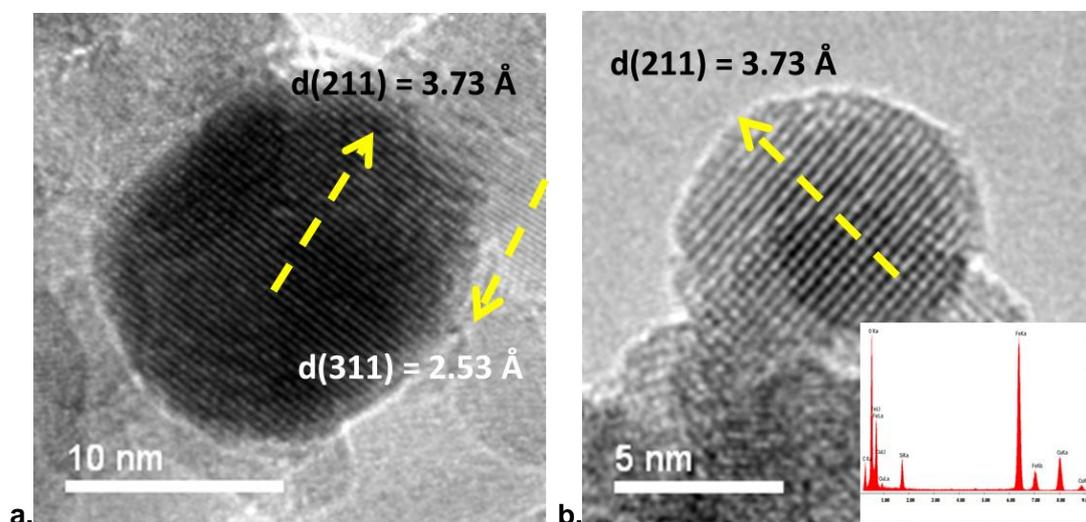


Figura 4.7. Imágenes de alta resolución de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (a) Fe-C, (b) Fe-D. La figura insertada en (b) es el espectro correspondiente del EDX del área seleccionada.

La estructura monocristalina de las nanopartículas también se confirma con la imagen TEM de alta resolución, como se muestra en la Figura 4.7 para los catalizadores Fe-C y Fe-D, lo que sugiere que las nanopartículas son monocristales. El análisis de EDX confirma la naturaleza de las nanopartículas. Se observa la presencia de O y Fe, y revela la presencia de una pequeña cantidad de Si en Fe-C y Fe-D, debido a la eliminación incompleta de sílice durante el método de preparación.

4.2.2. Tests catalíticos.

Los catalizadores se han probado en la oxidación total de propano y tolueno (Tabla 4.5). Para todos los catalizadores, el producto de reacción principal es CO_2 . En algunos casos en la oxidación de propano se observan bajas selectividades para propileno que disminuyen cuando la conversión aumenta. Queremos señalar que los rendimientos para el propileno nunca excedieron el 1%. La existencia de trazas de monóxido de carbono no puede descartarse.

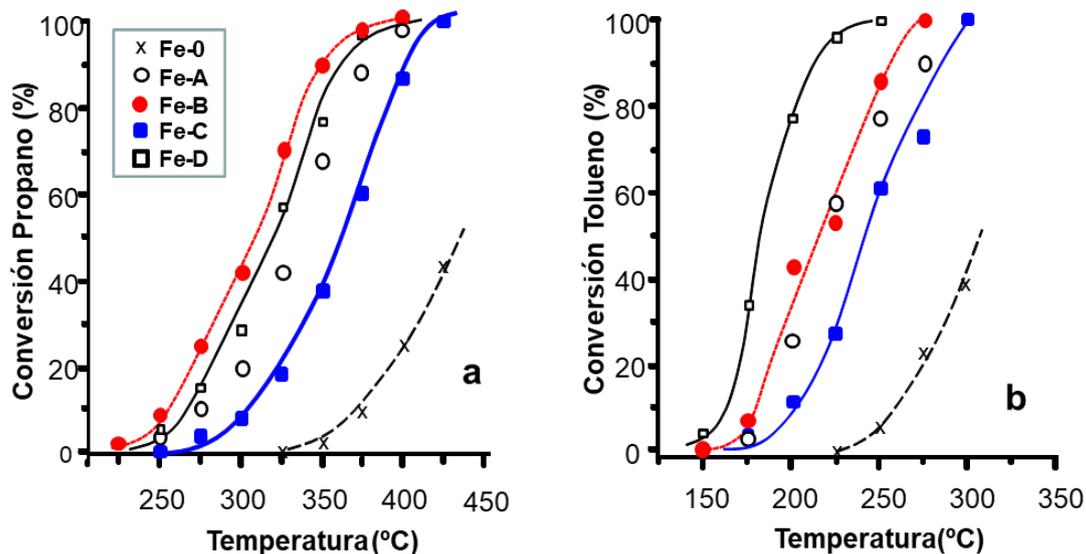


Figura 4.8. Variación de la conversión de propano (a) y tolueno (b) con la temperatura de reacción para los catalizadores de óxido de hierro preparados de manera diferente. Símbolos: (x) Fe-0, (O) Fe-A, (●) Fe-B, Fe-C (■), Fe-D (□). Nota: GHSV=30000h⁻¹, las condiciones de reacción se muestran en el texto.

La Figura 4.8 muestra la variación de la conversión de propano (Figura 4.8a) y tolueno (Figura 4.8b) con la temperatura de reacción. Se observa una tendencia diferente para ambos hidrocarburos. El catalizador mesoporoso con paredes nanocrystalinas (Fe-D) y el catalizador mesoporoso formado por agregación de nanocrystalas (Fe-B) son los catalizadores más activos para la combustión catalítica de tolueno y propano, respectivamente. La muestra Fe-C tiene la actividad más baja entre los catalizadores sintetizados, solo siendo mejor que el óxido de hierro comercial. El orden de actividad por gramo de catalizador para la oxidación de tolueno sigue la secuencia: Fe-D > Fe-B > Fe-A > Fe-C, mientras que para la oxidación de propano la secuencia es Fe-B > Fe-D > Fe-A > Fe-C. Así, para la oxidación de tolueno, se obtiene una conversión del 50% a 185°C (con el catalizador más ordenado, Fe-D) o a 230°C (con el catalizador Fe-C). De manera similar, para la oxidación de propano, se obtiene una conversión del 50% a 305°C (con el catalizador Fe-B) o a 370°C (con el catalizador Fe-C).

Tabla 4.5. Propiedades catalíticas de los catalizadores de óxido de hierro.

Muestra	Oxidación Tolueno ^a				Oxidación Propano ^a				
	T10	T50	Actividad	Actividad	T10	T50	T90	Actividad	Actividad
	(°C)	(°C)	Catalítica ^b	Específica ^c	(°C)	(°C)	(°C)	Catalítica ^b	Específica ^c
Fe-0	255	305	-	-	375	> 425	>>425	-	-
Fe-A	190	215	0.96	3.71	275	330	380	2.58	9.92
Fe-B	180	210	2.70	3.80	255	305	350	7.61	10.91
Fe-C	200	230	1.18	2.22	305	370	405	0.86	2.60
Fe-D	155	185	11.46	5.51	265	315	370	5.06	2.43

^a Condiciones de reacción detalladas en la parte experimental. Actividad catalítica y actividad específica determinada a 175°C para la oxidación de tolueno y a 250°C para la oxidación de propano; ^b En $\text{g}_{\text{hydrocarbon}} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$; ^c actividad específica (actividad catalítica normalizada por área superficial) expresada como $10^5 \text{g}_{\text{hydrocarbon}} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Si la actividad se normaliza por el área superficial, la tendencia varía dependiendo de los hidrocarburos alimentados (Tabla 4.5). Por lo tanto, para la oxidación de propano los catalizadores preparados por *nanocasting* presentaron la actividad específica más baja y la secuencia fue: Fe-B \geq Fe-A > Fe-C \approx Fe-D. Sin embargo, en la oxidación con tolueno, la actividad normalizada por unidad de área superficial no es muy diferente entre los catalizadores, aunque el Fe-D resulta ser el más activo y la secuencia es: Fe-D > Fe-B, Fe-A > Fe-C.

En resumen, se han sintetizado catalizadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mesoporosos. Se ha preparado un catalizador mesoporoso formado por agregación de nanocristales, usando ácido oxálico como agente precipitante mediante una ruta de precipitación. Por otra parte, se ha preparado un material mesoporoso con paredes cristalinas mediante un método de *nanocasting*. En ambos casos, se ha observado una actividad notablemente más alta que con un óxido de hierro comercial. De hecho, la temperatura de reacción para obtener una conversión dada ha disminuido en los mejores casos

aproximadamente 125-150°C en comparación con el catalizador comercial. El catalizador más activo para la oxidación de tolueno ha resultado ser el α -Fe₂O₃ mesoporoso preparado por una ruta de *nanocasting* (Fe-D), mientras que el catalizador más activo para la oxidación de propano ha sido el catalizador mesoporoso formado por agregación de nanocristales (Fe-B) .

La diferente actividad catalítica para la oxidación de COVs se puede explicar sobre la base de varios parámetros. Se observa que aunque el área superficial parece ser un parámetro clave para la combustión catalítica de tolueno, este parámetro no es determinante para la oxidación total de propano. De hecho, Fe-B muestra actividad catalítica en la oxidación de propano aproximadamente 10 veces más alta que la del catalizador parcialmente ordenado Fe-C, que presenta un área superficial comparable. Aún más, Fe-B es más activo que el catalizador altamente ordenado Fe-D, que tiene un área superficial tres veces mayor. Como se observó por TPR, el catalizador mesoporoso con paredes cristalinas presenta la menor reducibilidad. Por lo tanto, se puede suponer que la presencia de puentes intracristalinos entre las nanopartículas de óxidos de hierro, según lo observado por TEM, podría estabilizar la superficie del catalizador, lo que llevaría a la formación de especies de hierro difícilmente reducibles. La naturaleza específica de los centros activos responsables de la oxidación total de propano en los óxidos metálicos no se explica completamente; sin embargo, la actividad catalítica durante la oxidación total de parafinas ligeras, como el propano, está estrechamente relacionada con la reducción y la reoxidación de los centros activos del catalizador. Por lo tanto, varios autores [21-24] han demostrado que la oxidación de alcanos en óxidos metálicos tiene lugar a través de un mecanismo de Mars Van-Krevelen que involucra el oxígeno de red mediante un ciclo redox.

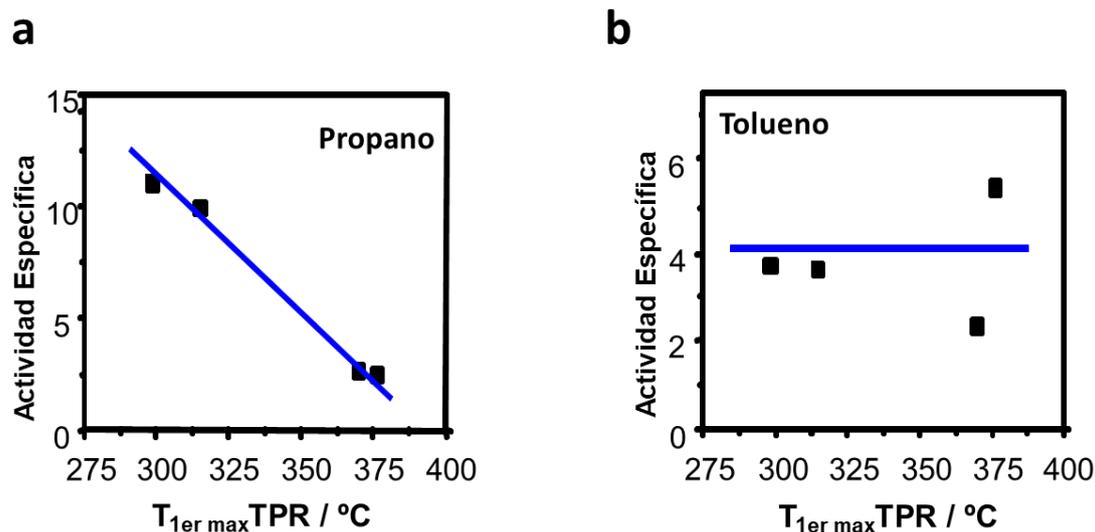


Figura 4.9. Variación de la actividad específica para la oxidación de propano (determinada a 250°C) o la oxidación de tolueno (determinada a 175°C) con la temperatura máxima del primer pico en los perfiles de TPR. Nota: actividad catalítica normalizada por área superficial expresada como $10^5 \text{ g}_{\text{hydrocarbon}} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Condiciones de reacción en el texto.

Por consiguiente, en este capítulo se puede establecer una clara correlación en la oxidación total de propano entre la reducibilidad (cuantificada como la temperatura máxima de la primera banda de reducción) y la actividad catalítica normalizada por área superficial (Figura 4.9a), sugiriendo que la limitación en la oxidación de propano en óxidos de hierro es el paso de la reducción y esta reacción probablemente procede a través de un mecanismo redox o de Mars-Van Krevelen. De hecho, es bien conocido que para la oxidación de alcanos de cadena corta en óxidos metálicos a temperaturas superiores a 250°C una vez que tiene lugar la adsorción del hidrocarburo y la reducción del óxido metálico, la oxidación posterior suele ser considerablemente más rápida [25].

En el caso de la oxidación de tolueno, la actividad catalítica más alta por gramo de catalizador se ha logrado mediante el catalizador más ordenado, Fe-D, lo que indica que se puede considerar un mecanismo de combustión catalítica diferente para este compuesto. La Figura 4.9b muestra la variación de la actividad normalizada por área superficial y la reducibilidad del catalizador donde se ha podido observar una falta de correlación apreciándose algunas diferencias menores entre los distintos catalizadores,

siendo el catalizador de Fe-D el que tiene la velocidad de reacción más alta por unidad de superficie específica. Este hecho podría estar relacionado con una mayor cantidad relativa de defectos de oxígeno para la adsorción de COVs como se observa por el análisis de XPS. De acuerdo con esto, Duran et al. [10] propusieron que la oxidación de tolueno en óxido de hierro y óxido de manganeso se produce a través de un mecanismo Rideal-Eley, en el que un compuesto adsorbido reacciona con otro reactivo que no ha sido adsorbido en la superficie del catalizador. Por lo tanto, en este caso, la importancia en la actividad catalítica tanto del área superficial como de la cantidad relativa de defectos de oxígeno para la adsorción de COV sería alta ya que habría más centros de adsorción disponibles, mientras que la reducibilidad no contribuiría tanto. De acuerdo con esto, las muestras de Fe-A y Fe-B muestran valores de velocidad de reacción más bajos por unidad de área superficial que el catalizador Fe-D ya que las primeras muestras muestran una menor cantidad relativa de defectos de oxígeno en la superficie que la última. Una cantidad relativa comparable de defectos superficiales de oxígeno para muestras de Fe-A y Fe-B podría explicar su actividad específica comparable a pesar de sus diferentes áreas superficiales.

Otro estudio del mecanismo de reacción que incluya el uso de reactores de pulsos sería muy interesante ya que podría corroborar lo que se propone en el presente capítulo. Finalmente, vale la pena comentar que según los datos de TEM, la muestra de Fe-C exhibe una morfología no homogénea donde se observan nanopartículas de óxido de hierro másico junto con nanocristales ordenados mesoporosos. La presencia de estas nanopartículas podría bloquear el acceso de las moléculas de tolueno a los centros de adsorción, lo que lleva a niveles de conversión inferiores a los esperados teóricamente. No puede descartarse por completo que la presencia de sílice amorfa también esté bloqueando el acceso a los centros de adsorción.

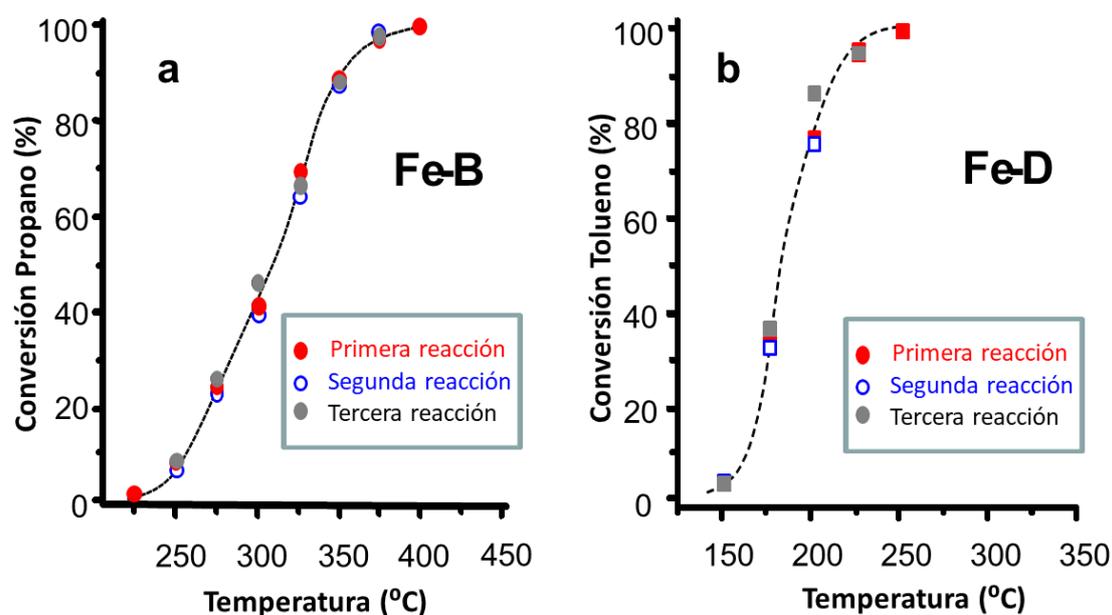


Figura 4.10. Pruebas de estabilidad: a) Variación de la conversión de propano con la temperatura de reacción para el catalizador Fe-B; y b) Variación de la conversión de tolueno con la temperatura de reacción para el catalizador Fe-D. Símbolos: (●, ■) 1^{er} ciclo, (○, □) 2^o ciclo, (●, ■) 3^{er} ciclo. Nota: Condiciones de reacción en el texto.

La estabilidad de los catalizadores más representativos en las condiciones de reacción se estudió para la oxidación de propano. Se realizaron pruebas de estabilidad al catalizador Fe-B por ser el catalizador más activo. La Figura 4.10a muestra tres ciclos y aparentemente no se observaron diferencias entre los resultados de ninguno de los tres ciclos, mostrando una excelente estabilidad. Además, se realizó un experimento adicional en el que a una temperatura de reacción de 275°C, se dejó el catalizador durante 24 h en las condiciones de reacción habituales para la oxidación de propano. No se observó caída de actividad. Esto contrasta con los resultados para la oxidación de metano [2], donde se describe una desactivación importante probablemente debido a las mayores temperaturas de reacción necesarias para la activación de la molécula de metano. De forma similar, se sometió al catalizador Fe-D a 3 ciclos en la oxidación de tolueno (Figura 4.10b), observándose una excelente estabilidad.

Queremos señalar que durante el procedimiento de síntesis de catalizadores por *nanocasting*, se ha empleado sodio, que en muchas reacciones es un veneno. Sin embargo, no creemos que la presencia de sodio en los catalizadores sea la responsable de la baja actividad, ya que en el método de preparación, el catalizador se lavó a fondo para eliminar el posible resto de sodio. Además, en los catalizadores Fe-D y Fe-C, la ausencia de sodio ha sido confirmada por análisis EDX y XPS.

También se ha demostrado que la influencia del método de preparación es de gran importancia para la síntesis de catalizadores máxicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, no solo la morfología del catalizador varía dependiendo del método empleado sino también la cantidad relativa de defectos de oxígeno para la adsorción de COVs, así como la reducibilidad de los catalizadores. Por lo tanto, los catalizadores con cierto grado de orden preparados mediante una ruta de *nanocasting* presentan una baja reducibilidad y, en consecuencia, una actividad específica baja para la oxidación de propano. En el caso de la oxidación de tolueno, parece que tanto un área superficial alta como una cantidad relativa más alta de defectos de oxígeno son los parámetros que determinan la mejora en el comportamiento catalítico.

4.3. Óxidos de hierro másicos preparados mediante métodos hidrotermales y solvotermales.

Como se ha comentado anteriormente, los óxidos de hierro (FeO_x) son compuestos económicos, nada tóxicos y respetuosos con el medio ambiente, lo que los convierte en buenos candidatos para muchas aplicaciones industriales, entre ellas la catálisis.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo el óxido de hierro mesoporoso se ha mostrado como un excelente catalizador para la eliminación de tolueno y propano. Por ello, se han buscado nuevas rutas de obtención de óxido de hierro. En el presente subapartado, se muestran los resultados obtenidos en la eliminación de tolueno para cinco catalizadores sintetizados basados en FeO_x por vías suaves:

- Hidrotermales en condiciones subcríticas y supercríticas (Fe-HT, Few200, Few450)
- Solvotermales (Fe-ST1 y Fe-ST2).

En este subapartado se muestra la actividad catalítica de estos catalizadores para la oxidación total de tolueno en condiciones muy exigentes, con altas velocidades espaciales e incluyendo agua y CO_2 en la alimentación.

Article

Eco-Friendly Cavity-Containing Iron Oxides Prepared by Mild Routes as Very Efficient Catalysts for the Total Oxidation of VOCs

Rut Sanchis ¹, Daniel Alonso-Domínguez ², Ana Dejoz ¹, María Pilar Pico ³,
Inmaculada Álvarez-Serrano ², Tomás García ⁴, María Luisa López ^{2,*} and Benjamín Solsona ^{1,*}

¹ Departament d'Enginyeria Química, ETSE, Universitat de València, Av. Universitat, 46100 Burjassot, Valencia, Spain; rut.sanchis@uv.es (R.S.); ana.m.dejoz@uv.es (A.D.)

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain; daniel.alonso@csic.es (D.A.-D.); ias@quim.ucm.es (I.Á.-S.)

³ Sepiolsa, Avda. del Acero, 14-16, Pol. UP-1 (Miralcampo), 19200 Azuqueca de Henares, Spain; maria.pico@sepiolsa.com

⁴ Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma 4, 50018 Zaragoza, Spain; tomas@icb.csic.es

* Correspondence: marisal@quim.ucm.es (M.L.L.); benjamin.solsona@uv.es (B.S.); Tel.: +34-96-354-3735 (B.S.)

Received: 20 July 2018; Accepted: 7 August 2018; Published: 9 August 2018



Abstract: Iron oxides (FeOx) are non-toxic, non-expensive and environmentally friendly compounds, which makes them good candidates for many industrial applications, among them catalysis. In the present article five catalysts based on FeOx were synthesized by mild routes: hydrothermal in subcritical and supercritical conditions (Fe-HT, Few200, Few450) and solvothermal (Fe-ST1 and Fe-ST2). The catalytic activity of these catalysts was studied for the total oxidation of toluene using very demanding conditions with high space velocities and including water and CO₂ in the feed. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning and high-resolution transmission electron microscopy (SEM and HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nitrogen adsorption-desorption isotherms. It was observed that the most active catalyst was a cavity-containing porous sample prepared by a solvothermal method with a relatively high surface area (55 m² g⁻¹) and constituted by flower-like aggregates with open cavities at the catalyst surface. This catalyst displayed superior performance (100% of toluene conversion at 325 °C using highly demanding conditions) and this performance can be maintained for several catalytic cycles. Interestingly, the porous iron oxides present not only a higher catalytic activity than the non-porous but also a higher specific activity per surface area. The high activity of this catalyst has been related to the possible synergistic effect of compositional, structural and microstructural features emphasizing the role of the surface area, the crystalline phase present, and the properties of the surface.

Keywords: volatile organic compounds (VOC); iron oxide; mild preparation routes; total oxidation; cavities

1. Introduction

The removal of volatile organic compounds (VOCs) from the environment is an essential problem that must be addressed urgently. Accordingly, there are several technologies developed which are currently used at an industrial level. Among the technologies which eliminate VOCs without destroying them, we can mention adsorption and absorption; these two techniques are not very complex and have low energy consumption. However, the amount of VOC removed is on many occasions insufficient. Among the technologies that destroy VOCs, thermal combustion is widely employed. Unfortunately, the temperature required is high and undesired toxic compounds are often

produced. The use of catalysts (catalytic oxidation) has been shown to be an optimal option as it minimizes the VOC concentration in the exhaust gases, requires lower temperatures than thermal combustion, and the emission of toxic compounds is usually low [1].

Although most catalysts usually employed are based on noble metals [2,3], in the last few decades, non-noble transition metal oxides and oxy-hydroxides have been investigated as catalysts in reactions in which VOCs are destroyed by total oxidation processes [4–6]. Among transition metal oxides, those of manganese and cobalt have shown an excellent catalytic performance, in some cases comparable to noble metal-derived catalysts [7,8]. Iron oxide catalysts, if conveniently prepared [9–13], can also present high catalytic activity, being of great interest environmentally, as they are abundant and non-toxic. Thus, bare ferrite-type iron oxides or those impregnated on clays [14,15], obtained from different sources with positive environmental implications, have been studied [16]. The use of simple supported $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts has also been studied, displaying reasonably high activity in the total oxidation of toluene [17]. In another work, our group showed that the use of porous clay heterostructures as supports leads to highly active FeO_x -species, displaying activities two orders of magnitude higher than those obtained when pure silica is used as a support [18]. This performance was assigned to the presence of dispersed iron species on the support which could easily activate the substrate. Bulk iron (III) oxides [19] have also been studied as catalysts for toluene oxidation. It has been reported that materials with mesoporous morphology are highly active. Interestingly, the main factor affecting catalytic activity is the surface area. Hence, the iron oxide leading to the highest reactivity is that synthesized by a nanocasting method, which presents a specific surface area of $208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. On the other hand, it has also been reported that one way to promote the efficiency in eliminating toluene by using iron mixed oxides is to employ a microwave furnace system [20].

Different synthetic routes, e.g., solid state, hydrothermal, molecular sieve techniques, have been explored to optimize the catalytic performance taking into account environmental issues, cost, feasibility and stability considerations. Thus, for example molecular sieve processes lead to iron oxide-based catalysts with high stability. However, a “rapid” route (a solvothermal process with a further calcination at $500 \text{ }^\circ\text{C}$) has been revealed as highly appropriate bearing in mind aspects such as simplicity, low-cost, reaction rate and controllability [21]. Besides, hydrolysis-driven redox reactions have also been explored for obtaining iron oxides highly active as catalysts for toluene oxidation and with high tolerance to moisture [11].

As mentioned above, high surface area has been reported to be one of the most relevant parameters leading to high catalytic activity iron oxides in the toluene total oxidation. If these porous iron oxides could be synthesized by new mild, low-cost and innocuous methods leading to iron oxides with interesting morphologies it would mean a step forward. Accordingly, this paper reports the synthesis and characterization of different iron oxide samples obtained by facile, low-cost and environmentally friendly processes: hydrothermal (batch and continuous regimes) in supercritical and subcritical conditions, and solvothermal procedures, which were further tested for the total oxidation of toluene.

The choice of toluene as a VOC is due to the fact that aromatic hydrocarbons are one of the most toxic subset of the VOCs and, therefore, its removal presents a paramount importance. Moreover, we have studied reaction conditions in which the space velocity is very high (Gas Hourly Space Velocity, GHSV = $300,000 \text{ h}^{-1}$) and the toluene concentration low (1000 ppm) in order to simulate quasi-industrial conditions. The effect of the presence of water and CO_2 in the feed has also been studied.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Iron Oxide Catalysts

Few200 and Few450 iron oxide samples were prepared from 0.4 M iron (II) acetate (99%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) in supercritical water, employing the continuous hydrothermal experimental home-made set-up described previously [22,23]. The precursor solutions were freshly prepared, titrated by permanganometry and treated with iron nails for preserving the iron oxidation

state. Distilled water was preheated and pressurized up to supercritical conditions. Then, this pretreated water and the iron (II) acetate solution were introduced in the system using high-pressure pumps at 7:3 flow ratio. The reactor temperature was maintained at 200 °C (Few200) or 450 °C (Few450) in each case. Details can be found elsewhere [23]. In these conditions, majority spinel-type phases (maghemite and magnetite) are obtained, coexisting with a small percentage of hydrated oxides. They were further treated under an inert atmosphere up to 400 °C for 3 h, showing a stable behavior. From routine thermogravimetric experiments and infrared (IR) spectroscopy curves (Supporting Information, Figure S1), the total decomposition of possible FeOOH-type phases at that temperature was observed. Therefore hydroxide-type phases can be assumed to be absent in the prepared catalyst.

The Fe-HT sample was obtained from 0.1 M iron (II) acetate, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (99%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), aqueous solution. The solution was further introduced in an autoclave and treated at 180 °C for 12 h. The precipitate obtained was then filtered through a polymeric membrane with an average pore size of 200 nm (polyethersulphone from Sartorius) and finally dried in a stove at 100 °C. Finally, the sample was treated under an inert atmosphere (He flow) at 400 °C for 3 h. The iron oxide phase observed was hematite.

The Fe-ST1 sample was obtained similarly to Fe-HT sample but using a solution of ethylene glycol instead of an aqueous solution. The solution was autoclaved at 180 °C, and the precipitate obtained was filtered and then dried overnight at 100 °C. Finally, the catalyst was treated in He at 400 °C for 3 h. The iron oxide obtained was mainly a spinel-type phase.

The Fe-ST2 sample was obtained similarly to Fe-HT and Fe-ST samples but using a 0.075 M solution of polyethylene glycol (PEG) in ethylene glycol. The solution was autoclaved at 180 °C, and the precipitate obtained was filtered and then dried overnight at 100 °C. Finally, the catalyst was treated in He at 400 °C for 3 h.

For comparative purpose, two iron oxides were tested in the same conditions: (i) commercial iron oxide (Fe_2O_3) from Panreac subsequently calcined for 4 h at 500 °C which presents a surface area of $3.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; and (ii) a high surface area ($208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) mesoporous Fe_2O_3 synthesized by a nanocasting method [18,19].

2.2. Physicochemical Characteristics of the Catalysts

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were registered at room temperature with a PANalytical X'PERT POWDER diffractometer (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) using Cu ($K\alpha$) radiation with $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

For the electron microscopy (EM) analyses, two microscopes were employed. Scanning electron microscopy (SEM) was performed by using a JEOL JSM 6335F (The McCrone Group, Westmont, IL, USA), with resolution of 12 Å. Samples were metallized by covering with Au. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) results were obtained using a JEOL JEM 3000F (300 kV) microscope (The McCrone Group, Westmont, IL, USA), in Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) modes. Samples were prepared by crushing the powders under n-butanol and dispersing them over copper grids covered with a holed carbon film.

Nitrogen adsorption measurements were performed on a Micromeritics ASAP 2010 physisorption analyzer (Micromeritics, Norcross, GA, USA) at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Brunauer–Emmett–Teller (BET) and Barret–Joyner–Halenda (BJH) methods were used for the surface area and pore size distribution determination using N_2 adsorption data. Samples were previously outgassed for at least 4 h at 120 °C.

XPS (X-ray photoemission) measurements were conducted using ESCALAB 210 multi-analysis system (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) (pressure $1.0 \times 10^{-10} \text{ mbar}$). Photoelectrons were excited with the $\text{MgK}\alpha$ line. The hemispheric photoelectron analyzer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) worked with a pass energy of 20 eV. C 1s core level of adventitious carbon was taken as a reference. Its binding energy (BE) was assigned to be 284.8 eV.

2.3. Catalytic Measurements

The catalytic activity in the total oxidation of toluene was determined using a fixed bed laboratory micro-reactor. The reaction conditions were very demanding fixing in all cases the space velocity in $300,000 \text{ h}^{-1}$. Most of the catalytic assays were done using as the reactant mixture 1000 vppm of toluene in synthetic air (20% O_2 and 80% He). In some selected experiments, 4 or 10% water steam and/or 0.2% CO_2 were also used. Reactants and reaction products were analyzed by gas chromatography using both thermal conductivity and flame ionization as detectors. Two chromatographic columns were used: (i) Porapak Q (for CO_2 , water and hydrocarbons) and (ii) Molecular Sieve 5A (to separate O_2 , N_2 and possible traces of CO). The range of reaction temperatures studied was 100–400 °C.

The toluene conversion was determined in two ways: (i) by the difference between the inlet and outlet toluene concentration, and (ii) by the amount of CO_2 and toluene after reaction. These two procedures led us to adjust the carbon balance with an accuracy of $\pm 10\%$ at low toluene concentration, whilst the accuracy greatly improved up to $\pm 3\%$ at toluene conversions higher than 20%. Two analyses were undertaken at each reaction temperature once steady state activity was achieved (30 min) and the results were averaged.

Blank runs were carried out without catalysts (empty reactor) up to 500 °C, showing negligible conversion.

3. Results

3.1. Catalytic Results

Iron oxide catalysts were tested in the total oxidation of toluene (1000 ppm of toluene in synthetic air) using high space velocities. The only reaction product observed was CO_2 . Neither partially oxygenated compounds nor CO were detected in any experiment. As CO_2 is observed according to the drop of the toluene area, we can conclude that this is the result of the toluene transformation solely into carbon dioxide.

Figure 1a shows the variation of the toluene conversion with the reaction temperature for the iron oxide catalysts synthesized. It can be observed that the most active catalyst was that prepared by a solvothermal method in the presence of polyethylene glycol (Fe-ST2). Indeed, the use of a Fe-ST2 catalyst enables initialization of the transformation of toluene at temperatures lower than 250 °C and to reach 100% conversion at 325 °C. In contrast, the other catalysts achieved total conversion at temperatures of 375 °C and higher. The least active sample was that prepared in supercritical water at 200 °C (Few200) whereas the other samples prepared by different procedures (supercritical water Few450, solvothermal Fe-ST1 or hydrothermal Fe-HT) presented an intermediate catalytic activity.

For comparison, in Figure 1b the most active catalyst, Fe-ST2, is compared against two representative catalysts: a commercial iron oxide (Fe-com) and also with a very high surface area mesoporous iron oxide prepared by nanocasting (Fe-nano, $208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). As can be seen, the Fe-ST2 catalyst presents a light-off curve very similar to that of the nanocasting sample, in spite of the fact that the surface area is remarkably lower in the Fe-ST2 catalyst ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Therefore, the intrinsic reactivity of the iron sites of Fe-ST2 is higher than those of Fe-nano as the areal rate is remarkably higher. Moreover, if compared to the commercial iron oxide, the catalytic activity is several orders of magnitude higher in Fe-ST2. Therefore, not only the catalytic activity is higher but also the activity normalized per surface area. Thus, in order to achieve similar conversion the commercial catalyst requires a temperature ca. 100 °C higher than Fe-ST2.

The stability of the most active catalysts were also studied (Figure 2a). Thus, three cycles were undertaken on Fe-ST2 and Fe-HT (not shown). The three catalytic cycles were carried out over three consecutive days, keeping the sample overnight in the reaction system with a flow of helium. Interestingly, no appreciable differences in conversion were observed in the experiments conducted. Therefore, the Fe-HT catalyst was also demonstrated to be highly stable. As in industrial effluents the VOCs do not flow alone with air, and water and/or carbon dioxide have been fed together with toluene

(Figure 2b). Unfortunately, the presence of water is deleterious as, for a fixed reaction temperature, the toluene conversion drops. Thus, after adding 4–10% of water the light-off curves are shifted ca. 25 °C towards higher temperatures. Interestingly, the negative effect of water does not lead to a progressive fall in consecutive cycles, maintaining a stable performance after 3 cycles. The effect of the addition of low concentrations of CO₂ together with water was also studied, showing scarce effects on the catalytic activity compared to the water-only experiments.

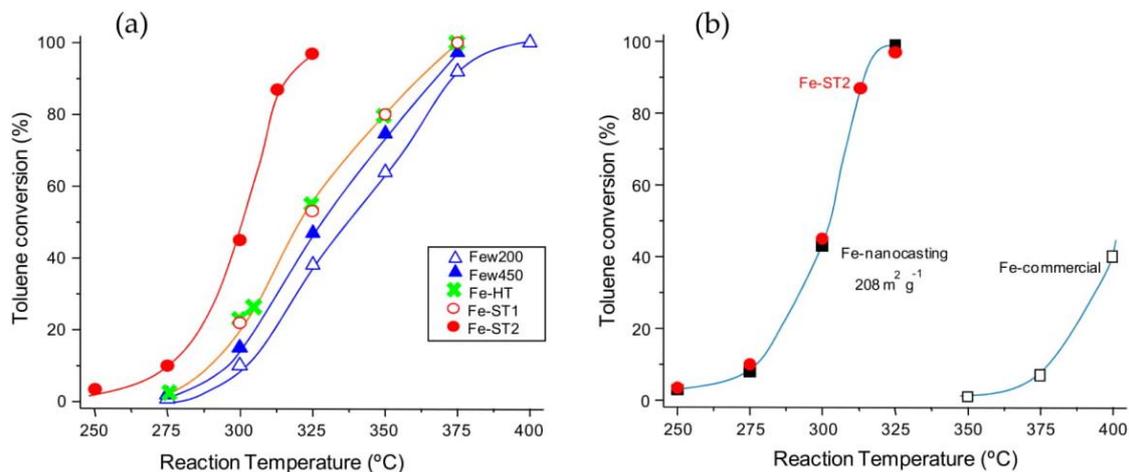


Figure 1. Evolution of the toluene conversion with the reaction temperature for the differently prepared FeOx catalysts: (a) comparison of the iron oxides synthesized in the present work, (b) comparison between Fe-ST2 catalyst and representative catalysts Fe-com and Fe-nano. Note: Gas Hourly Space Velocity (GHSV) = 300,000 h⁻¹ and remaining reaction conditions detailed in the text. Symbols: Δ Fe-200, \blacktriangle Fe-450, \times Fe-HT, \circ Fe-ST1, \bullet Fe-ST2, \square Fe-com, \blacksquare Fe-nano.

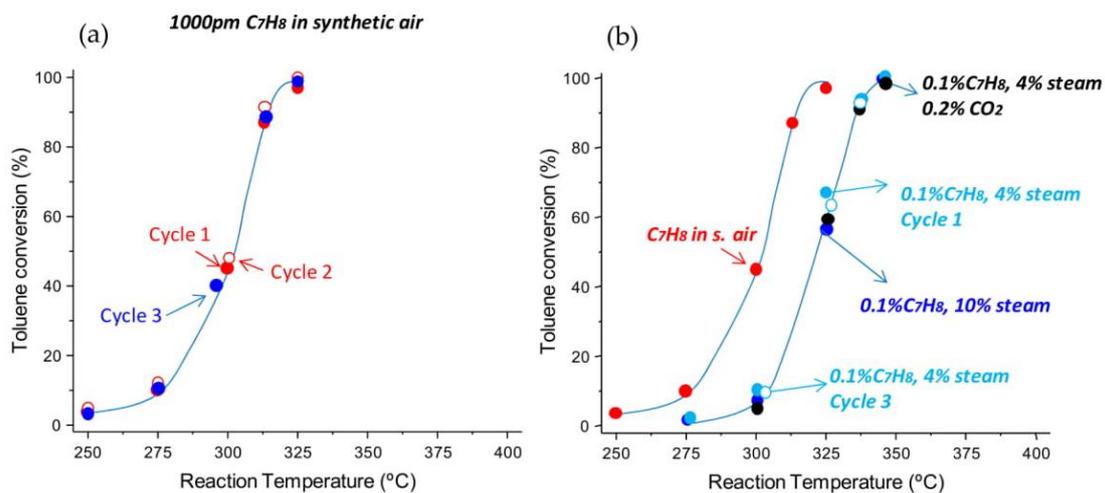


Figure 2. Evolution of the toluene conversion with the reaction temperature for Fe-ST2 catalyst: (a) stability after 3 catalytic cycles, (b) effect of the presence of water steam and CO₂ on the catalytic performance. GHSV = 300,000 h⁻¹ and remaining reaction conditions detailed in the text.

3.2. Characterization Results

Some physicochemical characteristics of the iron oxide catalysts synthesized in the present work are shown in Table 1.

Table 1. Summary of notation, preparation and some physicochemical properties of the FeOx samples.

Catalyst	Synthesis Method	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Morphology and Size ^a	Fe-Oxide Phases ^b
Few200	In supercritical water. Continuous regime. T = 200 °C (subcritical value)	21	Spherical φ ~7–45 nm	Fe ₃ O ₄ spinel
Few450	In supercritical water. Continuous regime. T = 450 °C (supercritical value)	30	Spherical φ ~10–70 nm	Fe ₃ O ₄ >> Fe ₂ O ₃
Fe-HT	Hydrothermal in subcritical conditions. Batch regime (sealed autoclave)	20	Spherical with cavities φ ~30–100 nm	Fe ₂ O ₃ corundum
Fe-ST1	Solvothermal in subcritical conditions. Ethylene glycol Batch regime (sealed autoclave)	18	Blackberry aggregates 200 units (~6 nm)	Fe ₃ O ₄ spinel
Fe-ST2	Solvothermal in subcritical conditions. Polyethylene glycol in ethylene glycol. Batch regime (sealed autoclave)	55	Flower-like aggregates (~10 μ m)	Fe ₃ O ₄ >> Fe ₂ O ₃

^a Determined by electron microscopy (EM). ^b Crystalline phases observed by X-ray diffraction (XRD) and confirmed by EM.

Figure 3 shows the XRD patterns for the prepared catalysts. The diffraction maxima obtained permit unambiguous identification of which structure type is stabilized in each case, corundum Fe_2O_3 and/or spinel-type Fe_3O_4 . All the iron catalysts show the spinel-type structure as the main crystalline phase, except the hematite-type phase (corundum-type Fe_2O_3) observed in the case of the Fe-HT sample. However, whilst the only identified phase for Few200 and Fe-ST1 catalyst is spinel-type Fe_3O_4 , the other two catalysts prepared, Few450 and Fe-ST2, also present the Fe_2O_3 phase as a minority.

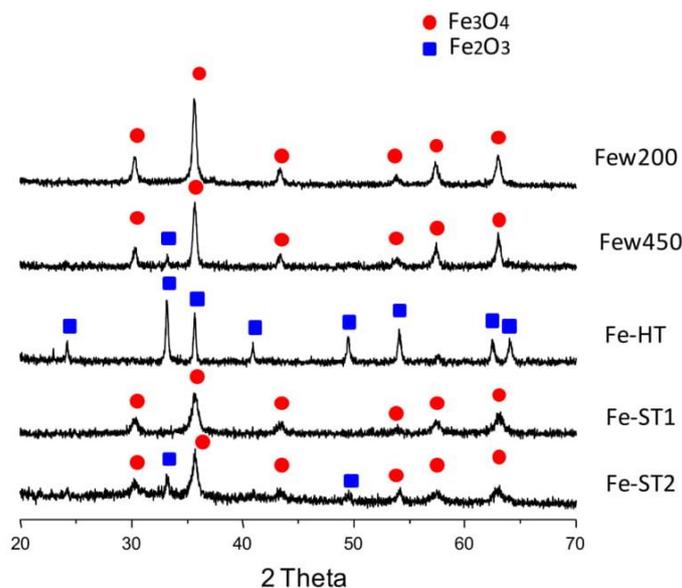


Figure 3. XRD patterns of the iron oxide catalysts synthesized. Crystalline phases: ● Fe_3O_4 (spinel-type magnetite, JCPDS: 19-629, or maghemite, JCPDS No.39-1346) and ■ Fe_2O_3 (JCPDS: 24-0072).

Textural characteristics of the samples were analyzed by N_2 adsorption isotherm measurements. The main textural data are gathered in Table 2 and the corresponding pore size distributions are shown in Figure 4. It can be seen that the surface area varies from $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in Fe-ST1 catalyst to $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for Fe-ST2 catalyst. Interestingly, Few200, Few450, Fe-ST1 and Fe-HT show a similar surface area of around $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. It is noteworthy that the samples obtained under supercritical water conditions (Few200 and Few450) present very high maxima mesopore diameters as well as adsorption average pore diameters ($D_{4V/A-Meso}$), likely probing the presence of interparticle mesoporosity among FeOx nanocrystallites. On the other hand, it is worth pointing out that the Fe-ST2 sample presents a bimodal distribution with a narrow and intense peak centered at about 4 nm, and a broad peak centered at 15 nm (Figure 4). Surprisingly, as shown later by HRTEM, both peaks can be related to the presence of interparticle mesoporosity, surface cavities and pores, respectively. Besides, the Fe-ST1 and Fe-HT samples only present porosity in the 2–6 nm range, although less prominent than for the Fe-ST2 sample. This type of mesoporosity could be related to the presence of different amounts of open cavities in the iron oxide nanoparticles.

Table 2. Textural characteristics of the iron oxide catalysts synthesized.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{Meso} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	D_{Meso} (Å)	$D_{4V/A-Meso}$ (Å)
Few200	21	0.14	231.1	236.5
Few450	30	0.21	362.1	248.3
Fe-HT	20	0.03	39.5	61.4
Fe-ST1	18	0.02	36.5	42.5
Fe-ST2	55	0.26	38.5	204.2

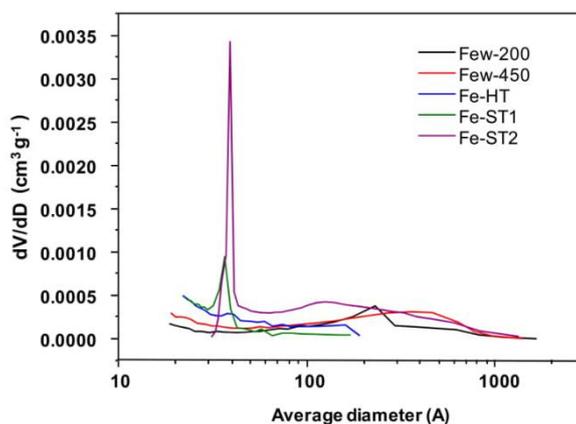


Figure 4. Pore-size distributions for the prepared catalysts.

Through the easy preparation methods used in the present article, we can tune up the main iron oxide crystalline phases formed. Interestingly, different catalysts (Few200, Few450, Fe-ST1 and Fe-HT) with similar surface areas, ca. $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, but different characteristics can be prepared. This way, a more accurate catalytic discussion regarding the influence of the nature of the iron oxide properties will be possible.

In order to know the surface characteristics of these catalysts, XPS experiments were carried out (Figure 5 and Table 3).

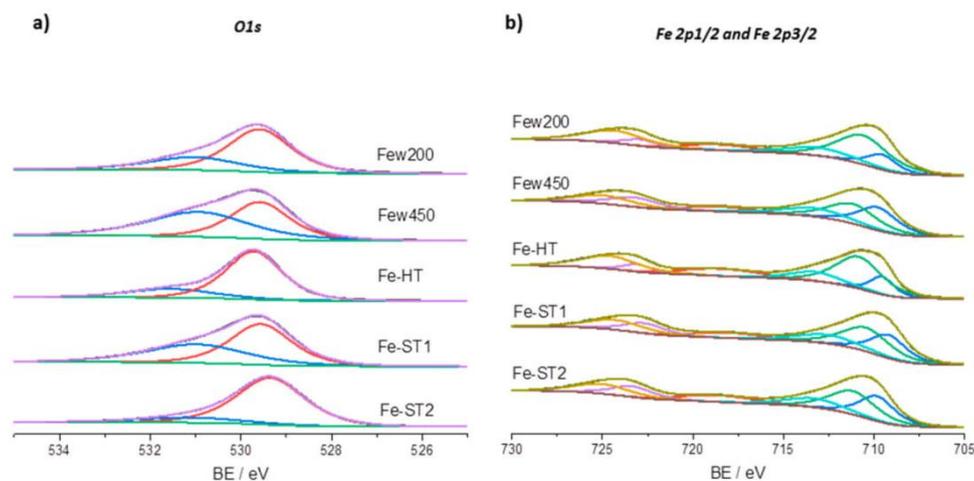


Figure 5. XPS spectra for the differently prepared FeOx catalysts. (a) O1s and (b) Fe 2p_{1/2} and Fe 2p_{3/2}.

Table 3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results of the iron oxide catalysts synthesized (O α and Fe²⁺ ratios given in percentage).

Catalyst	Oxygen Signals Detected O1s			Iron Signals Detected (eV)		
	O α (eV)	O β (eV)	O α /O	2p _{3/2}	Satellite	Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ + Fe ³⁺)
Few200	529.5	531.0	54	710.6	718.7	34
Few450	529.6	530.9	45	710.7	718.8	49
Fe-HT	529.8	531.6	73	710.7	718.8	22
Fe-ST1	529.6	531.0	62	710.7	718.8	44
Fe-ST2	529.3	531.1	79	710.7	718.9	45

It must be noted that the position of the peaks of Fe 2p_{1/2} and Fe 2p_{3/2} as well as their satellite peaks are highly sensitive to the iron oxidation state in our catalysts. Fe 2p photoelectron peaks are at around 710.7 eV and 724.3 eV, presenting a shake-up satellite at 718.7 eV, which is ca. 8 eV above the BE of Fe 2p_{3/2}. The gap of the 2p doublet is ca. 13.6 eV. All this corresponds to characteristic features of Fe³⁺ [24,25]. The satellite feature at 718.7 eV is clearly observed for all these samples. This satellite is most pronounced for pure Fe₂O₃, whereas it is not or hardly observed for pure Fe₃O₄ [26–28]. Overall, both Fe²⁺ and Fe³⁺ have been observed in all the catalysts but in order to quantify their relative amounts a deconvolution of Fe 2p peaks is necessary. Besides the predominant Fe²⁺ and Fe³⁺ peaks, a higher BE energy shoulder was also fitted around 713.4 eV, which may be related to an interaction between Fe²⁺ and Fe³⁺, being similar to the reported interaction between Fe core and Fe₂O₃ shell [29]. Because the shoulder at 713.4 eV has a considerably large weight in the area of the measured envelope and is well mixed with contributions from the sub-peaks at 709.9 eV (Fe²⁺) and 711.2 eV (Fe³⁺), it is difficult to obtain the exact Fe²⁺/Fe³⁺ ratios on the surface of the samples from the recorded XPS spectra. Nevertheless, a tentative deconvolution was carried out for the different samples. The evaluation of the surface Fe²⁺/Fe³⁺ ratios from the XPS deconvolution indicates that the Fe²⁺/Fe³⁺ ratio on the surface of the nanoparticle samples is the lowest in the Fe-HT catalyst, as expected, since the only crystalline phase detected by XRD in this sample is Fe₂O₃, a phase where iron is present only as Fe³⁺. In the other catalysts, in which Fe₃O₄ is majority, the proportion of Fe²⁺ is accordingly higher (44–53%).

The characteristics of surface O-species were also evaluated by XPS. Thus, the O1s peaks are deconvoluted into two different peaks at binding energies of about 529.6 and 531 eV, suggesting the presence of O with two distinct chemical environments. The assignment of the oxygen species is not straightforward. The bands at binding energies of ca. 529 eV, called as O_α, can be related to the presence of surface lattice oxygen (O²⁻) whereas the BE at 531–532 eV, named as O_β, is due to the presence of defect oxide or to surface low coordination oxygen ion. It has also been reported that some contribution to the 531–533 eV peak proceeds from carbonates or surface hydroxyl species [30,31]. Catalysts synthesized by the hydrothermal method or solvothermal method with PEG (Fe-HT and Fe-ST2 catalysts) present a higher proportion of lattice O_α species (73–79%) than the other catalysts. Conversely, the highest contribution of O_β species, which are thought to be beneficial to the Mars–van-Krevelen mechanism for VOCs oxidation, is found for those iron nanoparticles prepared in supercritical water by continuous regime (46 and 55% of O_β).

The microstructure of the samples was analyzed by microscopy. Several representative images of the catalysts are shown in Figure 6. The samples obtained in supercritical water present well-defined pseudospherical nanocrystals with different sizes depending on the particular catalyst synthesized. The spheres observed in the sample treated at lower temperature, Few200, are in the 7–45 nm range whereas the sample treated at higher temperature, Few450, presents larger spheres of about 10–70 nm diameter. For both samples, inner cavities are observed. According to N₂ adsorption data, it can be assumed that internal cavities are not connected to the nanocrystal surface. Therefore, only interparticle mesoporosity is mainly obtained.

In contrast, the Fe-ST1, Fe-ST2 and Fe-HT samples are composed of greater nanoparticles. In the Fe-HT catalyst large spheres of 60–100 nm were mainly observed, whereas in the Fe-ST1 catalyst blackberry-type aggregates of ca. 200 nm, composed of small units of about 6 nm are clearly visible. Finally, the Fe-ST2 sample presents spherical particles of ~100 nm embedded in flower-like formations of ~10 μm. This morphology results from the decomposition of the glycolate precursor, which develops first, before calcination (Figure 6f).

As Fe-HT and Fe-ST2 catalysts present the best catalytic performances, they have been characterized before and after reaction by high-resolution HRTEM. As previously mentioned for both samples, a stable catalytic performance has been observed. The fresh Fe-HT catalyst (Figure 7a) presents a homogeneous distribution of single crystalline spongy spheres of about 60–100 nm. Some nanocavities are clearly appreciable, which actually are flat sheets of ca. 6 nm. This morphology is

coherent with the average pore diameter close to 6 nm as stated from textural measurements (see Table 2), indicating that the porosity corresponds to open cavities. After three catalytic cycles (Figure 7b), the Fe-HT material shows similar particles which are now slightly more agglomerated (this could be related to sample history, too). In this case, slightly greater nanocavities are observed, a few of them of up to 15 nm in diameter. In spite of the subtle morphological differences observed, the catalytic performance has remained stable (not shown here) after 3 cycles.

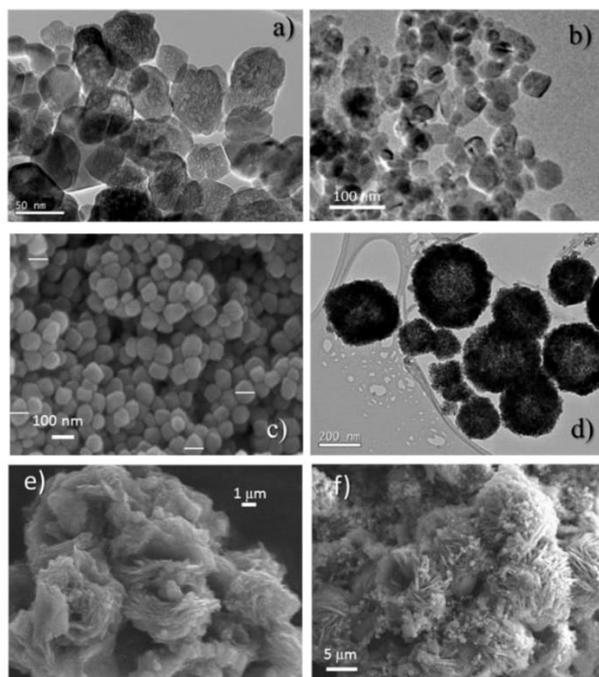


Figure 6. Representative EM images for the (a) Few200, (b) Few450, (c) Fe-HT, (d) Fe-ST1 and (e) Fe-ST2 fresh catalysts and (f) iron glycolate precursor of Fe-ST2.

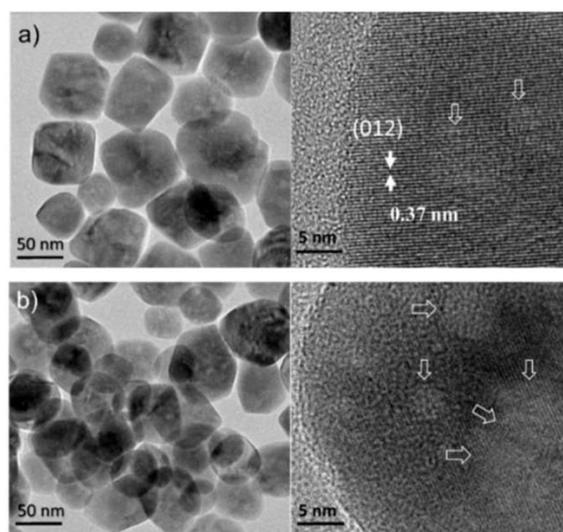


Figure 7. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of the Fe-HT catalyst (a) before use and (b) after three catalytic cycles. Arrows indicate nanocavities.

On the other hand, the Fe-ST2 catalyst (Figure 8a–c) shows an irregular morphology consisting of plate-like particles of nanometric thickness and stick-like particles. Plate-like formations of low crystallinity present holes in the middle of about 15–20 nm (Figure 8a,b), showing a ring-like appearance. These holes provide additional intraparticle porosity to the sample, likely increasing the number of accessible active sites. This morphology suggests the template role of the iron glycolate, as mentioned above (see Figure 6e,f). High-magnification images could be interpreted considering spinel-type structure, in concordance with XRD data (Figure 3c). Additionally, surface cavities are clearly identified (Figure 8b). In line with N₂ adsorption data, open cavities with a mean diameter size about 5 nm are available at the catalyst surface. After three cycles (Figure 8d–f), the Fe-ST2 catalyst shows particles with similar morphology but presenting a greater number of nanocavities of 2–10 nm. Thus, in spite of these subtle changes no variation has been observed in the catalytic activity after several runs.

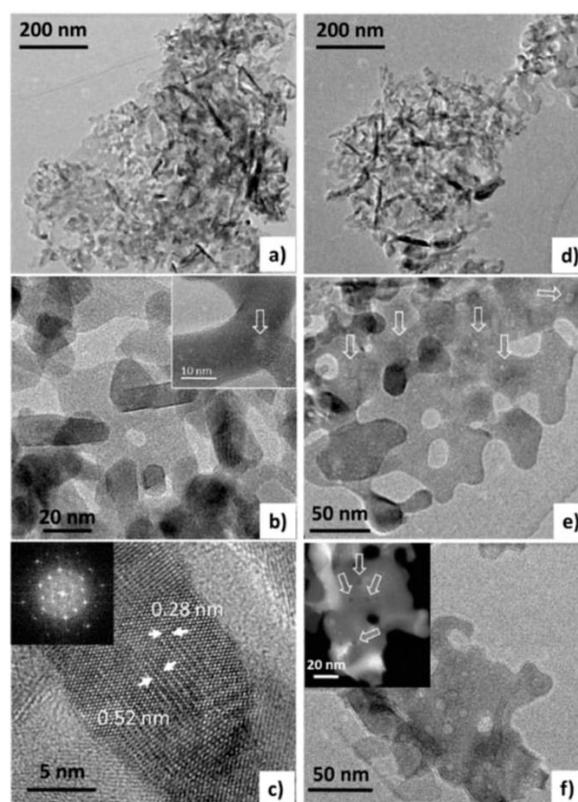


Figure 8. HRTEM images at different magnifications of the Fe-ST2 catalyst (a–c) before use and (d–f) after three catalytic cycles. Unfilled arrows indicate nanocavities. Insets: in (c) fast Fourier transform (FFT) coherent with indicated distances, which correspond to (111) and (220) interplanar distances of spinel structure; in (f) corresponding Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) image, in which nanocavities are clearly appreciated as black zones.

4. Discussion

All these catalysts yield a relevant catalytic activity for the total oxidation of toluene. Figure 9a shows the influence of the surface area on the catalytic activity. It can be observed that, in general, the catalytic activity increases with the surface area of the catalyst although the preparation method also plays an important role. Then, those catalysts prepared using subcritical conditions, either through solvothermal or hydrothermal methods, are more active than those synthesized using supercritical

water. As seen in Figures 4–8, a different type of cavities could explain this behavior. Whilst only interparticle porosity is observed in the case of the samples prepared under supercritical conditions, pointing out the presence of internal cavities, some narrow intraparticle porosity is attained for those samples prepared under subcritical conditions (open cavities), leading to more active surface sites. Accordingly, if we consider now the catalytic activity normalized per surface area, it can also be observed that solvothermal or hydrothermal methods present the best values. Moreover, the two samples prepared by the solvothermal method have active sites with different activity, being the intrinsic activity of Fe-ST2, 50% higher than that found for Fe-ST1. A different amount of open cavities on the catalyst surface could explain this behavior. In this sense, regardless of the bulk structure in each case, the catalytic activity seems to be significantly affected by the availability and activity of active sites, e.g., defectively bonded Fe cations at the surface which became more or less available mainly depending on the morphological features of the different samples.

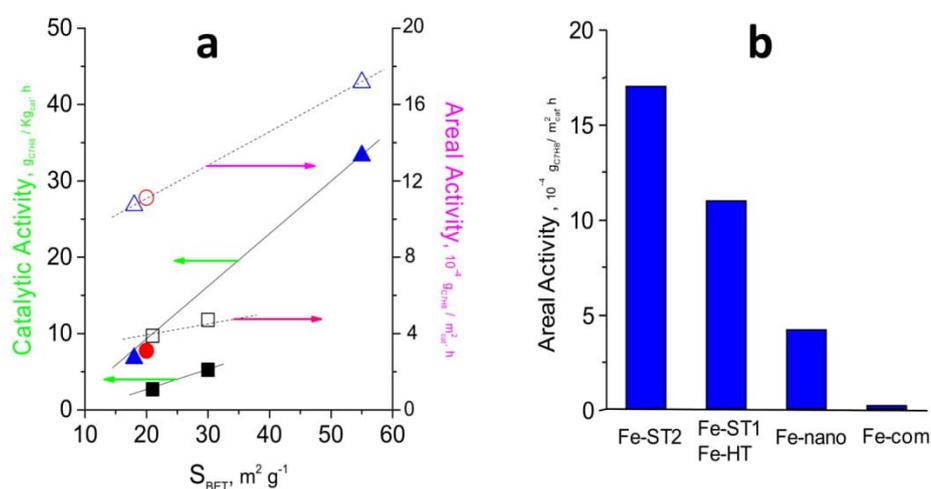


Figure 9. (a) Influence of the preparation method and the surface area of the FeOx prepared catalysts on the catalytic activity per gram of catalyst and on the catalytic activity per surface area in the toluene oxidation. (b) compares the values of the areal activity for the most efficient catalysts prepared in the present work with those of a high surface area Fe-nano and the commercial Fe-com. Note: 275 °C, GHSV = 300,000 h⁻¹ and remaining reaction conditions detailed in the text. Symbols: Open symbols correspond to catalytic activity per surface area. Filled symbols correspond to catalytic activity per gram of catalyst. (Δ , \blacktriangle) solvothermal method, (\circ , \bullet) hydrothermal method, (\square , \blacksquare) supercritical water method.

In order to benchmark the catalytic performance of these catalysts, Figure 9b shows a comparison of the catalytic activity normalized per surface area between the optimal catalysts synthesized in the present work and two reference catalyst: a high surface area iron oxide prepared by a nanocasting route (Fe-nano) and a commercial iron oxide (Fe-com). Fe-ST2 displays the highest areal activity (ca. $1.7 \times 10^{-3} g_{C7H8}/m^2 h$) with Fe-ST1, and Fe-HT presenting similar activity (in the 1.05 – $1.15 \times 10^{-3} g_{C7H8}/m^2 h$ range). These values are higher than that achieved by a high surface area, Fe-nano, catalyst prepared by a nanocasting route (ca. $4 \times 10^{-4} g_{C7H8}/m^2 h$) and remarkably higher than the commercial iron oxide, Fe-com. Again, surface area does not seem to be the only factor controlling the observed response.

Since the surface area value is not the solely determinant factor, the behavior of samples with similar area may allow appropriate comparison of the intrinsic reactivity of the active sites. Therefore, we try to compare the performance of those catalysts (Few200, Few450, Fe-HT and Fe-ST1) that present similar areas in the 18–30 $m^2 g^{-1}$ range. In these catalysts, different crystalline phases and different morphologies can be observed. Firstly, Few200 and Fe-ST1 only present as a crystalline phase, according to XRD, Fe₃O₄, and no apparent differences in the preferential planes exposed are

observed. However, Fe-ST1 is remarkably more active than the Few200 catalyst so that we have to consider other factors in order to understand this behavior. It can be observed that the morphological properties are quite different as Fe-ST1 is formed by large aggregates composed of small units (ca. 6 nm) with appreciable interparticle pores and some open cavities, whereas Few200 is formed by small and medium (7–45 nm) spherical nanoparticles with internal cavities. XRD patterns also confirm the presence of different size nanocrystals since the peaks of Fe-ST1 are notoriously wider than those of Few200. Therefore, although the presence of different types of cavities could have a preponderant influence on the intrinsic activity of the active sites, it cannot be ruled out that small crystallites could also lead to higher catalytic activity. Finally, it should be considered the proportion of structural defects obtained from XPS data. Again, it can be seen how the characteristics of the catalyst surface are playing an important role in the catalytic reaction. According to XPS data, although the relative amounts of Fe²⁺ are higher than the theoretical values for both Fe₃O₄ catalysts (in the spinel-type Fe₃O₄ phase around 67% must be Fe³⁺ and 33% of Fe²⁺), it can be observed that surface Fe²⁺ for Fe-ST1 is significantly higher than that found in Few200, suggesting that the presence of a high concentration of oxygen surface vacancies could be an important parameter for toluene activation at lower temperature [6]. Therefore, it is worth commenting that although the total oxidation of hydrocarbons on metal oxides has often been reported to take place through a redox Mars–van-Krevelen mechanism, in which the surface-adsorbed oxygen species play an essential role, this could not be true for this catalytic system. Accordingly, no relationship has been found between the amount of O_β species (detected by XPS) and the catalytic activity for these two Fe₃O₄ catalysts. Indeed, the catalyst with the lowest areal activity, Few200, shows the highest concentration of surface-adsorbed oxygen species. These results seem to point out that the mechanism of the total oxidation of toluene on iron oxide catalysts might proceed through an Elay–Rideal mechanism in which the role of the oxygen surface vacancies is predominant. The existence of structural defects favors the adsorption of molecular oxygen, leading to very active oxygen species and, in turn, improving the catalytic activity for toluene total oxidation. Therefore, the characteristics of the surface and the morphology should be the responsible for this different performance. On the other hand, the influence of the crystalline phase could be evaluated comparing the catalytic activity of Few200 and Few450 samples. These catalysts have comparable textural, surface and morphological properties. However, a higher intrinsic catalytic activity is observed in the case of the Few450 sample. This behavior could be tentatively related to the presence of Fe₂O₃ as a minor phase where, in line with XPS data, the relative amount of oxygen surface vacancies is greatly increased. In line with the previous statements, if the catalytic performance of Fe-HT and Fe-ST1 catalysts are compared, we can observe similar values. Whilst Fe-HT is composed of Fe₂O₃ spheres with marginal open cavities and a relevant amount of oxygen surface vacancies detected as surface Fe²⁺, Fe-ST1 consists of Fe₃O₄, but with smaller mean crystallite size and higher content of open cavities. Thus, these effects seem to be counterbalanced, leading to catalysts with comparable catalytic activity.

Herein, we have observed that oxygen vacancies seem to be the active sites for toluene activation. Accordingly, the surface area and the relative amount of oxygen defects for VOCs adsorption would be key parameters as more adsorption sites would be available whereas the reducibility would not contribute so much. Additionally, as shown in Figure 9b, the intrinsic activity of these active sites might be dependent on the catalyst morphology since those catalysts with internal open cavities present the highest areal rate. On the contrary, surface-adsorbed oxygen species do not seem to be involved in the toluene's total oxidation, since the catalyst with the highest areal activity, Fe-ST2, shows the lowest concentration. This fact might be related to the presence of cavities in the iron oxide nanocrystals produced after the mild preparation treatments.

One important point to take into account is the possible role of hydroxyl and carbonate groups in the catalytic performance. In the case of the hydroxyl groups as all our samples have been calcined up to 400 °C before use, the hydroxide-type phases seem to be absent according to the thermogravimetric analysis (TGA) curves and Fourier transform–infrared (FT–IR) spectra (Supporting Information, Figure S1). The FT–IR spectra before and after reaction show two peaks at 1639 and 3400 cm^{−1}, which

can be assigned to the vibration bending and stretching modes of O–H, indicating the presence of adsorbed water on the surface of the sample. The peaks at 780 and 910 cm^{-1} can be related to the in-plane bending of surface hydroxyl groups, i.e., Fe–OH–Fe. In addition, the band at 3150 cm^{-1} is related to the stretching mode of Fe–O–OH in α -FeOOH. These bands almost disappear (they present a clear decrease in intensity) after the use in the catalytic reaction. These hydroxyl surface species could act as toluene adsorption sites for further activation by molecular oxygen adsorbed at the oxygen surface vacancies. However, in-situ Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) measurements should be carried out in order to bring some light into this assumption.

Regarding to the presence of carbonates, some additional peaks are noticed in the used catalysts compared to the fresh catalyst: a band at 2330 cm^{-1} , attributed to the asymmetric stretching of adsorbed molecular CO_2 and another one at 1036 cm^{-1} assigned to the (C–O) symmetric vibrational mode of carbonates. These peaks demonstrate the C-deposition during the toluene oxidation. Therefore, carbonates are indeed formed after use. Fortunately, the stable catalytic performance of these catalysts can suggest that the formation of carbonates after use does not result in a deteriorated catalytic behavior.

In the iron oxide catalysts studied, the active sites, e.g., defectively bonded Fe cations, became more or less active and preponderant mainly depending on the morphological features of the different samples. Then, although all these catalysts yield a relevant catalytic activity for the total oxidation of toluene, the highest specific and intrinsic catalytic activity observed in the iron oxides tested in the present work corresponds to Fe-ST2 catalyst, which is characterized by the highest surface area (55 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), the highest mesopore volume (about 0.25 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) including 10–20 nm internal mesopores, a low mean crystallite size calculated from the Scherrer equation (about 15 nm), a relevant proportion of oxygen surface defects (about 80%), the presence of two crystalline phases—Spinel-type Fe_3O_4 (main) and hematite Fe_2O_3 (minority)—and the occurrence of a bimodal pore size distribution with a significant amount of open surface cavities. All these parameters seem to be relevant to obtain a catalyst with remarkable activity for toluene total oxidation.

5. Conclusions

Cavity-containing porous iron oxides have been synthesized by mild routes. These oxides show high and stable reactivity in the total oxidation of toluene. The preparation method has been decisive in achieving high reactivities, since both surface area and the type of cavity-containing nanoparticles are different. Whilst internal cavities are obtained under supercritical water conditions, open cavities are attained using subcritical preparation methods, especially under solvothermal conditions. The presence of these cavities has different positive effects on the catalyst performance depending on their nature. Whilst internal cavities only seem to increase the amount of oxygen vacancies, open cavities also increase the intrinsic activity of the active sites. Hence, the catalyst displaying the best performance, Fe-ST2, presents a morphology mainly consisting of holed quasi-bidimensional plates with internal cavities, which remain almost unchanged after cycling.

Interestingly, the nature of the crystalline phase also seems to modify the catalytic performance. Thus, for catalysts prepared using either subcritical or supercritical conditions, the catalysts with the highest activity are those which present some Fe_2O_3 apart from Fe_3O_4 (Few450 and Fe-ST2) whereas those with only Fe_3O_4 (Few200 and Fe-ST1) are less active. A higher surface percentage of defectively bonded Fe cations is always observed when the Fe_2O_3 minor crystalline phase appears. From the catalytic viewpoint, the stability of these samples is a very interesting aspect to highlight as no variation in the catalytic activity in the toluene oxidation has been observed after several cycles. The presence of water in the feed has been shown to be negative for the catalytic activity. However, the drop in the activity is not drastic and the stability observed after several cycles working with water is excellent. The two most active catalysts, Fe-HT and Fe-ST2, were characterized after use in the reaction, showing very subtle differences with respect to the fresh catalysts, which did not have any impact on the catalytic performance.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/8/1387/s1>, Figure S1: TGA and FTIR spectra of fresh and used Fe-ST1 catalyst.

Author Contributions: Conceptualization, B.S. and M.L.L.; Methodology, I.Á.-S. and A.D.; Validation, R.S.; Formal Analysis, D.A.-D., M.P.P., T.G.; Investigation, T.G., I.Á.-S., B.S.; Resources, D.A.-D., M.P.P., B.S., M.L.L., A.D. and I.Á.-S.; Writing-Original Draft Preparation, I.Á.-S.; Writing-Review and Editing, T.G., I.Á.-S., B.S. and M.L.L.; Supervision, B.S. and M.L.L.; Project Administration, B.S. and M.L.L.; Funding Acquisition, B.S. and M.L.L.

Funding: Authors from UV thank the University of Valencia (UV-INV-AE16-484416 project) and MINECO (MAT2017-84118-C2-1-R project) for funding. Authors from UCM thank Santander-UCM institution (PR41/17-20951 project) and MINECO (MAT2017-84118-C2-2-R project) for funding.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. García, T.; Solsona, B.; Taylor, S.H. The Catalytic Oxidation of Hydrocarbon Volatile Organic Compounds. In *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry*; Duprez, D.F., Cavani, F., Eds.; Imperial College Press: London, UK, 2014; Chapter 3; pp. 51–90. ISBN 978-1-84816-750-6.
2. Gelin, P.; Primet, M. Complete Oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review. *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, *39*, 1–37. [[CrossRef](#)]
3. Sun, H.; Yu, X.; Yang, X.; Ma, X.; Lin, M.; Shao, C.; Zhao, Y.; Wang, F.; Ge, M. Au/Rod-like MnO₂ catalyst via thermal decomposition of manganite precursor for the catalytic oxidation of toluene. *Catal. Today* **2018**. [[CrossRef](#)]
4. Li, W.B.; Wang, J.X.; Gong, H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catal. Today* **2009**, *148*, 81–87. [[CrossRef](#)]
5. Everaert, K.; Baeyens, J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *109*, 113–139. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Sun, M.; Lan, B.; Lin, T.; Cheng, G.; Ye, F.; Yu, L.; Cheng, X.; Zheng, X. Controlled synthesis of nanostructured manganese oxide: Crystalline evolution and catalytic activities. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 7010–7018. [[CrossRef](#)]
7. Brunet, J.; Genty, E.; Barroo, C.; Cazier, F.; Poupin, C.; Siffert, S.; Thomas, D.; De Weireld, G.; Visart de Bocarmé, T.; Cousin, R. The CoAlCeO Mixed Oxide: An Alternative to Palladium-Based Catalysts for Total Oxidation of Industrial VOCs. *Catalysts* **2018**, *8*, 64. [[CrossRef](#)]
8. Garcia, T.; Agouram, S.; Sánchez-Royo, J.F.; Murillo, R.; Mastral, A.M.; Aranda, A.; Vázquez, I.; Dejoz, A.; Solsona, B. Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *386*, 16–27. [[CrossRef](#)]
9. Duran, F.G.; Barbero, B.P.; Cadus, L.E.; Rojas, C.; Centeno, M.A.; Odriozola, J.A. Manganese and iron oxides as combustion catalysts of volatile organic compounds. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *92*, 194–201. [[CrossRef](#)]
10. Barbosa, A.L.; Herguido, J.; Santamaría, J. Methane combustion over unsupported iron oxide catalysts. *Catal. Today* **2001**, *64*, 43–50. [[CrossRef](#)]
11. Chen, J.; Chen, X.; Xu, W.; Xu, Z.; Chen, J.; Jia, H.; Chen, J. Hydrolysis driving redox reaction to synthesize Mn-Fe binary oxides as highly active catalysts for the removal of toluene. *Chem. Eng. J.* **2017**, *330*, 281–293. [[CrossRef](#)]
12. Xia, Y.; Dai, H.; Jiang, H.; Zhang, L.; Deng, J.; Liu, Y. Three-dimensionally ordered and wormhole-like mesoporous iron oxide catalysts highly active for the oxidation of acetone and methanol. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 84–91. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Zhang, Z.; Huang, J.; Xia, H.; Dai, Q.; Gu, Y.; Lao, Y.; Wang, X. Chlorinated volatile organic compound oxidation over SO₄²⁻/Fe₂O₃ catalysts. *J. Catal.* **2018**, *360*, 277–289. [[CrossRef](#)]
14. Francisco, G.E.; Nogueira, J.; Lopes, H.; Adilson, C.S.; Rochel, M.L.; Fabris, J.D.; Oliveira, L.C.A. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51*, 385–389. [[CrossRef](#)]
15. Son, Y.H.; Lee, J.K.; Soong, Y.; Martello, D.; Chyu, M. Structure–Property Correlation in Iron Oxide Nanoparticle–Clay Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2226–2232. [[CrossRef](#)]
16. Andersen, S.L.F.; Flores, R.G.; Madeira, V.S.; José, H.J.; Moreira, R.F.P.M. Synthesis and Characterization of Acicular Iron Oxide Particles Obtained from Acid Mine Drainage and Their Catalytic Properties in Toluene Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 767–774. [[CrossRef](#)]

17. Kim, I.H.; Park, E.J.; Park, C.H.; Han, S.W.; Seo, H.O.; Kim, Y.D. Activity of catalysts consisting of Fe₂O₃ nanoparticles decorating entire internal structure of mesoporous Al₂O₃ bead for toluene total oxidation. *Catal. Today* **2017**, *295*, 56–64. [[CrossRef](#)]
18. Solsona, B.; García, T.; Sanchis, R.; Soriano, M.D.; Moreno, M.; Rodríguez-Castellón, E.; Agouram, S.; Dejoz, A.; López Nieto, J.M. Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method. *Chem. Eng. J.* **2016**, *290*, 273–281. [[CrossRef](#)]
19. Sanchis, R.; Cecilia, J.A.; Soriano, M.D.; Vázquez, M.I.; Dejoz, A.; López Nieto, J.M.; Rodríguez-Castellón, E.; Solsona, B. Porous clays heterostructures as supports of iron oxide for environmental catalysis. *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 1159–1168. [[CrossRef](#)]
20. Cheng, K.Y.; Chang, C.Y.; Hsieh, Y.H.; Yao, K.S.; Cheng, T.C.; Cheng, C.Y. Catalytic destruction and removal of toluene by microwave/Fe₃O₄ system. *Adv. Mater. Res.* **2008**, *47–50*, 335–338. [[CrossRef](#)]
21. Sihaib, Z.; Puleo, F.; Garcia-Vargas, J.M.; Retaillieu, L.; Descorme, C.; Liotta, L.F.; Valverde, J.L.; Gil, S.; Giroir-Fendler, A. Manganese oxide-based catalysts for toluene oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *209*, 689–700. [[CrossRef](#)]
22. Ruiz-Heredia, Y.; Álvarez-Serrano, I.; López, M.L.; Pico, C.; Veiga, M.L. Characterization of nanoparticulated phases in the manganese oxo/hydroxide system obtained in supercritical water: Optimized conditions for selected compositions. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, *78*, 21–27. [[CrossRef](#)]
23. Alonso-Domínguez, D.; Álvarez-Serrano, I.; Pico, M.P.; López, M.L.; Urones-Garrote, E.; Pico, C.; Veiga, M.L. Nanoparticulated spinel-type iron oxides obtained in supercritical water and their electrochemical performance as anodes for Li ion batteries. *J. Alloys Compd.* **2013**, *695*, 3239–3242. [[CrossRef](#)]
24. Grosvenor, A.P.; Kobe, B.A.; Biesinger, M.C.; McIntyre, N.S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1564–1574. [[CrossRef](#)]
25. Lin, T.C.; Seshadri, G.; Kelber, J.A. A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *119*, 83–92. [[CrossRef](#)]
26. Fujii, T.; de Groot, F.M.F.; Sawatzky, G.A.; Voogt, F.C.; Hibma, T.; Okada, K. In Situ XPS Analysis of Various Iron Oxide Films Grown by NO₂-assisted Molecular-beam Epitaxy. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 3195–3202. [[CrossRef](#)]
27. Kendelewicz, T.; Liu, P.; Doyle, C.S.; Brown, G.E., Jr.; Nelson, E.J.; Chambers, S.A. Reaction of water with the (100) and (111) surfaces of Fe₃O₄. *Surf. Sci.* **2000**, *453*, 32–46. [[CrossRef](#)]
28. Ruby, C.; Humbert, B.; Fusy, J. Surface and Interface Properties of Epitaxial Iron Oxide Thin Films Deposited on MgO(001) Studied by XPS and Raman Spectroscopy. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *29*, 377–380. [[CrossRef](#)]
29. Lu, L.; Ai, Z.; Li, J.; Zheng, Z.; Li, Q.; Zhang, L. Synthesis and characterization of Fe–Fe₂O₃ core–shell nanowires and nanonecklaces. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 459–464. [[CrossRef](#)]
30. Galtayries, A.; Sporken, R.; Riga, J.; Blanchard, G.; Caudano, R. XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides: Powders and thin film characterization. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *88*, 951–956. [[CrossRef](#)]
31. Barr, T.L. An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1801–1810. [[CrossRef](#)]



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Supporting Information

Eco-friendly cavity-containing iron oxides prepared by mild routes as very efficient catalysts for the total oxidation of VOCs

Rut Sanchis ¹, Daniel Alonso-Domínguez ², Ana Dejoz ¹, María Pilar Pico ³, Inmaculada Álvarez-Serrano ², Tomás García ⁴, María Luisa López ^{2,*}, Benjamín Solsona ^{1,*}

¹ Departament d'Enginyeria Química, ETSE, Universitat de València, Av. Universitat, 46100, Burjassot, Valencia, Spain.

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid.

³ Sepiolsa, Avda. del Acero, 14-16, Pol. UP-1 (Miralcampo), 19200-Azuqueca de Henares, Guadalajara, Spain.

⁴ Instituto de Carboquímica (CSIC), C/Miguel Luesma 4, 50018 Zaragoza, Spain.

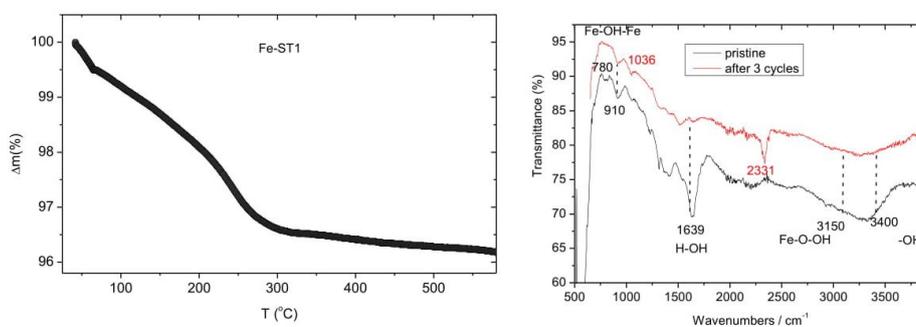


Figure S1. TGA and FTIR spectra of fresh and used Fe-ST1 catalyst.

4.4. Catalizadores de óxido de hierro soportados sobre heteroestructuras porosas derivadas de arcillas (Fe/PCH).

Como se ha observado en los apartados previos, los óxidos de hierro máxicos presentan buenos resultados para la oxidación total de COV si son preparados convenientemente.

Con el objetivo de mejorar propiedades físicas del catalizador y disminuir el tamaño de los cristales de óxido de hierro, se ha considerado soportar el óxido de hierro en materiales de alta área superficial. Así, se han empleado como soporte heteroestructuras de arcillas silícicas porosas de alta área (PCH-Si). También, con ánimo comparativo, se han preparado catalizadores de óxido de hierro sobre sílice amorfa convencional.

En el presente subapartado se presentan los resultados en la oxidación total de tolueno para catalizadores con diferentes concentraciones de óxido de hierro en arcilla PCH-Si.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Porous clays heterostructures as supports of iron oxide for environmental catalysis



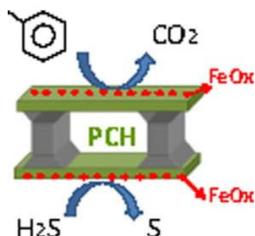
R. Sanchis^a, J.A. Cecilia^b, M.D. Soriano^{b,c}, M.I. Vázquez^a, A. Dejoz^a, J.M. López Nieto^{c,*}, E. Rodríguez Castellón^b, B. Solsona^{a,*}

^a Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València, C/ Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

^c Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

H₂S to S
Toluene
Total and selective oxidation
Iron oxide
VOC
Porous Clays Heterostructures (PCH)

ABSTRACT

Porous Clays Heterostructures (PCH) from natural pillared clays (bentonite with a high proportion of montmorillonite) have been used as supports of iron oxide for two reactions of environmental interest: i) the elimination of toluene (a representative compound of one of the most toxic subsets of volatile organic compounds, aromatics) by total oxidation and ii) the selective oxidation of H₂S to elemental sulfur. For both reactions these catalysts have resulted to be remarkably more efficient than similar catalysts prepared using conventional silica as a support. Thus, in the total oxidation of toluene it has been observed that the catalytic activity obtained using siliceous PCH is two orders of magnitude higher than that with conventional silica. The catalytic activity has shown to be dependant of the capacity of the support for dispersing iron oxide in a way that the higher the dispersion of iron oxide on the surface of the support, the higher is the activity. In the case of the selective oxidation of H₂S to S both higher catalytic activity and higher selectivity to S have been observed using siliceous porous clays heterostructures than using conventional silica. Highly dispersed FeOx species have been shown as highly selective towards elemental sulfur whereas more aggregated FeOx species favour the formation of sulphur oxides decreasing the selectivity to S. Analyses of the surface by XPS have shown the predominance of sulfate species in the catalysts presenting low selectivity to elemental sulfur.

1. Introduction

Nowadays there are several technologies in use for the elimination of volatile organic compounds (VOCs). These technologies can be

divided into two main groups: i) those that remove VOCs without destroying them and ii) those which eliminate them by destroying them. In the first group, we can highlight adsorption and absorption. Both processes are relatively easy and the energy consumption associated to

* Corresponding authors.

E-mail addresses: jmlopez@itq.upv.es (J.M. López Nieto), benjamin.solsona@uv.es (B. Solsona).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.060>

Received 25 July 2017; Received in revised form 7 November 2017; Accepted 11 November 2017

Available online 12 November 2017

1385-8947/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

these techniques is usually low. However, they do not remove VOCs to very low levels and its potential is limited by the capacity of the adsorption/absorption media.

In the second group thermal and catalytic oxidation are also well established treatment technologies. Thermal combustion is a simple method of control that usually needs temperatures over 900 °C, requiring important energy input and generating in many cases undesirable by-products. These drawbacks can be sorted out through heterogeneous catalytic oxidation, which offers many potential advantages, decreasing the operational temperature as well as the amount of by-products formed [1].

The term VOCs includes many compounds with distinct chemical functionality. Aromatic compounds represent one of the subset with highest toxicity [1,2]. Most of catalysts used for VOCs abatement through total oxidation present noble metals (NM) in its composition, especially Pd and/or Pt [3,4]. Other oxides of non-NM, such as those of cobalt [5,6,7], manganese [5,8,9] and iron are promising alternatives since they present high reactivity and low price [10]. Unfortunately, the reactivity of these oxides is lower than that of the most efficient NM-based catalysts. The case of iron oxide is especially notorious since it is among these non-NM oxides the cheapest, the most abundant and environmentally friendly. Another advantage of iron oxide is the high temperature at which sintering takes place, then preventing or mitigating deactivation. In any case, the calcination and the reaction temperatures must be controlled to avoid stability problems [11].

Sazonov et al. [12] reported that the reaction rate for methane oxidation only depend on the amount of iron, suggesting that the role of the crystallite size and the dispersion degree of iron oxide is limited. In contrast, Zhang et al. [13] observed in toluene oxidation on Fe/SBA-15 catalysts that dispersed iron oxide species were more reducible than aggregated species, and this better dispersion led to higher activity. Recently, it has been reported that unsupported iron oxide synthesized by nanocasting presenting high surface area ($> 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) shows remarkable activity for toluene oxidation [13]. A connection between reducibility of the Fe-sites and the reaction was not observed.

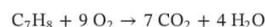
Using iron oxide supported on silica it was observed that the activity increases with the iron loading but the reaction rate per iron site decreased, suggesting that dispersion is a determining factor to achieve high conversions. Another positive aspect of iron oxide catalysts is its high selectivity towards CO_2 as it was almost exclusively formed if the iron loading exceeded 1 wt% [14]. Moreover, it has also been described that iron oxide can be an efficient promoter, for example of manganese oxide [15].

Several metals and metals oxides have been also studied as active phase for the partial oxidation of H_2S to sulfur, in which SO_2 is formed as a by-product, by the H_2S combustion reaction [16]. In this way, iron oxides based catalysts seem to be also very interesting catalysts since they can show high selectivity to partial oxidation reaction. [17–20]. In most of these cases, supported iron oxide have been studied and the support can have an important promoter effect since they can modify the characteristics of iron oxide particles and the catalytic performance.

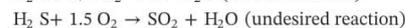
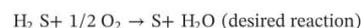
Clay minerals present lamellar structures with high versatility which can be used as absorbents, ion exchangers or catalysts. The physicochemical characteristics of these clay minerals may be improved by the insertion of polyoxocations leading to pillared interlayered clays (PILC) [21] or by the insertion of a bulky cation and the subsequent formation of pillars between adjacent layers, obtaining a porous clay heterostructure (PCH) [22]. The synthesis of PCH generates structures with tunable porosity, higher surface area and higher thermal and mechanical stability than PILC [22]. This fact leads to structures potentially optimal to be used as catalytic support [23].

Summarizing, in the present work we have studied the catalytic performance of a set of iron oxide catalysts supported on porous clays heterostructures in two important reactions from an environmental viewpoint:

- i) The total oxidation of a representative volatile organic compound as toluene



- ii) the removal of H_2S by oxidation to elemental sulfur.



For comparison, iron oxide on commercial silica was also tested. Overall, we want to determine the importance of the characteristics of the support (surface area and composition) on the dispersion of iron oxide and especially on the catalytic performance. In addition, the influence of the iron loading has also been discussed. Three different iron loadings have been used in two different supports: conventional amorphous silica and high surface area pillared silica. The catalysts have been characterized by several techniques and the catalytic results have been interpreted on the basis of the characterization data.

2. Experimental

2.1. Preparation of the pillared clay support

The porous clay heterostructure (PCH) supports have been prepared from bentonite, with high amount of montmorillonite. The mineral has been drawn from “Sierra de Níjar” in Spain. This material was provided by Minas de Gador S.A. Before the preparation of PCH, the montmorillonite was isolated through sedimentation and then treated with a NaCl aqueous solution for 24 h to get homoionic montmorillonate (Na-hm).

Na-hm (5 g) was treated with a saturated solution of hexadecyl trimethyl ammonium bromide (27 g) (HDTMBR, from Sigma-Aldrich) in *n*-propanol (200 ml) (from VWR). This way ionic exchange between HDTM^+ and Na^+ as well as an expansion of the spacing of the inter-layer took place. After 72 h, the mixture was filtered up to neutral pH was obtained in order to eliminate the excess of HDTM^+ . Then, the solid was collected and re-dispersed (in 500 ml of water for 24 h). Next, a solution of 1-hexadecylamine (1.8 g) in *n*-propanol (50 ml) was added to the former solution and was stirred for 24 h. Si-pillars were dispersed in a solution of *n*-propanol with a ratio Si/*n*-propanol of 1 and stirred for 3 days. In this case, tetraethyl orthosilicate (Aldrich) was used as the silicon source. The gel obtained was filtered and washed using ethanol and water. The solid was then dried in air at 60 °C for 12 h. Finally the solid was calcined at 550 °C (rate of $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ –6 h) in order to remove the surfactant. The final PCH material presents a surface area of $644 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

For comparison, a conventional amorphous silica (Silica Aerosil, $\text{S}_{\text{BET}} = 181 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) has been also used as support.

2.2. Preparation of supported iron oxide catalysts

Fe supported catalysts were prepared by the wet impregnation method using porous clays heterostructures with columns of silica (PCH) or conventional amorphous silica (SiO_2) as supports. Solutions of iron (II) nitrate were dissolved in water and added to the support. After stirring at 80 °C the evaporation of water led to the formation of a wet paste. This paste was dried overnight at 120 °C and then calcined in air at 500 °C for 4 h. Supported catalysts, on both high surface area porous clays heterostructures with columns of silica (PCH) or conventional amorphous silica, have been prepared with 4.4, 8.5 and 15.6 wt% of Fe. The catalysts have been named as xFe/PCH and xFe/Si, respectively, in which x is the Fe-content in wt% of iron. The characteristics of the supports and catalysts are described in Table 1.

For a comparative purpose, a commercial unsupported Fe_2O_3

supplied from Panreac and calcined at 500 °C for 4 h was tested in toluene oxidation. This catalyst presents a surface area of 3.3 m² g⁻¹.

2.3. Characterization techniques

The surface areas of the catalysts have been determined using multi-point N₂ adsorption at -196 °C. The BET method was applied to obtain the surface area data. X-ray diffraction (powder XRD) was employed to know the nature of the crystalline phases present in the samples. An Enraf Nonius FR590 sealed tube diffractometer, with a monochromatic CuK_{α1} source operated at 40 kV and 30 mA was used. Silicon was used as the standard for calibration.

Temperature programmed reduction (TPR) was conducted using a Micromeritics Autochem 2910 apparatus equipped with a Thermal Conductivity Detector. The reducing gas employed was hydrogen (10 mol.% H₂ in Ar) and the total flow rate was fixed in 50 ml min⁻¹ (GHSV ca. 8000 h⁻¹). The range of temperatures explored was from 20 °C to 900 °C using a heating rate of 10 °C min⁻¹.

Structural and morphological characterization of the catalysts was carried out by Transmission Electron Microscopy (TEM), high resolution TEM (HRTEM) and selected Area electron diffraction (SAED) by using a FEI Field Emission Gun (FEG) TECNAI G2 F20 S-TWIN microscope operated at 200 kV. Energy Dispersive x-rays Spectroscopy (EDS) in TEM nanoprobe mode was used to check the purity of the synthesized iron oxide particles. The iron oxide powder catalysts were sonicated in pure ethanol for several minutes. Finally, a drop of this suspension was left over a holey-carbon film supported on a Cu grid, and then it was dried.

XPS data were collected using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer with non-monochromatic Mg-K_α radiation (300 W, 15 kV, 1253.6 eV) for the analysis of the core level signals of the elements and with a multichannel detector. Spectra of the catalysts were obtained with constant pass energy values at 29.35 eV, using a 720 μm diameter analysis area. The spectrometer energy scale was calibrated using Au 4f_{7/2}, Ag 3d_{5/2} and Cu 2p_{3/2} with photoelectron lines at 84.0, 368.3 and 932.7 eV, respectively. For acquisition and data analysis, the PHI ACCESS ESCA-V6.F software package was employed. The spectra registered were fitted adjusting to Gauss-Lorentz curves, to get an accurate determination of the binding energy.

Diffuse reflectance UV-Vis spectra were collected on a UV-2600 Shimadzu equipped with a "Praying Mantis" attachment from Harrick. The sample cell was equipped with a heater unit, a thermocouple, and a gas flow system for in situ measurements. The samples were dehydrated in situ in dry air at 150 °C for 30 min.

2.4. Catalyst activity determination

Catalytic activity in toluene oxidation was measured using a fixed bed laboratory micro-reactor. The feed used consisted of 1000 vppm of toluene in synthetic air (20% O₂ in He) with a space velocity, GHSV, of 30000 h⁻¹. Reactants and reaction products were analysed online by gas chromatography using TCD and FID detectors. Two chromatographic columns were used: i) Porapak Q (for hydrocarbons and CO₂) and ii) Molecular Sieve 5A (to split O₂, N₂ and CO). The reaction temperature was measured using a thermocouple placed in the catalyst bed. The catalytic experiments were carried out in the 100–325 °C range. Conversion data were calculated comparing the inlet and outlet concentrations of toluene. On the other hand, the evolution of the area of CO₂ was increased as the toluene area was decreasing, providing a comparative conversion data. The carbon balance presents in all cases an accuracy of ± 4%. Before each analysis, we ensured a steady state activity (30 min). Then, two analyses were conducted at each temperature and their results averaged. Negligible conversion was obtained in the absence of catalyst at temperatures of 500 °C and below.

Catalytic experiments for the partial oxidation of hydrogen sulfide were carried out in a fixed-bed quartz tubular flow reactor at atmospheric pressure. We want to note that the reactivity observed for Fe/PCH catalysts is remarkably higher than that obtained with Fe/Si catalysts. As the selectivity to S and SO₂ are strongly dependent on the H₂S conversion, for a proper comparison of the selectivity it is necessary to work at similar H₂S conversions. For this reason we used double amount of Fe/Si catalysts (0.2 g) than that of Fe/PCH catalysts (0.1 g), this way achieving similar conversions and then making possible a suitable comparison of the selectivity. In both cases, the catalysts were mixed with silicon carbide as inert (1:5 wt catalyst/SiC) for having an adequate bed height. A feed mixture composed of H₂S/Air/He (1.2/5.0/93.8M ratio) and a total flow of 130 ml min⁻¹. Analysis of reactants and products was carried out on-line by gas chromatography using two different chromatographic columns: i) Porapak T, and ii) Molecular Sieve 5 Å [20]. An additional experiment was undertaken using only silicon carbide in order to confirm that the catalytic performance is only due to the presence of the iron catalysts. Blank experiment with SiC at the reaction conditions used in this study (ca. temperature of 180 °C) shows a H₂S conversion of 0.5%. Accordingly, no influence of SiC on catalytic performance can be proposed.

3. Results

3.1. Characterization of catalysts

Table 1 shows the physicochemical characteristics of supported iron

Table 1
Physico-chemical and catalytic characteristics of iron containing catalysts.

Catalyst	Fe (wt.%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Catalytic activity toluene ^a			TPR results ^c	
			T ₅₀ (°C) ^b	per kg of catalyst ^c	per kg of iron ^d	H ₂ -uptake (mmol g ⁻¹)	T _{MP} (°C)
4.4-Fe/PCH	4.4	474	195	2.05	45.9	0.80	331
8.5-Fe/PCH	8.5	434	180	5.39	63.1	1.18	331
15.6-Fe/PCH	15.6	394	170	8.42	54.0	1.84	335
4.4-Fe/Si	4.4	169	250	< 0.1 (1.01)	< 1 (22.9)	0.71	315
8.5-Fe/Si	8.5	171	240	< 0.1 (3.7)	< 1 (43.4)	1.95	318
15.6-Fe/Si	15.6	150	225	< 0.1 (9.1)	< 1 (58.3)	2.51	311
Fe	70 ^f	3.3	310	< 0.1 (< 0.1)	-	-	-

^a Determined at 160 °C or, in parenthesis, at 210 °C (additional experiments were conducted at these temperatures).

^b Reaction temperature for toluene conversion of 50%.

^c Expressed as g_{toluene} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹.

^d Expressed as g_{toluene} kg_{Fe}⁻¹ h⁻¹.

^e TPR-H₂ experiments undertaken until 800 °C.

^f Pure iron oxide Fe₂O₃.

oxide based catalysts. The surface area of supported catalysts depends on the support used and on the iron content. Then, the catalysts supported on PCH present a surface area in the 394–474 m² g⁻¹ range; whereas those supported conventional silica present a lower surface area (in the 150–171 m² g⁻¹ range). As expected, the surface area of the catalysts decreased with the iron loading of the catalyst.

Fig. 1 shows the XRD patterns of supported iron oxide catalysts. In the catalysts supported on PCH, it can be seen a rather amorphous pattern with the presence of low intensity peaks at $2\theta = 20, 27.8$ and 35.3° which are associated to the support (Fig. 1). A different behaviour is observed for SiO₂-supported samples. In fact, samples with Fe-loading higher than 8 wt% shows XRD patterns with characteristics peaks of hematite Fe₂O₃ (JCPDS: 33-0664). Thus, no iron oxide crystallites can be proposed for catalysts supported on PCH; however, the presence of highly dispersed and/or amorphous phases cannot be ruled out.

As no iron oxides crystallites have been detected by XRD in several catalysts, Diffuse Reflectance UV-Vis spectra have been recorded on these catalysts in order to know more about the characteristics of the iron species. Fig. 2 shows the DR-UV-Vis spectra of catalysts supported on PCH (Fig. 2a) and SiO₂ (Fig. 2b). It is well known that tetrahedral Fe³⁺ species can be observed at ca. 215 and 241 nm which can be attributed to two charge-transfer (CT) bands (associated to $t_1 \rightarrow t_1$ and $t_1 \rightarrow e$ transitions). In addition, octahedral Fe³⁺ species can be observed at ca. 278 nm, whereas octahedral Fe³⁺ species in small clusters give rise to broad bands between 300 and 400 nm. Finally, large Fe₂O₃ particle with low interaction with the support show a wide band at above 475 nm [24–26]. When the DR-UV-vis spectra of Fe/PCH and Fe/Si series are compared important differences can be appreciated as remarkably broader spectra are observed in the catalysts based on conventional silica, and this means that the degree of aggregation of iron oxide is remarkably higher. In the case of the Fe/PCH series (Fig. 2a) similar spectra have been observed for all the iron loadings. Fe/Si series (Fig. 2b) shows a wide band with some shoulders corresponding to iron oxide species with different degree of interaction with the support although the shape of the spectra varies depending on the Fe-loading. Thus, the catalyst with the lowest Fe-loading presents the lowest intensity for the iron oxide nanoparticles band. Accordingly, isolated FeOx and small clusters are the predominant species in the Fe/PCH series, whereas the presence of low aggregated FeOx and especially nanoparticles of iron oxide are notorious in the Fe/Si series.

In order to identify possible differences in the spectral characteristics of these catalysts between ambient and reaction conditions, in-situ UV-Vis. experiments were recorded. In-situ conditions employed consisted of a flow of 50 ml/min with a gas composition of 1000 vppm of toluene in synthetic air (20% O₂ in He). The spectra were recorded from room temperature to 200 °C using two representative catalysts (8.5Fe/PCH and 8.5FeSi catalysts) (Fig. S-1, Supplementary Information). According to these results, no important differences regarding the intensity or preponderance of bands were observed at the different temperatures employed.

Fig. 3 presents the TPR experiments for supported iron oxide catalysts. It can be observed important differences between those supported over PCH (Fig. 3a) and those supported on conventional silica (Fig. 3a). TPR profile of pure Fe₂O₃ is characterized by the presence of two peaks at around 400 and 600 °C, which are related to the reduction of Fe₂O₃ to Fe₃O₄ followed by the reduction of Fe₃O₄ to Fe [27]. However, in some cases it is observed three reduction peaks at ca. 325, 400 and 625 °C which can be related to the following reduction steps: i) Fe₂O₃ to Fe₃O₄; ii) Fe₃O₄ to FeO; and iii) FeO to Fe [28]. The difference between both TPR profiles can be due to the different stabilization of FeOx, as a consequence of the lower/higher interaction of Fe species with the metal oxide support [28,29].

In our case, the TPR profiles of PCH-supported iron oxide show a reduction peak at ca. 330 °C (in sample 4.4Fe/PCH) (Fig. 3a). A similar single peak has been also reported in iron oxide supported on MCM-41 [23], in which most of iron could be strongly interacting (or

incorporated) with the mesoporous MCM-41. In addition to the peak at 330 °C, two new peaks at 500 and 630 °C are also observed for PCH-supported iron oxide samples with higher Fe-loading, suggesting the presence of highly dispersed Fe₂O₃ crystals with lower crystal size than those formed in Fe/Si- series.

On the other hand, the silica-supported Fe₂O₃ catalysts are characterized by the presence of three peaks at ca. 300, ca. 400 and ca. 630 °C (Fig. 3b). Similar profiles have been observed for iron oxide supported on SBA-15 [20]. The intensity of the first reduction peak (related to highly dispersed Fe species) decreases when increasing the Fe-loading. However, the intensities of peaks at ca. 400 and ca. 630 °C (related to Fe₂O₃ crystallites) increase when increasing the Fe-loading. We must inform that the peaks at ca. 400 and ca. 630 °C shift to higher temperatures when the Fe-loading increases as a consequence of the higher crystal size of iron oxide.

In order to determine the near surface composition of the catalysts, XPS analyses were carried out (Fig. 4 and Table 2). Fig. 4 shows that all Fe 2p core level spectra display a similar pattern with binding energy values between 710.2 and 711.3 eV, which is attributed to the presence of Fe³⁺ species in the form of Fe₂O₃ or FeOOH [30]. It is noteworthy that the PCH-supported catalysts exhibit higher amount of Fe species on the catalyst surface in comparison to those supported on silica, suggesting a higher dispersion of the Fe species. These results are in agreement with the higher dispersion and smaller particle size proposed from DR-UV-Vis., TPR and XRD data.

With regard to the O 1s core level spectra, all samples exhibit an asymmetric signal which can be decomposed into two contribution (Table S1): i) a main contribution, located about 532.9 eV, assigned to the oxygen species in the form of oxide coming from montmorillonite and silica pillars [31]; and ii) a second contribution, with lower intensity, which increases with the iron content, attributed to oxygen species bonded to iron [30].

The Si 2p core level spectra of catalysts supported on silica (Fe/Si series) and PCH (Fe/PCH series) show a single contribution located at ca. 103.5 eV, which is attributed to the presence of siliceous Si⁴⁺ species. On the other hand, the Al 2p core level spectra of the Fe/PCH series show a contribution at ca. 74.0 eV, which is related to the

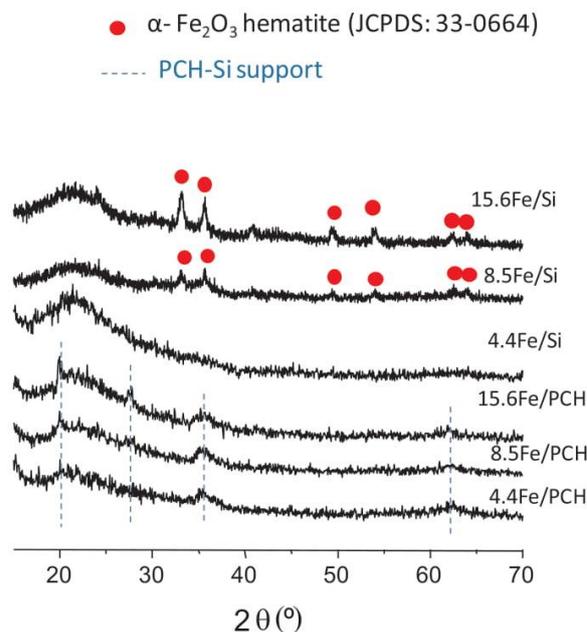


Fig. 1. XRD patterns of xFe/PCH and xFe/Si catalysts.

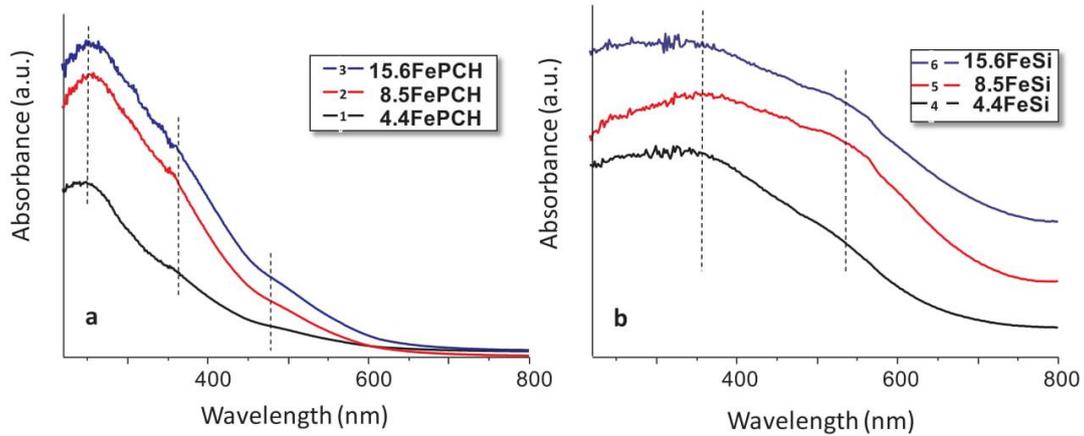


Fig. 2. Diffuse reflectance UV-vis spectra of xFe/PCH (a) and xFe/Si (b) catalysts.

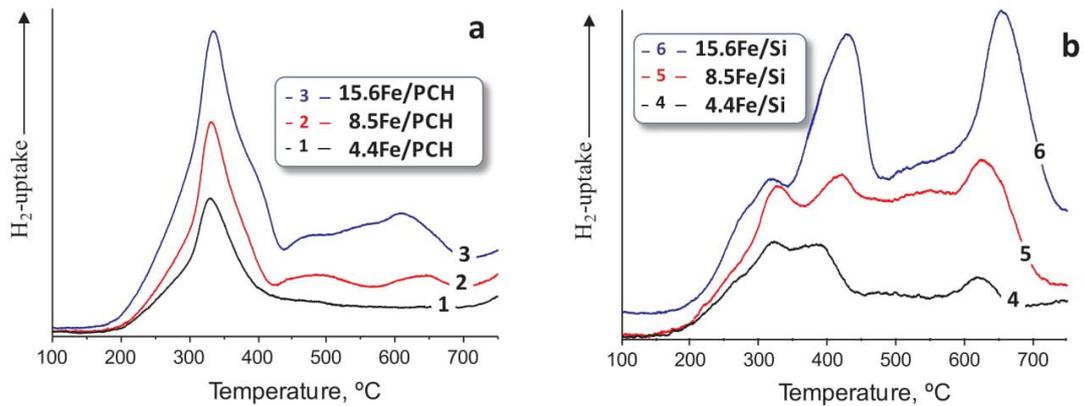


Fig. 3. TPR-H₂ profiles of xFe/PCH (a) and xFe/Si (b) catalysts.

existence of aluminosilicate species coming from montmorillonite sheets [31]. Finally, it is noticeable the absence of contributions in the Na 1s, Ca 2p or Mg 2p, which indicates a total substitution of the cations used to counterbalance the sheets (Na⁺, Mg²⁺ or Ca²⁺) by HDTM⁺.

Fig. 5 shows TEM images for representative supported iron oxide catalysts. The 8.5FeSi catalyst (Fig. 5, pictures a and b) consists of agglomerations of many silica nanoparticles particles, with size ranging from 10 to 25 nm and, over these particles, iron oxide dispersed or aggregated. Hematite Fe₂O₃ nanoparticles (NPs), mainly in the 5–10 nm

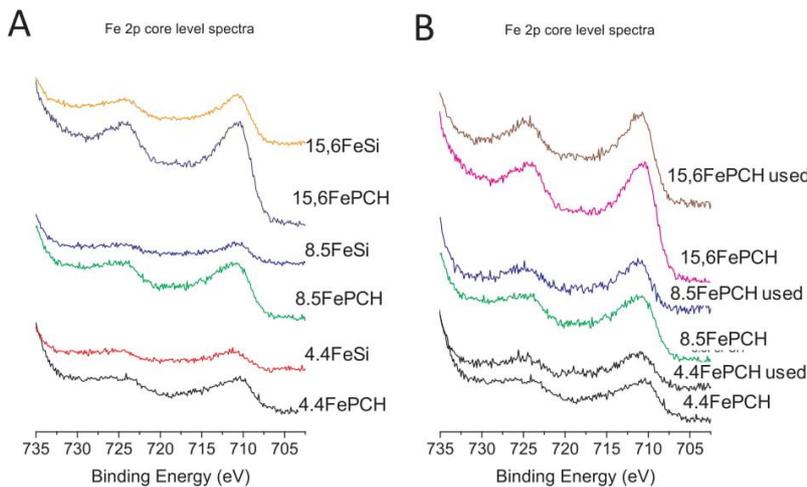


Fig. 4. Fe 2p core level spectra of A) iron oxide supported on a conventional amorphous silica and on the porous clay heterostructure (PCH) and B) iron oxides supported on PCH before and after use in H₂S oxidation (reaction conditions in text).

Table 2
Chemical composition (at.%) of the near surface determined by XPS of Fe/PCH and Fe/Si catalysts (fresh and used in H₂S oxidation).

Sample	C	O	Al	Si	Fe	Fe/(Si + Al),%
4.4-Fe/PCH	9.72	60.76	1.85	27.40	0.27	0.92
4.4-Fe/PCH used	4.54	66.01	2.01	26.84	0.18	0.62
8.5-Fe/PCH	10.24	60.26	1.79	27.23	0.48	1.65
8.5-Fe/PCH used	4.08	65.20	2.16	27.01	0.36	1.23
15.6-Fe/PCH	9.44	61.97	1.89	25.46	1.24	4.53
15.6-Fe/PCH used	4.84	63.66	2.30	26.36	0.70	2.44
4.4-Fe/Si	3.89	62.98	–	32.96	0.18	0.55
4.4-Fe/Si used	3.39	65.28	–	30.90	0.15	0.48
8.5-Fe/Si	3.92	63.42	–	32.45	0.21	0.65
8.5-Fe/Si used	1.81	66.61	–	30.49	0.24	0.78
15.6-Fe/Si	6.01	61.63	–	31.76	0.60	1.89
15.6-Fe/Si used	3.42	64.06	–	29.89	0.74	2.42

range, without a well-defined shape, are located on silica particles. A few larger Fe₂O₃ particles of until 35 nm have also been observed. We must mention that according to the XRD analysis the hematite domains present a mean size of 12 nm.

In the 8.5FePCH sample the porous characteristics of the PCH support is clearly seen and, over this structure, dispersed iron oxide is detected (Fig. 5c). Moreover, small hematite crystallites, not bigger than 3 nm, can be also observed (Fig. 5d). The observation of these small crystallites is in agreement with the lack of large hematite iron oxide domains demonstrated by the absence of the corresponding reflection by XRD and also agrees with the absence (or low intensity) of the band assigned to bulk Fe₂O₃ particles in the DR-UV-Vis. spectra.

Selected Area Electron Diffraction confirms the presence of Hematite Fe₂O₃ (JCPDS: 85–599) with space group R-3c in all the

catalysts studied.

3.2. Total oxidation of aromatics

Iron oxide based catalysts were tested for the oxidation of 1000 ppmv of toluene. In all cases the only reaction product observed was CO₂. Pure silica and the siliceous PCH were also tested, but none of them presented important conversion (< 3%, which means an outlet toluene concentration higher than 970 ppm) at the highest temperature studied (300 °C).

Fig. 6 shows the variation of the toluene conversion with the reaction temperatures for iron oxide catalysts supported on PCH (Fig. 6a) and on conventional silica (Fig. 6b). It can be clearly observed that the catalysts supported on siliceous PCH present remarkably higher catalytic activity than those supported on silica. Catalysts based on PCH show a similar profile than those on conventional silica but shifted ca. 75 °C to lower temperatures. Thus, 50% conversion (500 ppmv of toluene remaining) is obtained using PCH as support at ca. 175 °C whereas the same level of conversion is obtained at ca. 240 °C using conventional silica. In the case of the most active catalyst, 15.6Fe/PCH, the conversion at a temperature as low as 188 °C is 90%, and this means an outlet toluene concentration of only 100 ppmv.

The catalytic activity cannot be properly compared between the catalysts supported on silica and on PCH as the activity in PCH based catalysts is at least two orders of magnitude higher than those based on silica. For both supports it has been observed that the catalytic activity per gram of catalyst increases with the iron loading. This fact together with the inactivity shown by pure supports indicates that active sites are only those of iron. If the catalytic activity is normalized per iron content, similar values can be seen in the Fe/PCH series. In the case of the Fe/Si series the catalyst with 4.4 wt% Fe presents the lowest specific

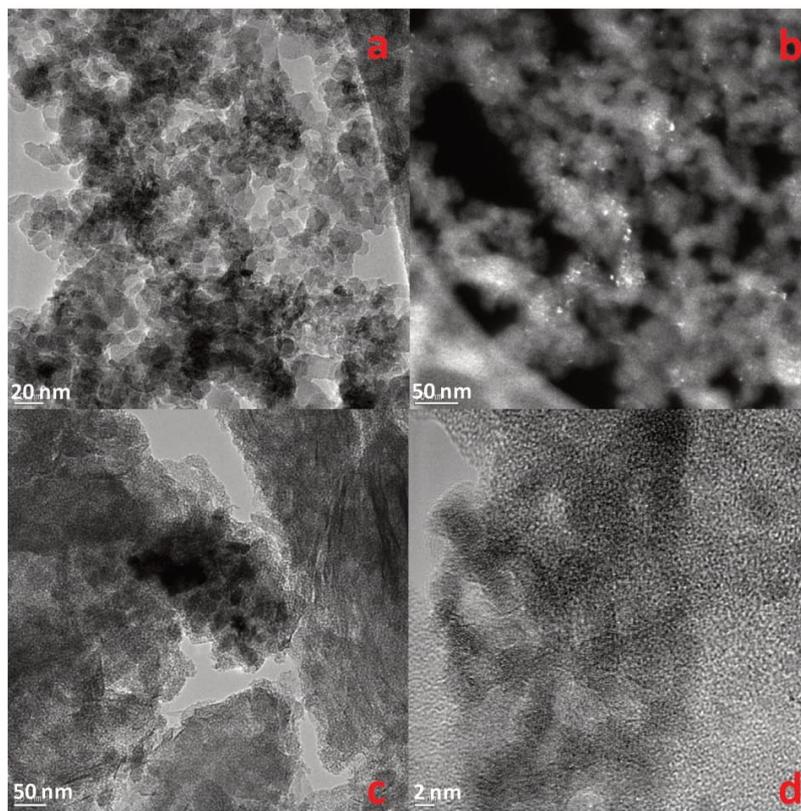


Fig. 5. TEM study of 8.5FeSi catalyst (a TEM image, b bright field scan) and 8.5FePCH (c TEM image, d High Resolution TEM image).

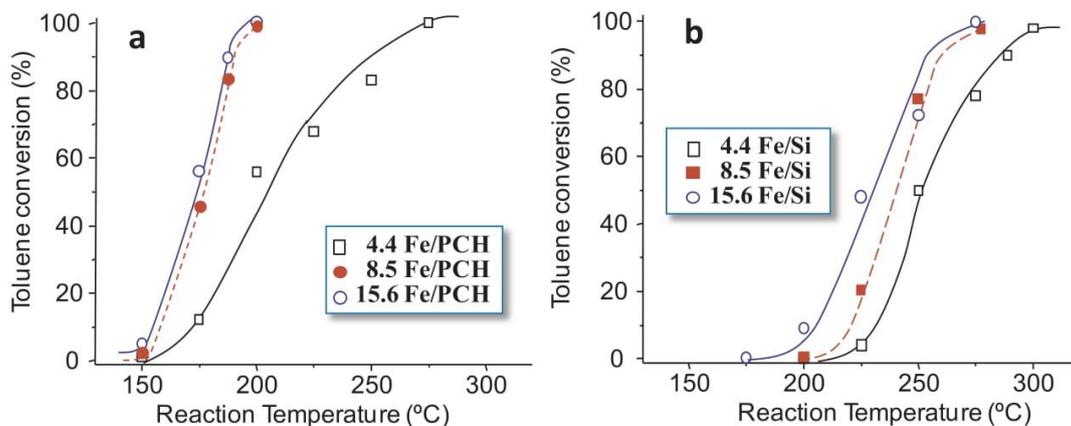


Fig. 6. Variation of toluene conversion with reaction temperature achieved during the combustion of toluene over $x\text{Fe}/\text{PCH}$ (a) or $x\text{Fe}/\text{Si}$ (b) catalysts. Reaction conditions in text.

activity and at 8.5–15.6 wt% Fe similar values are obtained.

For a comparative purpose, a commercial pure iron oxide (see experimental) was tested in toluene oxidation, showing a poor performance, worse than any of the supported catalysts. Thus, toluene conversion of 50% was achieved at 310 °C (Table 1).

3.3. Selective oxidation of H_2S

Iron oxide based catalysts were tested for the selective oxidation of H_2S . The only reaction products observed were sulfur (S) and sulfur dioxide (SO_2). Fig. 7 presents the variation of H_2S conversion (Fig. 7a) and the selectivity to sulfur (Fig. 7b) with time on stream achieved during the partial oxidation of H_2S at 200 °C on catalysts of Fe/PCH-series. The H_2S conversion increases when increasing the Fe-content. In addition, the catalysts also present significant catalyst decay during the first 350 min, but then the catalytic activity is stabilized. On the other hand, the selectivity to sulfur seems to be stabilized during all the experiment, since no apparent changes in selectivity are observed with the time on line for the three catalysts studied. However, the selectivity to sulfur depends on the iron loading and a slight decrease is observed when the amount of Fe increases.

Fig. 8 presents the variation of H_2S conversion (Fig. 8a) and the selectivity to sulfur (Fig. 8b) with time of stream achieved during the partial oxidation of H_2S over catalysts of Fe/Si-series. The H_2S conversion increases when increasing the Fe-loading. However, in all

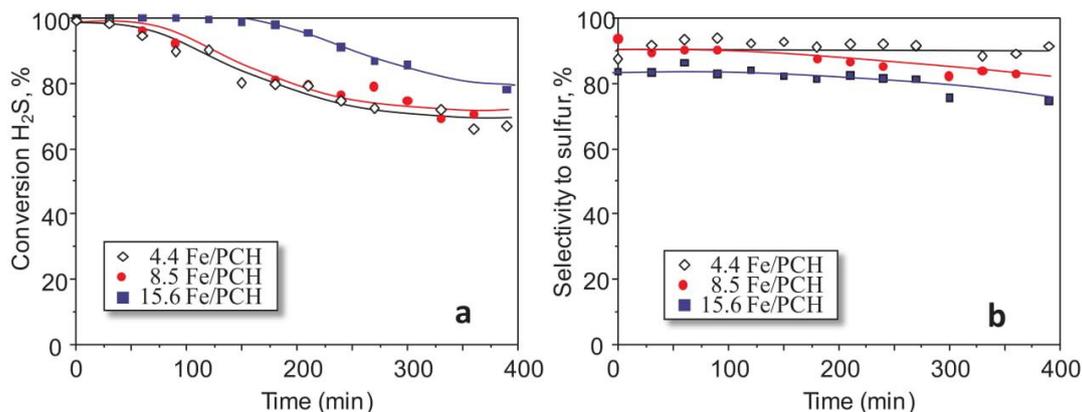


Fig. 7. Variation of H_2S conversion (a) and selectivity to sulfur (b) with time on stream achieved during the partial oxidation of H_2S over $x\text{Fe}/\text{PCH}$ catalysts. Reaction conditions in text, ($W/F = 32.6 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$).

cases it is also observed an initial catalyst decay, followed by stabilization after ca. 350 min. In this way, the selectivity to sulfur decreases when Fe-loading increases. In addition, the selectivity to sulfur decreases also with time on stream. Thus, changes in the catalyst must be taking place during the reaction as the catalysts show lower activity and selectivity at the end of the experiment.

When comparing the catalytic performance of Fe/PCH and Fe/Si catalysts, it can be concluded that Fe/PCH catalysts are more active and more selective to the formation of sulfur (partial oxidation) than the corresponding Fe/Si catalysts. In this way, Fe/Si catalysts favour a higher formation of undesirable SO_2 (by combustion of H_2S and S).

3.4. Relationship between catalytic and characterization results

In the present article, iron oxide has been impregnated on two different siliceous supports. In FeOx catalysts supported on siliceous porous clay heterostructure the iron oxide species have been efficiently dispersed on the surface as no iron containing phases have been detected by XRD and highly dispersed FeOx species can be inferred from DR-UV-Vis. spectra. The absence of diffractions of Fe_2O_3 indicates that Fe_2O_3 crystallites, if present, have low size. This fact is in agreement with the XPS data where the higher proportion of iron species located on the surface of the catalysts supported on PCH suggests the presence of small particles well dispersed on the surface of the catalyst (see Table 2). Accordingly, TEM results suggest the presence of a few tiny

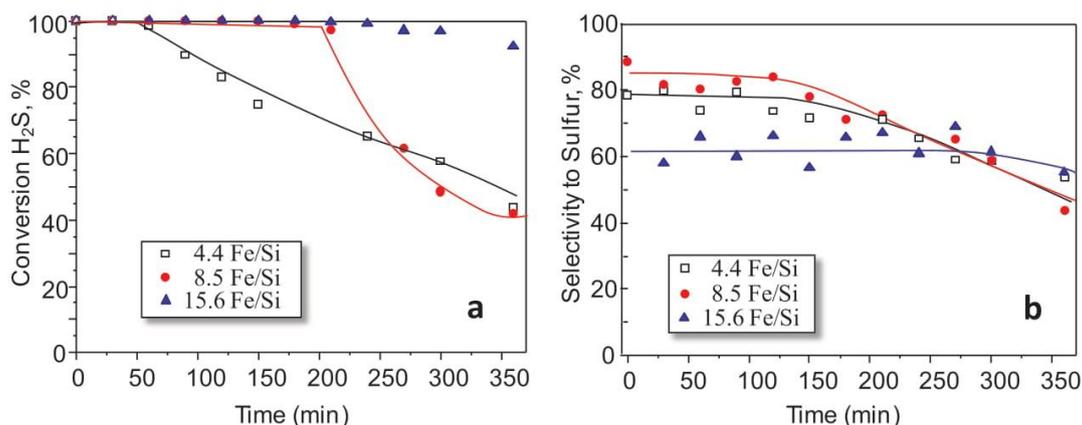


Fig. 8. Variation of H₂S conversion (a) and selectivity to sulfur (b) with time on stream achieved during the partial oxidation of H₂S over xFe/Si catalysts. Reaction conditions in text, (W/F = 65.2 g_{cat} h mol⁻¹).

Fe₂O₃ crystallites. Thus in the case of Fe/PCH series FeOx species are mainly isolated or present with low aggregation. In contrast, nanoparticles of Fe₂O₃ are abundant if the support is conventional silica as observed by XRD and confirmed by the DR-UV-Vis. data, especially in those catalysts with 8 wt% Fe and higher. Moreover, the TEM studies confirm the presence of 5–15 nm hematite Fe₂O₃ nanoparticles.

Catalytic activity for the two reaction tested (toluene oxidation and selective oxidation of H₂S) has been shown to be highly dependent on the nature of the FeOx species and can be clearly correlated with the characterization results. Thus, it is observed that highly dispersed FeOx species over the support present the highest catalytic activity, considerably higher than that of iron oxides crystallites. TPR profiles present important differences depending on the support employed; however the onset temperature (ca. 170 °C) and the temperature for the maximum hydrogen consumption (ca. 320 °C) is similar for all the catalysts tested regardless of the iron oxide loading and of the nature of the support. Therefore, reducibility determined by TPR cannot explain the different catalytic activity and consequently a correlation with the catalytic activity cannot be appreciated. The higher activity observed by dispersed FeOx species in toluene oxidation is in agreement with the work of Zhang et al. [13] in which using Fe/SBA-15 catalysts observed that dispersed iron oxide was more active than aggregated FeOx species. However, in that article the most dispersed species presented a higher reducibility, in contrast with the observations of the present work.

The effect of the iron loading of the catalysts on the toluene oxidation is clear for both supports, since catalytic activity per mass of catalyst increases with the Fe-content. In fact, the T50 (reaction temperature required to achieve 50% conversion) decreases 20–25 °C between the catalysts with the lowest iron loading and those with the highest loading. However, if only the iron sites are considered to determine the catalytic activity, similar values were observed in the Fe/PCH series. Moreover, catalysts of the Fe/Si series with 8.5–15.6 wt% Fe present similar catalytic activity per mass of iron (although remarkably lower than those of the Fe/PCH series).

The fact that for iron oxide supported catalysts the presence of dispersed FeOx species leads to the highest catalytic activity in the toluene oxidation contrasts with the trend observed in supported cobalt oxide catalysts, which is probably the most active metal oxide not based on noble metals for the total oxidation of VOCs. If cobalt oxide is well dispersed on the support, strong Co-O-support bonds with low reducibility are formed [32] and, consequently, low catalytic activity is obtained.

The high catalytic activity in the H₂S oxidation observed using the iron catalysts supported on the porous structure (PCH) is likely due to

the high iron oxide dispersion achieved, which is higher than the dispersion observed if silica is used as a support. This fact has been corroborated by several physicochemical techniques. Therefore, the amount of available iron oxide sites is higher using the porous structure as a support than using silica and consequently the catalytic activity is also higher.

The stability of representative iron oxide catalysts was studied for both catalytic reactions. The evolution of the toluene conversion of 8.5-Fe/PCH sample has been plotted with the time on line. Thus at a reaction temperature of 180 °C it has been observed an unmodified toluene conversion of 60–65% for 12 h (Supplementary Information, Fig. S-2). This stability is likely related to the scarce modifications of the catalysts during the reaction; if the used catalyst is compared to the fresh catalyst no appreciable differences can be observed as demonstrated by XRD, DR-UV-Vis, and XPS. A further stability test was performed in toluene oxidation using 8.5-Fe/PCH catalyst. Thus, 12 cycles were conducted using the same temperature ramp than in Fig. 6. Once 100% conversion was achieved at 225 °C, the furnace was switched off and the feed was maintained. The reactor was cooled down until 50 °C and then a subsequent cycle was undertaken. The stability observed was excellent without important deviations compared to the first cycle (Fig. S-3, Supplementary Information).

As mentioned above, in the oxidation of H₂S the performance of the catalysts was studied with the time on line. For example, in the case of 15.6-Fe/PCH catalyst it has been observed a catalyst decay during the first 300 min, and then a rather stable period, with a yield of sulfur of ca. 70%; for 2 h (Fig. S-4, Supplementary Information). This behaviour is similar to those reported on other supported Fe₂O₃ based catalysts [19,20,33]. We must indicate that several interpretations on the causes of the catalyst decay have been proposed in the last years. Thus, Zhang et al. [19b] proposed that the presence of little elemental sulfur (due to the relatively low reaction temperature, i.e. sulfur dew point), causes catalyst deactivation when using iron oxide supported over laponite. However, in the case of Fe₂O₃/SBA-15 catalysts, it has been proposed that the presence of sulfates, in addition to changes in the Fe environment, has a role in the slight deactivation observed using these catalysts [20]. On the other hand, it has been suggested that iron oxide selectively catalyses the partial oxidation of H₂S to sulfur, whereas H₂S combustion (with the formation of SO₂) is governed by FeS₂ [34]. In the present work we have not observed the presence of FeS₂ by XRD in the used catalysts (Fig. S-5, Supplementary Information) and therefore we cannot confirm the role of FeS₂ in the SO₂ formation.

The XPS data of the Fe/PCH catalysts used after H₂S oxidation show the same Fe and Si contributions with very similar binding energy, which suggests that FeOx species are stable and do not evolve to other

crystallographic phase during the selective oxidation of H_2S . In addition, the S 2p core level spectra show the emergence of a new signal that can be decomposed into two signals; the first one located about 163.8 eV and the second one located at ca. 169.2 eV, which are ascribed to the presence of sulfur in the form of elementary sulfur and sulfate species, respectively [30]. From the XPS data, it can be inferred that sulfide species are not strongly bound to the phase FeOx, while the obtained products, i.e. elementary sulfur and sulfate, are retained on the surface of the catalyst (Fig. 9). The strong interaction between the active phase and products causes a decrease of the available active sites probably being the responsible for the deactivation of the catalysts along the time on stream. This fact is in agreement with the data shown in the atomic concentration where Fe/(Si + Al) decreases due to the deposition of sulfur species on the surface of the active phase. As can be seen in Fig. 9 and Table 3 the amount of S-species in Fe/PCH and Fe/Si catalysts increase with the amount of iron in the catalysts. Interestingly, it is observed that the S/Fe ratio also increases with the iron loading. However, there are not substantial differences between the two supports suggesting that the S retention depends more on the iron loading than on the dispersion of the iron species. Therefore, the amount of S detected on the surface does not seem to be related to the drop in the catalytic activity.

In the case of the most active catalysts of both series (i.e. samples with 15.6%Fe) the S loading as well as the S/Fe ratio is lower in the catalyst supported on silica than on the porous support. High S content on the surface after use can be related to the ease of the active sites to form S-containing products (S and SO_2) and consequently to the catalytic activity. However, high S-loadings can be also related to the deactivation, since S (in the form of sulfates or elemental sulfur) blocks the surface active sites. Therefore, a relationship between S/Fe and catalytic activity is not straightforward to establish.

Interestingly, it can be observed that the relative amount of sulfate and sulfur species on the surface also depends on the iron loading. Thus, the amount of sulfate species is remarkably higher in the Fe/PCH catalyst with the highest Fe-loading (sulfate/sulfur = 3.7) than in the catalyst with the lowest Fe-loading (sulfate/sulfur = 0.95). As sulfate species are intermediates for the SO_2 formation this observation matches with the lower selectivity to elemental S (and consequently the higher selectivity to SO_2) obtained during the hydrogen sulfide oxidation experiments with the high Fe-loading sample. Additionally, if Fe/PCH and Fe/Si catalysts are compared, higher proportion of sulfate species is observed in Fe/Si catalysts. The major detection of surface sulfate species is in agreement with the higher production of SO_2 . This can be the responsible for the lower selectivity to S observed in Fe/Si catalysts and maybe also for the higher drop in catalytic activity.

As a summary, the highly dispersed nature of the iron species on the porous clay heterostructure leads to high catalytic activity in the total oxidation of toluene and this is probably due to the higher amount of available sites because of the higher dispersion of the iron species. We cannot relate this higher activity to an enhanced reducibility as no clear relationship is observed in the TPR experiments. In fact, a non redox Rideal–Eley mechanism has been proposed in the toluene oxidation on Fe catalysts [15].

In the case of the H_2S oxidation the use of the pillared clay heterostructures instead of conventional silica as a support of iron oxide also leads to higher catalytic activity. Moreover the use of PCH as supports leads to higher selectivity to elementary S and lower deactivation. The higher selectivity to elementary S is likely due to the predominance of isolated and low aggregated iron species, which are more selective to S than Fe_2O_3 crystallites. The lower deactivation does not seem to be related to the amount of S adsorbed on the surface of the catalysts. However, the role of surface sulfate species on the deactivation cannot be discarded.

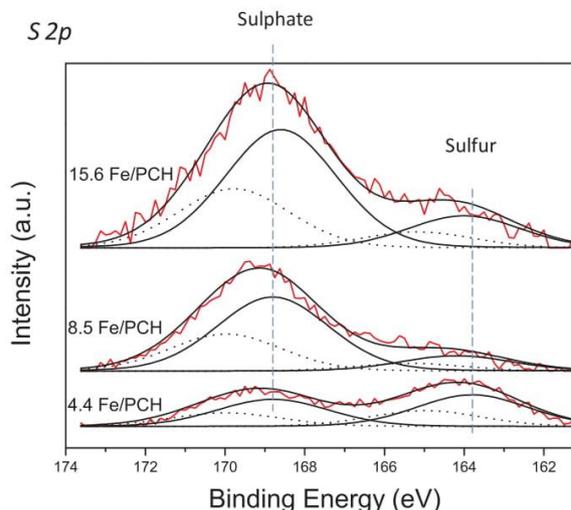


Fig. 9. S 2p core level spectra of iron oxide catalysts supported on PCH.

Table 3

Sulfur (at.%) of the near surface determined by XPS of Fe/PCH and Fe/Si catalysts used in H_2S oxidation.

Sample	S (at.%)	S/Fe	S/(Si + Al),%	Sulfate _{169.2eV} /Sulfur _{163.8eV}
4.4-Fe/PCH used	0.39	2.16	1.35	0.95
8.5-Fe/PCH used	0.96	2.67	3.29	2.9
15.6-Fe/PCH used	2.13	3.04	7.43	3.7
4.4-Fe/Si used	0.29	1.93	0.94	4.2
8.5-Fe/Si used	0.78	3.25	2.56	4.7
15.6-Fe/Si used	1.89	2.55	6.32	5.5

4. Conclusions

Porous Clays Heterostructures (PCH) are efficient supports of iron oxide for environmental catalysis. These catalysts have been tested in both the i) total oxidation of toluene and ii) the selective oxidation of H_2S to elemental sulfur. In the total oxidation of a representative VOC (toluene) high catalytic activity has been observed with iron oxide supported on siliceous PCH, at least two orders of magnitude higher than those results obtained by pure iron oxide bulk or iron oxide supported on conventional silica. The higher activity has been related to the presence of highly isolated FeOx species, which are more reactive than more aggregated FeOx species and Fe_2O_3 crystallites. In the case of the selective oxidation of H_2S to S higher catalytic activity, higher selectivity to S (and lower SO_2 formation) and better stability has been observed using porous clays heterostructures as supports for iron oxide than using iron oxide supported on silica. The presence of highly dispersed FeOx species has been linked to the highest catalytic activity as, this way, more active iron sites are available. In the case of the product distribution, Fe/PCH catalysts present higher selectivity to elemental S, and this is in agreement with the lower formation on the surface of adsorbed sulfates which are intermediates for SO_2 formation. The lower drop in H_2S conversion could be related to the lower concentration of surface sulfate species detected but not to the overall amount of S adsorbed.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the DGICYT in Spain (CTQ2015-68951-C3-1-R, CTQ2015-68951-C3-3-R, CTQ2012-37925-C03-2, CTQ2012-37925-C03-3 and CTQ2012-37984-C02-01) and

FEDER for financial support. We also thank the University of Valencia for funding (UV-INV-AE-16-484416) and SCSIE-UV for assistance.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.060>.

References

- [1] T. García, B. Solsona, S.H. Taylor, The Catalytic Oxidation of Hydrocarbon Volatile Organic Compounds, in: D. Duprez, F. Cavani (Eds.), *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis*, Imperial College Press, London, 2014, pp. 51–90.
- [2] K. Everaert, J. Baeyens, The catalytic oxidation of hydrocarbon volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* **109** (2004) 113–139.
- [3] P. Gelin, M. Primet, Complete Oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Appl. Catal. B: Environ.* **39** (2002) 1–37.
- [4] J.J. Spivey, Complete catalytic oxidation of volatile organics Ind, *Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 2165–2180.
- [5] Y. Du, Q. Meng, J. Wang, J. Yan, H. Fan, Y. Liu, H. Dai, Three-dimensional mesoporous manganese oxides and cobalt oxides: High-efficiency catalysts for the removal of toluene and carbon monoxide, *Microp. Mesop. Mater.* **162** (2012) 199–206.
- [6] S.A.C. Carabineiro, X. Chen, M. Konsolakis, A.C. Psarras, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Catalytic oxidation of toluene on Ce-Co and La-Co mixed oxides synthesized by exotemplating and evaporation methods, *Catal. Today* **244** (2015) 161–171.
- [7] Qingyun Yan, Xinyong Li, Qidong Zhao, Guohua Chen, Shape-controlled fabrication of the porous Co₃O₄ nanoflower clusters for efficient catalytic oxidation of gaseous toluene, *J. Hazard. Mater.* **209–210** (2012) 385–391.
- [8] W. Si, Y. Wang, Y. Peng, X. Li, K. Li, J. Li, A high-efficiency c-MnO₂-like catalyst in toluene combustion, *Chem. Commun.* **51** (2015) 14977–14980.
- [9] M. Piumetti, D. Fino, N. Russo, Mesoporous manganese oxides prepared by solution combustion synthesis as catalysts for the total oxidation of VOCs, *Appl. Catal. B: Environ.* **163** (2015) 277–287.
- [10] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catal. Today* **148** (2009) 81–87.
- [11] A.L. Barbosa, J. Herguido, J. Santamaría, Methane combustion over unsupported iron oxide catalysts, *Catal. Today* **64** (2001) 43–50.
- [12] V.A. Sazonov, Z.R. Ismagilov, N.A. Prokudina, Catalytic combustion of lean methane ± air mixtures, *Catal. Today* **47** (1999) 149–153.
- [13] (a) Y. Zhang, J. Deng, L. Zhang, H. Dai, Preparation and catalytic performance of Fe-SBA-15 and FeOx/SBA-15 for toluene combustion, *Chin. Sci. Bull.* **59** (2014) 3993–4002; (b) B. Solsona, T. García, R. Sanchis, M.D. Soriano, M. Moreno, E. Rodríguez-Castellón, S. Agouram, A. Dejoz, J.M. López Nieto, Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method, *Chem. Eng. J.*, **290** (2016) 273–281.
- [14] (a) M. Baldi, V. Sánchez-Escribano, J.M. Gallardo Amores, F. Milella, G. Busca, Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene, *Appl. Catal. B: Environ.* **17** (1998) L175–L182.; (b) T. Kobayashi, N. Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura, M. Haruta, Oxidation of methane to formaldehyde over Fe/SiO₂ and Sn-W mixed oxides, *Catal. Today* **32** (1996) 171–175.
- [15] F.G. Duran, B.P. Barbero, L.E. Cadus, C. Rojas, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Manganese and iron oxides as combustion catalysts of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B: Environ.* **92** (2009) 194–201.
- [16] X. Zhang, Y. Tang, S. Qu, H₂S-selective catalytic oxidation: catalysts and processes, *ACS Catalysis* **5** (2015) 1053–1067.
- [17] (a) P.J. van den Brink, R.J.A.M. Terörde, J.H. Moors, A.J. van Dillen, J.W. Geus, Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur on supported iron sulfate catalysts, *Stud. Surf. Sci. Cat.* **72** (1992) 123–132; (b) S. Yasyerli, Cerium–manganese mixed oxides for high temperature H₂S removal and activity comparisons with V–Mn, Zn–Mn, Fe–Mn sorbents, *Chem. Eng. Process* **47** (2008) 577–584; (c) R.J.A.M. Terörde, P.J. van den Brink, L.M. Visser, A.J. van Dillen, Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur using iron oxide catalysts on various supports, *Catal. Today* **17** (1993) 217–224.
- [18] (a) K.J. Cantrell, S.B. Yabusaki, M.H. Engelhard, A.V. Mitroshkov, E.C. Thornton, Oxidation of H₂S by Iron Oxides in Unsaturated Conditions, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 2192–2199; (b) B.S. Liu, X.N. Wei, Y.P. Zhan, R.Z. Chang, F. Subhan, C.T. Au, Preparation and desulfurization performance of LaMeOx/SBA-15 for hot coal gas, *Appl. Catal. B: Environ.* **102** (2011) 27–36.
- [19] (a) X. Wang, J. Jia, L. Zhao, T. Sun, Mesoporous SBA-15 Supported Iron Oxide: A Potent Catalyst for Hydrogen Sulfide Removal, *Water Air Soil Poll.* **193** (2008) 247–257; (b) X. Zhang, G. Dou, Z. Wang, L. Li, Y. Wang, H. Wang, Z. Hao, Selective catalytic oxidation of H₂S over iron oxide supported on alumina-intercalated Laponite clay catalysts, *J. Hazard. Mater.* **260** (2013) 104–111.
- [20] A. Reyes-Carmona, M.D. Soriano, J.M. Lopez Nieto, D.J. Jones, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, Iron-containing SBA-15 as catalyst for partial oxidation of hydrogen sulfide, *Catal. Today* **210** (2013) 117–123.
- [21] A. Vaccari, Clays and catalysis: a promising future, *Appl. Clay Sci.* **14** (1999) 161–198.
- [22] J.A. Cecilia, C. García-Sancho, F. Franco, Montmorillonite based porous clay heterostructures: Influence of Zr in the structure and acidic properties, *Micropor. Mesopor. Mater.* **176** (2013) 95–102.
- [23] P. Mohapatra, T. Mishra, K.M. Parida, Pillared clay as an effective catalyst for low temperature VOCs decomposition, *Key Eng. Mater.* **571** (2013) 71–91.
- [24] L. Luo, C. Dai, A. Zhang, J. Wang, Ch Song, X. Guo, Evolution of iron species for promoting the catalytic performance of FeZSM-5 in phenol oxidation, *RSC Adv.* **6** (2016) 32789–32797.
- [25] A. Gervasini, C. Messi, A. Ponti, S. Cenedese, N. Ravasio, nanodispersed Fe oxide supported catalysts with tuned properties, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 4635–4642.
- [26] F. Arena, G. Gatti, G. Martra, S. Coluccia, L. Stivano, L. Spadaio, P. Famulari, A. Parmaliana, Structure and reactivity in the selective oxidation of methane to formaldehyde of low-loaded FeOx/SiO₂ catalysts, *J. Catal.* **231** (2005) 365–380.
- [27] J.A. Pena, E. Lorente, E. Romero, J. Herguido, Kinetic study of the redox process for storing hydrogen Reduction stage, *Catal. Today* **116** (2006) 439–444.
- [28] (a) K. Park, J.H. Jung, H. Seo, O. Kwon, Mesoporous silica-pillared kenyaite and magadite as catalytic support for partial oxidation of methane, *Microp. Mesop. Mater.* **121**, 219–225; (b) F.G.E. Nogueira, J.H. Lopes, A.C. Silva, R.M. Lago, J.D. Fabris, L.C.A. Oliveira, Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene, *Appl. Clay Sci.* **51** (2011) 385–389; (c) H. Hayashi, M. Kishida, K. Wakabayashi, Metal-Support Interaction and Catalysis of the Catalysts Prepared Using Microemulsion, *Catal. Surv. Jpn.* **6** (2002) 9–17.
- [29] S.A.C. Carabineiro, N. Bogdanchikova, P.B. Tavares, J.L. Figueiredo, Nanostructured iron oxide catalysts with gold for the oxidation of carbon monoxide, *RSC Adv.* **2** (2012) 2957–2965.
- [30] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, MN, 1992.
- [31] R.M. Alves-Saboya, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, F.M.T. Luna, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante Jr., WO₃-based catalysts supported on porous clay heterostructures (PCH) with Si–Zr pillars for synthetic esters production, *Appl. Clay Sci.* **124–125** (2016) 69–78.
- [32] B. Solsona, T.E. Davies, T. García, M.I. Vázquez, A. Dejoz, S.H. Taylor, Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts, *Appl. Catal., B: Environ.* **84** (2008) 176–184.
- [33] N. Keller, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, Continuous process for selective oxidation of H₂S over SiC-supported iron catalysts into elemental sulfur above its dewpoint, *Appl. Catal. A: Gen* **217** (2001) 205–217.
- [34] N.K. Sakaeva, V.A. Varnek, G.A. Bukhtiyarova, V.F. Anufrienko, E.A. Sobolev, B.P. Zolotovskii, Mössbauer Spectroscopy study of alumina-supported iron containing catalysts for hydrogen sulphide oxidation, *React. Kinet. Catal. Lett.* **70** (2000) 169–176.

4.5. Catalizadores derivados de lodos férricos obtenidos en la potabilización de agua.

En el presente subapartado se ha usado un lodo férrico como catalizador para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV) por oxidación total, así como su utilización como soporte.

Este lodo férrico se obtiene como residuo durante la potabilización de agua para el consumo humano, ya que es necesario tratar el agua con coagulantes de FeCl_3 al 40%. Este tratamiento produce grandes cantidades de sólidos de tipo arcilla formados principalmente por montmorillonita con óxidos de hierro y sustancias húmicas.

En el subapartado se presentan los resultados del residuo activado por calcinaciones en aire, caracterizado por varias técnicas fisicoquímicas y empleado como catalizador para la eliminación por oxidación total de dos compuestos orgánicos volátiles representativos: tolueno y propano.

Como la superficie específica del lodo es relativamente alta (40-70 m^2/g), también se ha usado como soporte para metales nobles. Por lo tanto, como los catalizadores de Pt soportados sobre el óxido de hierro han demostrado una alta eficiencia en la oxidación total de un COV representativo (formaldehído) [26], hemos pensado que el Pt soportado en el lodo férrico podría conducir a resultados catalíticos notables. Por lo tanto, los catalizadores de platino soportados en el lodo férrico también se estudiarán en la oxidación total de COV.

Este subapartado presenta una doble perspectiva ambiental ya que el material empleado como catalizador es un lodo residual y la reacción catalítica estudiada trata sobre la eliminación de contaminantes.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Ferric sludge derived from the process of water purification as an efficient catalyst and/or support for the removal of volatile organic compounds



Rut Sanchis ^a, Ana Dejoz ^a, Isabel Vázquez ^a, Enrique Vilarrasa-García ^b, José Jiménez-Jiménez ^b, Enrique Rodríguez-Castellón ^{b, **}, José M. López Nieto ^c, Benjamín Solsona ^{a, *}

^a Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València, C/ Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain

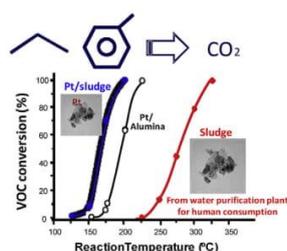
^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

^c Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

HIGHLIGHTS

- Sludge from the purification of water is useful as catalyst and support.
- Sludge activates representative VOCs at moderate temperatures and is stable.
- Pt supported on the sludge is highly active and stable for VOC total oxidation.
- Pt/sludge presents higher reactivity than Pt/alumina.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 September 2018
Received in revised form
13 November 2018
Accepted 1 December 2018
Available online 7 December 2018

Handling Editor: W. Mitch

Keywords:

Purification of water
VOCs
Sludge
Platinum
Support

ABSTRACT

Ferric chloride solutions are used as coagulants or flocculants in water treatment operations for human consumption. This treatment produces large amounts of clay-type solids formed mainly of montmorillonite with iron oxides and humic substances. This ferric sludge can be used as an efficient catalyst for the removal of volatile organic compounds (VOCs) by total oxidation. This waste isolated in the purification process has been activated by calcinations in air, characterized by several physicochemical techniques and employed as a catalyst for the removal by total oxidation of representative VOCs: toluene, propane and mixtures of toluene/propane with or without water. This ferric sludge has shown a catalytic activity one order of magnitude higher than that of a commercial iron oxide. This high activity has been related to the composition of the sludge (as it contains active metal oxides such as oxides of iron and manganese) and to the porous structure (leading to a reasonably high surface area). Moreover, it can be also used as a support for platinum, showing comparable (or even higher) catalytic activity than a similar platinum catalyst supported on conventional γ -alumina. This work presents a double environmental

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: castellon@uma.es (E. Rodríguez-Castellón), benjamin.solsona@uv.es (B. Solsona).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.002>
0045-6535/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

perspective since the material employed as a catalyst is a waste sludge and the catalytic reaction studied deals about the elimination of pollutants.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

During the purification of water for human consumption a series of wastes are generated. One of the most important stages in this process involves the removal of suspended particles and colloidal matter (Koohestanian et al., 2008). Therefore it is necessary to treat the water with coagulants, which destabilize the colloids and form aggregates which are readily settleable (Ebeling et al., 2003). This treatment results in clear water with low levels of turbidity, below 5 NTU, which is the standard for drinking water (Ramavandi, 2014). Specifically, in the water purification plant “El Atabal” in Málaga, Spain, a commercial 40% FeCl_3 solution as coagulating agent is used. The effluent is previously treated with KMnO_4 and NaClO , and then, commercial FeCl_3 solution is added. After the coagulation process, decantation and drying a high amount of dry residue (about 5 tons) is produced on a daily basis. This process generates large amount of sludge, which can be used after treatment together with sludges generated in wastewater treatment plants for producing compost. The application of these ferric sludges in the CO_2 capture has been very recently studied (Villarasa-García et al., 2017).

Herein an alternative use for this waste is proposed; as a catalyst for the elimination of volatile organic compounds. We consider that this sludge has a good potential as a catalyst due to: i) a promising composition as it presents a high concentration of oxides of transition metals and ii) the amount of catalyst to be used can be high and this can lead to high reaction rates in the VOC elimination.

Waste materials originated by human actions have demonstrated to be useful suppliers of alternative renewable feedstocks. Thus, chemicals as well as good quality fuels can be obtained with reasonably high yields. Interestingly, the anthropogenic wastes can also be resources from which catalysts can be synthesized (Bennett et al., 2016). In fact they have been tested as catalysts using either the waste material alone or promoted with additional commercial metal or metal oxides. The catalytic activity of these waste derived materials is mainly due to the fact that these wastes usually contain transition metal oxides which are active for a number of catalytic applications. There are also residues with high concentration of alkaline and alkaline earth oxides which are also useful in catalysis, especially those derived from biomass. Interestingly, silica and alumina, the most used supports for active phases, are also present in industrial residues (Bennett et al., 2016). On the other hand, nanomaterials with potential catalytic properties derived from wastes have been obtained from a range of industrial and electronic sources (Maroufi et al., 2017; Ashokkumar et al., 2013; Ruan et al., 2017).

Although this is not a topic extensively studied, there are quite a few articles that deal about the use of anthropogenic wastes as catalysts (Balakrishnan et al., 2011; Kolar and Kastner, 2010; Xu et al., 2014). In this way, Balakrishnan et al. conducted a short review about their use for catalysis (Balakrishnan et al., 2011; Kolar and Kastner, 2010). These waste materials seem to be especially useful for reactions of environmental interest, such as those involving the utilization of biomass (Bennett et al., 2016). Thus, wastes have been used for several reactions such as esterification and transesterification reactions, bio-oil upgrading and waste biomass valorization, which is a double exploitation of the

anthropogenic residues. Among the different wastes that can be used directly as catalysts, as supports of catalysts or as precursors of catalysts those which are produced at large-scale are especially interesting. It can be mentioned the red mud, aluminium dross, fly ash, slag from iron manufacture or chicken egg shells as possible materials to be used for catalytic purposes (Balakrishnan et al., 2011; Kolar and Kastner, 2010; Xu et al., 2014). Recently, biogenic and bio-structured inorganic materials obtained from waste streams have been reviewed as possible heterogeneous catalysts (Hargreaves and Alharthi, 2016). Another example of successful application of wastes is the treatment of heavy metal-contaminated water using carbonized red mud obtained in the extraction of alumina from bauxite ore (Pulford et al., 2012).

In the more specific field of the total oxidation of hydrocarbons Klose et al. studied the total oxidation of propane using sludges from tannery, sewage and textile dyeing obtaining high catalytic activity but far from those using noble metal oxides (Klose et al., 2000). Industrial wastes were also used as precursors of catalysts for the total oxidation of ethanol and *o*-xylene (Lebedeva and Sarmurzina, 2000). In the final catalysts either copper or chromium were added to the waste based material showing almost complete VOC oxidation at temperatures of 300 °C. Unfortunately to reach reasonable activity the incorporation of additional metals was required. Similarly, the total oxidation of propane was studied using catalysts derived from wastes obtained from tannery and electroplating industries (Sushil et al., 2011). The elimination of several VOCs by total oxidation has also been studied using as catalysts manganese oxides which have been extracted from spent alkaline and zinc-carbon batteries (Gallegos et al., 2013). A reasonable catalytic activity has been observed due, among other factors, to the relatively high surface areas, 40–50 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, observed in the most active samples. On the other hand, the transformation of propane into propene has also been studied using industrial wastes to which vanadium was incorporated. These catalysts showed reasonable results of activity and selectivity to propene although very far from possible industrial application (Herrera et al., 2013).

Amongst some of the most prevalent VOC emissions we can find the release of light alkanes and aromatics to the environment. The use of catalysts has meant a remarkable decrease in both mobile (as the three way car exhaust catalysts) and stationary sources. The main components of these catalysts are noble metals, mainly platinum and palladium, as they present high catalytic activity and resistance to deactivation (Heck and Farrauto, 2002; Liotta, 2010). Unfortunately, they are expensive. The replacement of noble metals for other cheaper oxides of non noble metals as cobalt oxide or manganese oxide or the decrease in the concentration of the noble metal concentration would be highly interesting.

At the present work ferric sludge submitted to simple calcinations in air will be used as catalysts for the total oxidation of two representative VOCs: propane as a model for short chain alkanes and toluene as a model for an aromatic compound.

As the specific surface area of the sludge is not low (40–70 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) it can also be used as a support for noble metals. Thus, platinum catalysts supported on the ferric sludge will also be studied in the total oxidation of propane and toluene.

2. Experimental

2.1. Preparation of the catalysts

The starting material for obtaining the catalysts was obtained from a drinking water treatment plant (ETAP El Atabal, Málaga, Spain) after the flocculation step using a commercial 40% FeCl₃ solution. The residue is mainly composed of montmorillonite, iron oxides, humic substances and a minor proportion of Nontronite 5A, quartz and calcite. The material was dried at 120 °C for 12 h (SL-120 sample), and finally calcined at 350 or 550 °C (they were denoted as SL-350 and SL-550, respectively).

A platinum/sludge catalyst was prepared by dissolving H₂Cl₆Pt x H₂O (Aldrich 99.9%) in deionised water at 80 °C. The solution was heated to 80 °C and stirred continuously. An appropriate quantity of oxalic acid (Aldrich 99+%) was added to the solution (Oxalic acid/Pt = 3 mol). The ferric sludge calcined at 550 °C was then added to the heated solution and stirred at 80 °C to form a paste. The resulting paste was dried at 110 °C for 16 h. The catalyst contained 1 wt% Pt. The final catalyst was prepared by calcination in static air at 550 °C for 6 h. The catalyst was named as Pt/sludge ($S_{\text{BET}} = 43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

For a comparative purpose a platinum catalyst with the same preparation method and with the same amount of platinum (1 wt %) was synthesized using aluminium oxide (Sasol. $S_{\text{BET}} = 179 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) as a support. The catalyst was named as Pt/Al₂O₃ ($S_{\text{BET}} = 172 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

2.2. Characterization techniques

Catalysts were characterized by N₂ adsorption at –196 °C, using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus. Prior to analysis the samples were degassed at 150 °C. Accordingly, several textural parameters have been calculated. Multipoint Brunauer – Emmet – Teller (BET) surface area (S_{BET}) was determined from the relative pressure ranging from 0.05 to 0.25. Mesopore volumes and the pore size distribution of these samples were analysed using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method applied to the adsorption branch of the isotherm.

Powder X-ray diffraction (XRD) has been used to identify the crystalline phases present in the materials. An Enraf Nonius FR590 sealed tube diffractometer, with a monochromatic CuK α 1 source operated at 40 kV and 30 mA was used. X-ray diffraction patterns were calibrated using a silicon standard. The crystalline phases were identified by matching experimental patterns to the JCPDS powder diffraction file.

Temperature programmed reduction (TPR) has been performed with a Micromeritics Autochem 2910 apparatus equipped with a TCD detector. The reducing gas used was hydrogen (10% H₂ in Ar) and the total flow rate used was 50 ml min⁻¹ (GHSV ca. 8000 h⁻¹). The range of temperatures studied was from room temperature until 900 °C. The heating rate used was 10 °C min⁻¹.

Structural and morphological characterization of the catalysts has been performed using Transmission Electron Microscopy (TEM), high resolution TEM (HRTEM) and Selected Area Electron Diffraction (SAED) by using a FEI Field Emission Gun (FEG) TECNAI G2 F20 S-TWIN microscope operated at 200 kV. Energy Dispersive x-rays Spectroscopy (EDS) in TEM nanoprobe mode was achieved to prove the purity of the synthesized iron oxide nanoparticles. The samples have been treated by sonicating in absolute ethanol for few minutes, and a drop of the resulting suspension was deposited onto a holey-carbon film supported on a copper grid, which was subsequently dried.

The chemical characterization of the surface of the samples was

performed by XPS. A Physical Electronics spectrometer (PHI VersaProbe II Scanning XPS Microprobe) was used, with scanning monochromatic X-ray Al K α radiation (100 μm , 100 W, 20 kV, 1486.6 eV) as the excitation source, and a dual beam charge neutralizer. High-resolution spectra were recorded at a given take-off angle of 45° by a concentric hemispherical analyzer operating in the constant pass energy mode at 23.5 eV, using a 1400 μm line (with a 100 μm diameter of the x-ray highly focused beam) analysis area. Under a constant pass energy mode at 23.5 eV condition, the Au 4f_{7/2} line was recorded with 0.73 eV FWHM at a binding energy (BE) of 84.0 eV. The spectrometer energy scale was calibrated using Cu 2p_{3/2}, Ag 3d_{5/2}, and Au 4f_{7/2} photoelectron lines at 932.7, 368.2, and 84.0 eV, respectively. Samples were mounted on a sample holder and kept overnight at high vacuum in the preparation chamber before being transferred to the analysis chamber of the spectrometer for testing. Each spectral region was scanned several sweeps up to a good signal to noise ratio was observed. The pressure in the analysis chamber was maintained lower than 5.10⁻⁶ Pa. PHI SmartSoft-VP 2.6.3.4 software package was used for acquisition and data analysis. A Shirley-type background was subtracted from the signals. Recorded spectra were always fitted using Gauss–Lorentz curves. Atomic concentration percentages of the characteristic elements of the surfaces were determined taking into account the corresponding area sensitivity factor for the different measured spectral regions.

2.3. Catalyst activity determination

Catalytic activity was measured using a fixed bed laboratory micro-reactor.

In typical propane oxidation experiments, different amounts of powdered catalyst were placed in 1/2" o.d. quartz reactor tube. The reactor feed contained 8000 vppm propane in synthetic air with total flow rate of 25–100 ml min⁻¹ and different catalysts weight to give gas hourly space velocity (GHSV) of 40000 h⁻¹ (standard conditions). For reactions using high contact times/low GHSV a different reactor with a higher diameter (2.5") and with an extensive control of the temperature of the catalytic bed was employed. Thus, GHSV in the 1000 to 40000 h⁻¹ range were used.

In the case of toluene oxidation experiments 1000 vppm of toluene in synthetic air with a GHSV = 30000 h⁻¹ was used (standard conditions). For reactions using high contact times, gas hourly space velocities in the 750 to 30000 h⁻¹ range were used.

Experiments were undertaken with the most efficient catalyst using demanding conditions in order to mimic real conditions. These assays were conducted at high space velocity and including in the feed toluene, propane and water. The space velocity used in these experiments were fixed in GHSV = 180000 h⁻¹. In a first period, only toluene (1000 ppmv) in air was fed. Then, maintaining the same space velocity, 8000 ppmv of propane was added. Finally, steam (10% molar) was incorporated to the feed. These experiments were carried out at different reaction temperatures.

For both oxidations the reactants and products were analysed by an online gas chromatograph with a thermal conductivity and a flame ionisation detector. Two chromatographic columns were employed: i) Porapak Q (for CO₂ and hydrocarbons) and ii) Molecular Sieve 5A (to separate O₂ and N₂). The temperature range 100–500 °C was explored and the reaction temperature was measured by a thermocouple placed in the catalyst bed. The differences between the inlet and outlet concentrations were used to calculate conversion data. In order to corroborate this data the chromatographic area of CO₂ was used as the comparative reference. These two procedures lead us to adjust the carbon balance with an accuracy of $\pm 4\%$ for propane oxidation and $\pm 5\%$ for toluene

oxidation (Supporting information, Table S1). Analyses were made at each temperature until steady state activity was attained (ca. 30 min before the first analysis) and the results were averaged. Blank experiments were conducted in an empty reactor until 500 °C, showing negligible conversion.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the ferric sludges

X-ray diffractograms (Fig. 1) were recorded for the uncalcined sludge (just dried at 120 °C) and the two thermally treated materials (SL-350 and SL-550). In addition to weak reflections due to montmorillonite, the crystalline phases identified were calcite (CaCO_3 , PDF # 01-072-1214), Nontronite 5A (PDF # 00-029-1497), quartz (SiO_2 , PDF # 01-075-0443) and hematite (Fe_2O_3 , PDF # 01-089-8104).

The textural properties of the thermally treated sludges were obtained from N_2 adsorption-desorption isotherms at -196 °C (not shown). All isotherms are Type II according to IUPAC classification (Thommes et al., 2015) showing H3 hysteresis loop, characteristic of materials formed by parallel plates. The textural properties are summarized in Table 1. As the calcination temperature increases there is an increase in average pore diameter but, initially, there is not a drop of the surface area. The uncalcined sludge presents a surface area of $66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ which is very similar to that of the sludge calcined at 350 °C. However if the sludge is calcined at 550 °C the area drops to $43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Transmission microscopy study was undertaken with the ferric sludge calcined at 550 °C which is the one that will be comprehensively studied in catalysis. The sample does not present homogeneous aspect and three different morphologies can be clearly observed (Fig. 2). The first type consists of agglomerations of thin filaments with different lengths (25–300 nm). The filaments are usually narrow with typical diameter between 1 and 10 nm and cross each other in a random way. In many cases there is space between the different filaments. The second type of units presents more dense and larger particles with a cotton-like aspect. Finally, the third type presents big blocks consisting of overlapping sheets. This agglomeration of sheets mostly leads to units with rectangular shape and, over them, some tinier particles.

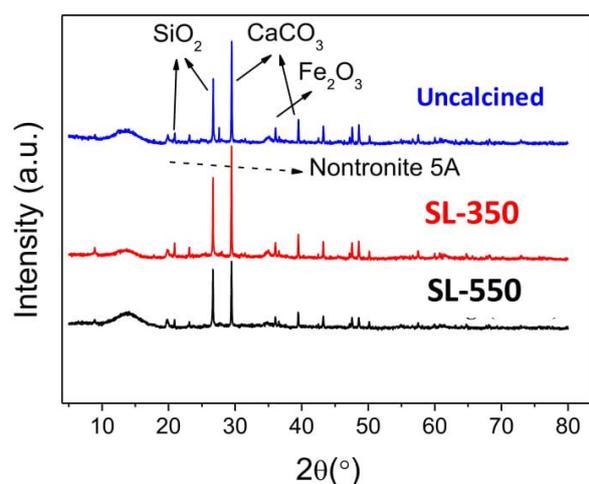


Fig. 1. X-ray diffractograms of the dry sludge (uncalcined) and the two thermally treated materials: sludge (350 °C) and sludge (550 °C).

Table 1
Textural properties determined from N_2 adsorption-desorption isotherms at -196 °C.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
Uncalcined	66	7.1	0.11
SL-350	65	7.9	0.13
SL-550	43	9.5	0.11

V_p : total pore volume was calculated from adsorbed N_2 at $P/P_0 = 0.996$.

It is noteworthy that each structure presents distinct chemical composition. In all cases silicon is present with high proportion (Table 2 and in Supporting Information, Fig. S1). However, in the first morphology the most abundant element detected is iron (40 at.%); with Si, Al and Ca also exceeding 10 at.%. Interestingly manganese was also detected (6.9 at.%) in an important manner. In the second morphology silicon and calcium were the most abundant (more than 30 at.% each), with Fe and Al exceeding 10 at.%. Finally Si and Al are the predominant elements identified in the third morphology.

Interestingly, regardless of the area focused with the microscope only these three morphologies or combinations of them could be observed. The quality of the spatial distribution of the different elements of the sludge was studied by XEDS mapping (Fig. 3) over a particle with an aspect which can be considered as a mixture of the former three morphologies. It can be seen that the elements analysed are rather homogeneously distributed over the sludge although there are zones with predominant elements (Mg, Al and Si) with iron especially present in filament-like areas.

3.2. Catalytic results of the ferric sludges

Ferric sludge has been tested in the total oxidation of propane and toluene to check its catalytic potential in the removal of VOCs. The only reaction product detected in toluene oxidation was CO_2 . In the case of propane, CO_2 was also the main reaction product although small amounts of propene and CO were also observed (yields never exceeding 1%) (Table S1).

Experiments were conducted with the ferric sludge calcined at different temperatures (see supplementary info). The catalyst heat treated at 350 °C (SL-350) was shown to be more active than that at 550 °C (SL-550). We want to note that this sludge is more reactive than a commercial Fe_2O_3 (see details in the Experimental Section). Thus, the temperature required in these conditions to achieve 20% propane conversion (T_{20}) was 370 and 395 °C for the sludge calcined at 350 and 550 °C, respectively, whereas for the pure iron oxide was 420 °C. Similar results were observed for toluene oxidation with values of T_{20} of 240 and 255 °C for the sludge calcined at 350 and 550 °C, respectively, lower than that for pure iron oxide (270 °C).

The higher activity of the catalyst calcined at 350 °C could be due to the higher surface area and better reducibility. TPR profiles of the ferric sludge uncalcined and calcined at 350 and 550 °C (Fig. S2) show similar profiles with three bands at ca. 400, ca. 540 and ca. 650 °C. Among the calcined samples both the onset temperature and the maximum of the low temperature band take place at the lowest temperatures in the catalyst calcined at 350 °C. This higher reducibility could be related to the highest reactivity observed in SL-350.

Unfortunately, the sludge calcined at 350 °C slightly deactivates during the propane oxidation tests (Supporting Information, Fig. S3); in fact it is observed that the conversion achieved in the second catalytic cycle is considerably lower than that of the first cycle. This must be due to the fact that temperatures over 350 °C were required to complete the catalytic run to get total propane

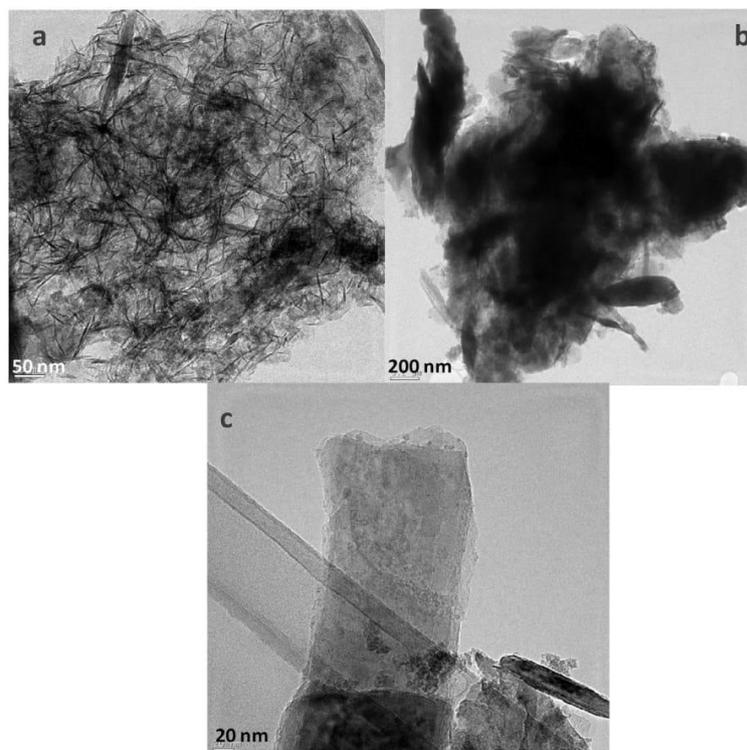


Fig. 2. TEM images of sample SL-550, the ferric sludge calcined at 550 °C, showing different morphologies.

Table 2

Chemical composition (in at.%) of the different morphologies of the ferric sludge calcined at 550 °C observed by EDX.^a

Element	Morphology 1	Morphology 2	Morphology 3
Mg	1.6	3.4	3.0
Al	10.3	14.1	32.8
Si	30.4	32.0	50.3
S	ca. 0	0.7	ca. 0
K	1.7	2.9	8.6
Ca	8.8	32.7	1.0
Mn	6.9	<0.5	<0.5
Fe	40.3	13.9	4.2

^a Normalized at 100% without considering the oxygen and carbon of the sample. Carbon has not been quantified as the grids used for microscopy are made of holey carbon.

conversion and at these temperatures the catalyst sinters, leading to a decrease in the catalytic activity. In contrast, the catalyst calcined at 550 °C is highly stable, obtaining similar conversions in three consecutive cycles. For this reason, we have selected for the comprehensive catalytic study the sludge calcined at 550 °C.

The effect of the space velocity on the conversion of hydrocarbons was studied using the ferric sludge calcined at 550 °C. As can be seen in Fig. 4, the light-off curves shift towards lower reaction temperatures when the contact time increases. Thus, for the standard test 20% conversion is achieved at 395 °C and when the space velocity is 40 times lower that conversion is achieved at 265 °C. It is noteworthy that by using the shortest space velocity the total conversion of propane (100%) is obtained at a temperature that is not high, 375 °C, despite the sigmoidal form of the conversion-

temperature curve which implies a high contribution at high temperatures of mass transfer in detriment of the catalysis role. Although by increasing the catalyst weight the hydrocarbon conversion, must increase with all (almost all) the catalysts, in these experiments using the sludge a very significant increase has been obtained. The oxidation of propane and toluene on metal oxides has been related to reduction-oxidation mechanisms and for the reaction to take place, reducible metal centers are needed. Therefore, there is a temperature below which, if the active centers are not reduced, the hydrocarbon cannot be activated even using high catalyst mass. However, with the ferric sludge it is observed that (using the lowest space velocity) the propane can be activated and transformed at only 200 °C, and in the case of toluene at 125 °C.

One of the possible problems that can arise from the use of the wastes obtained in a water purification plant can be the lack of homogeneity of the sludges generated. In fact, the ferric sludge composition could change along the different seasons of the years due to their different pluviometry. In order to check this, three different samples were taken in three different moments. Thus, a second and a third samples were picked up from the water purification plant 4 and 13 months, respectively, after the first sample was collected. After the heat-treatment at 550 °C the samples were tested for VOCs oxidation, observing an excellent match with the first sample (Supporting Information, Fig. S4).

As mentioned above, the sludge mainly consists of three different morphologies. Unfortunately, the catalytic performance that each morphology could present for activating the hydrocarbons is not easy to be determined as a perfect separation of the three morphologies is not possible. In fact, there are units in which all three can be simultaneously seen. Although we do not have clear

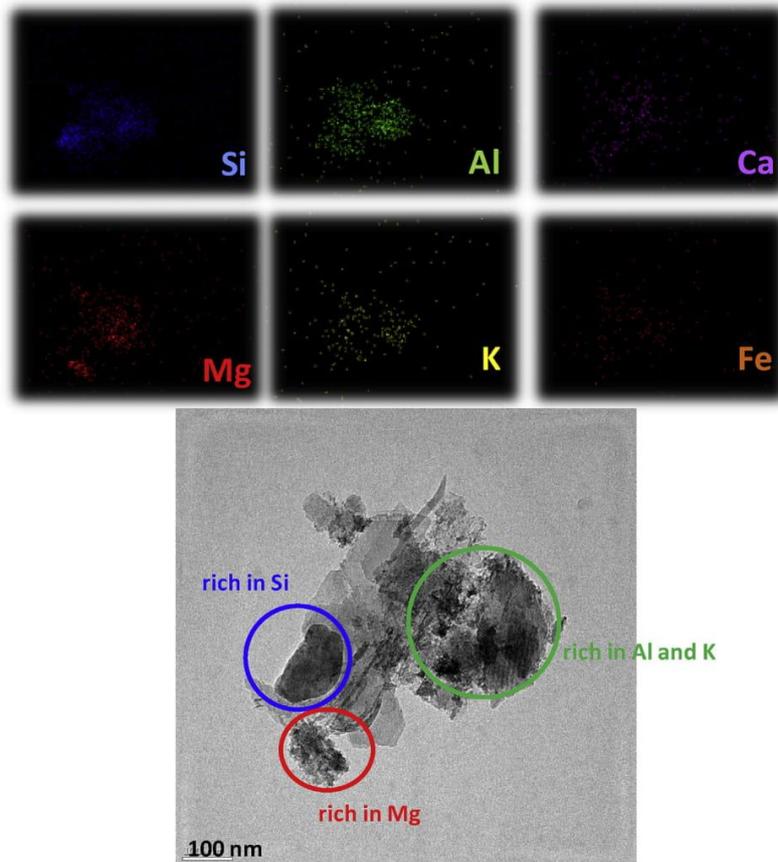


Fig. 3. TEM image with its corresponding XEDS analysis for Si, Al, Ca, Mg, K and Fe of sample SL-550 (ferric sludge calcined at 550 °C).

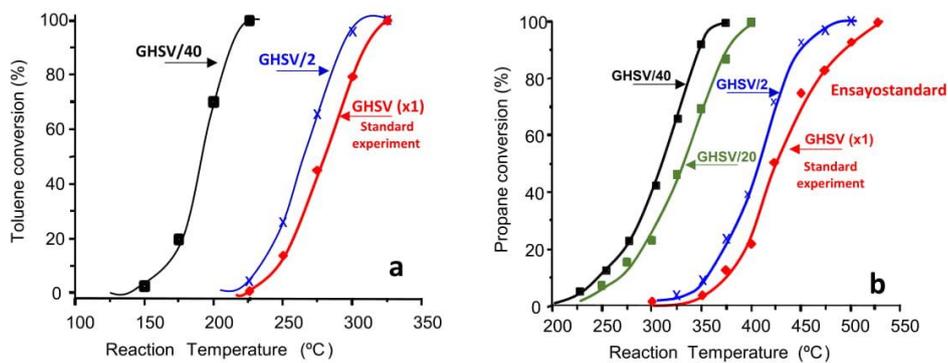


Fig. 4. Variation of the toluene conversion (a) and propane conversion (b) with the reaction temperature for the ferric sludge calcined at 550 °C, SL-550. Influence of the space velocity on the catalytic activity. Reaction conditions in text.

evidences, it is likely that the first morphology is the most active as it presents the highest loading of both iron and manganese. However, the positive role of the others is likely as maybe they, when mixed, could act as a kind of support.

The role of the ferric sludge as a support was also studied. Typical catalysts for the total oxidation of VOCs are based on noble

metals, especially platinum. Accordingly we have prepared one catalyst with platinum (1 wt.%) supported on the ferric sludge. To corroborate that this ferric sludge can be used as a suitable support, a platinum catalyst with the same Pt loading but supported on γ - Al_2O_3 was prepared and tested in the toluene oxidation (Fig. 5). The catalytic activity of the Pt/sludge sample was remarkably better

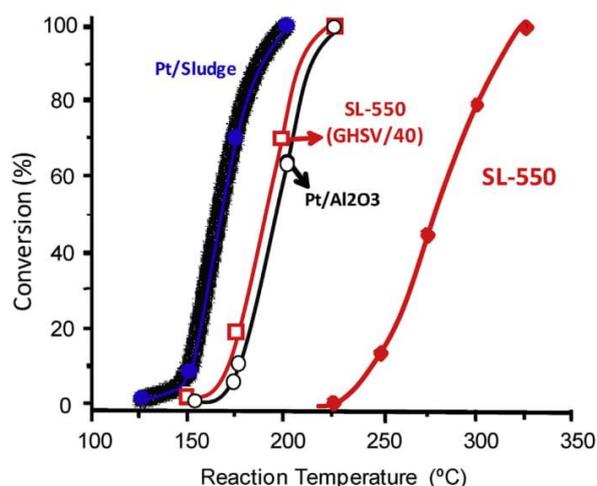


Fig. 5. Variation of the toluene conversion with the reaction temperature for the ferric sludge calcined at 550 °C, SL-550 (●), Pt/Sludge (●), Pt/Al₂O₃ (○). The symbol □ corresponds to the results obtained with the sludge but with a space velocity 40 times lower. Reaction conditions in text.

than those of the bare sludge. Interestingly, Pt/sludge showed higher activity in toluene oxidation than the Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst. We must mention that by decreasing the space velocity (40 times lower) the bare ferric sludge presented similar conversions that the Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst using the standard space velocity.

Stability of the sludge and of Pt/sludge was also studied for toluene oxidation showing stability for, at least, 25 h on line (Fig. 6).

XRD of the platinum catalysts either fresh or spent in reaction (not shown here) do not present appreciable differences with those of the bare supports, with no apparent detection of platinum containing crystalline phases. This must be due to the low platinum loading (1 wt.%) present in the catalyst. In order to check the surface characteristics of these Pt-containing catalysts a study by XPS was conducted. The samples Pt/Sludge and Pt/Al₂O₃ were studied

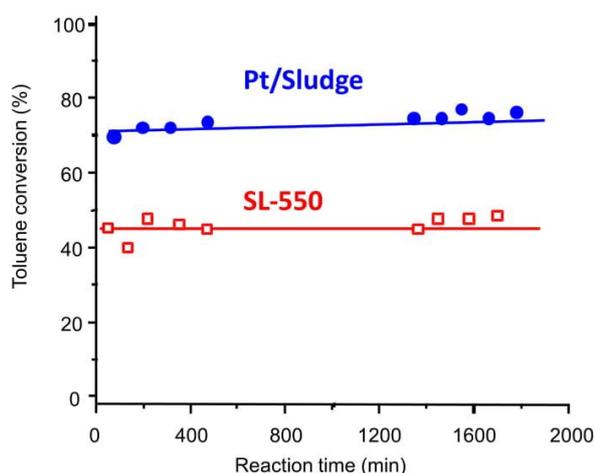


Fig. 6. Evolution of the toluene conversion with the time on line for the sludge calcined at 550 °C, SL-550 (□), and for Pt/sludge (●) at reaction temperatures of 275 °C and 175 °C, respectively. GHSV = 30000 h⁻¹. Remaining reaction conditions in text.

before and after catalysis in the catalytic combustion of toluene. Table 3 includes the surface chemical composition (in atomic concentration %) determined by XPS, and Table 4 the binding energy values (in eV) of the core level signals studied. In the case of Pt, the typical Pt 4f signal cannot be studied due to its overlapping with the Al 2p signal and therefore the Pt 4d core level signal was studied. The ferric sludge presents the typical elements of a clay mineral plus Pt. It can be observed that there are subtle differences in composition between the fresh and spent sample. For instance, the amount of carbon suffers a slight increase from 8.3 to 10.3%, which is due to the formation of coke (although this coke formation is very limited). In fact, the contribution at 284.8 eV of the C 1s signal, assigned to adventitious and graphitic carbon increases from 45 to 58% after catalysis. The percentage of O decreases from 61.0 to 57.1% due to the oxidation of oxygen containing functional groups such a C–O–H and C–O–C and the relative intensity of the contribution at 286.1–286.3 eV decreases from 30 to 14%. The percentages of Mg, Al, Si, Cl, K and Pt increase also after catalysis. However, the percentages of Fe and Ca decrease. The Pt 4d_{5/2} signal for all studied samples shows two contributions at about 317.8 and 315.1 eV which can be assigned to Pt(IV) and Pt(II), respectively. In the Pt/sludge catalyst both Pt(IV) and Pt(II) are present in the same proportion, and this ratio is maintained after use in catalysis. The binding energy values of the other elements (Table 4) indicated that Mg is as Mg(II), Al as Al(III), Si as Si(IV), Cl as Cl⁻, K as K(I) and Ca as Ca(II). The presence of manganese and iron is important for the catalytic performance and in the case of Mn the small amount of this element makes difficult the exact determination of the oxidation state. Apparently Mn is present as Mn(II), Mn(III) and Mn(IV) whereas Fe mainly as Fe(III) although the presence of Fe(II) cannot be ruled out. The same valences are observed for fresh and spent catalyst.

In the case of the commercial catalysts Pt/Al₂O₃ the surface content of C, as expected, is very low and similar before and after catalysis (see Table 3). Unlike the Pt/sludge sample, the relative intensity of the contribution of Pt(IV) increased after catalysis (Serrano-Ruiz et al., 2006) (see Fig. S5) although this did not affect the catalytic performance as a stable performance in catalysis was also observed in this sample after 24 h.

Overall, the XPS data indicate that the Pt/ferric sludge catalyst is quite stable after reaction. In fact, the valences for the different elements are the same before and after reaction, being noteworthy that platinum keeps the same Pt(IV)/Pt(II) ratio. An important difference observed between the Pt/Sludge and Pt/Al₂O₃ is the different amount of surface platinum detected, being ca. 2 times higher in the sample with alumina in spite of the fact that both catalysts contain the same overall loading.

3.3. General remarks

Ferric sludge obtained from the purification of water for human consumption has shown a good catalytic activity in the elimination by total oxidation of two representative volatile organic compounds: propane and toluene. In fact, this ferric sludge presents a catalytic activity one order of magnitude higher than that of a commercial iron oxide. This high catalytic activity observed is likely due to two different effects. In one hand, the sludge contains oxides of elements with high potential as combustion catalysts such as iron and manganese oxides. On the other hand, the surface area of the ferric sludge is reasonably high, this way increasing the number of available metallic active sites. In spite of the fact that the activity per mass of catalyst of the ferric sludge is not comparable to commercial catalysts based on noble metals, its low price can allow the use of much higher amounts of catalysts, thus leading to comparable catalytic performance.

Table 3

Surface composition (in atomic concentration %) of the studied samples; fresh and spent in the catalytic oxidation of toluene.

Sample	C	O	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe	Mn	Pt
Pt/Sludge	8.30	61.0	1.79	5.41	11.0	1.98	0.35	4.70	5.04	0.42	0.10
Pt/Sludge Spent	10.3	57.1	2.24	6.17	12.1	2.58	0.49	4.10	4.48	0.40	0.14
Pt/Al ₂ O ₃	3.52	62.4		33.4							0.34
Pt/Al ₂ O ₃ Spent	3.60	64.0		32.1							0.24

Table 4

Binding energy values (in eV) of the constituent elements of the catalysts; fresh and spent in the catalytic oxidation of toluene.

Sample	C 1s	O 1s	Mg 1s	Al 2p	Si 2p	Cl 2p _{3/2}	K 2p _{3/2}	Ca 2p _{3/2}	Fe 2p _{3/2}	Mn 2p _{3/2}	Pt 4d _{5/2}
Pt/Sludge	284.8 (45)	530.3 (20)	1304.3	74.4	102.4	198.7	293.2	347.6	711.8	641.9	315.0 (60) 317.8 (40)
	286.1 (30)	531.7 (57)									
	288.1 (7)	532.8 (23)									
	289.8 (18)										
Pt/Sludge Spent	284.8 (58)	530.0 (20)	1304.1	74.0	102.2	198.3	292.9	347.3	710.9	641.8	315.2(60) 317.9 (40)
	286.3 (14)	531.3 (56)									
	288.2 (9)	532.5 (24)									
	289.4 (19)										
Pt/Al ₂ O ₃	284.8 (69)	531.1 (78)		74.1							315.1 (60) 317.8 (40)
	286.9 (17)	533.3 (22)									
	288.3 (14)										
Pt/Al ₂ O ₃ Spent	284.8 (49)	531.2 (79)		74.6							315.1 (50) 317.8 (50)
	286.2 (40)	532.8 (21)									
	288.8 (11)										

Moreover, the ferric sludge presents a high catalytic stability, maintaining the same catalytic performance for at least 30 h. Accordingly, the XPS data indicates that the outer layers of the ferric sludge are very stable after reaction as well as the crystalline structure observed by XRD. Interestingly, sludges collected in different times from the purification plant, with an interval of 13 months, present a uniform catalytic performance.

The sludge has also demonstrated to be a good support for platinum, showing higher catalytic activity in the toluene oxidation than a Pt/alumina catalyst, with the same platinum loading and prepared in the same way. The higher activity of Pt/sludge compared to Pt/alumina can be due to the presence of different metals on the sludge. In fact the promotion of Pt/support catalysts by the addition of several metal oxides has been described in the past (Andreeva et al., 2003; Neyertz et al., 2004; Escandón et al., 2003; Choudhary et al., 2002; García et al., 2011). This improvement has been reported in terms of both catalytic activity and resistance to poisoning. A close contact between platinum particles and metal species usually modifies redox properties, platinum oxidation states and platinum crystallite size; these three factors have been proposed to enhance the catalytic activity (García et al., 2015; Ferreira et al., 2004). In the present work the same oxidation state has been observed for platinum employing alumina and the sludge as supports. However, a higher Pt surface concentration has been observed in the catalyst with alumina, likely showing a higher dispersion on the surface, which can affect the reactivity (Garetto and Apesteguía, 2001). The best performance of Pt/sludge over Pt/alumina could also be related to the mesoporosity of the sludge as platinum is mainly located on the mesopores maybe allowing a better diffusion of reactants. Moreover, the sludge presents active metal oxides like iron and manganese oxide in contrast with alumina which is poorly active.

Pt supported on the ferric sludge has also shown a high stability in catalysis (at least 30 h on line). Accordingly XPS results suggest a reasonable stability, although after reaction a slight increase in the amount of carbon deposited and platinum was observed. No apparent changes in the crystalline structure were observed by XRD.

It is unusual that the gas effluents in industry consist of a unique volatile organic compound. Therefore, it is important to know what effect on the catalytic activity has the interactions between the different compounds of a mixture of VOCs. In fact, the results obtained with single VOCs rarely are coincident with those obtained using mixtures and these results are very difficult to be predicted. It is quite frequent that the VOCs conversion using mixtures are lower than when a single VOC is tested and this is due to the existence of competitive mechanisms (adsorption, reaction) in the total oxidation of several components (Barresi and Baldi, 1994; Musialik-Piotrowska and Syczewska, 1989). Following, we show the effect of the mixture of hydrocarbons, carbon dioxide and water over the catalytic performance. Thus, the final experiments simulating applied industrial conditions were carried out with the Pt supported on the ferric sludge catalyst. These tests were conducted using high space velocity (180000 h⁻¹) and including in the feed toluene, propane and water (Fig. 7). In a first period, only toluene in air was fed. Thus, working at 200 °C, toluene conversion of ca. 20% was observed. Interestingly in the second period in which propane was added together with toluene a slight increase in the toluene conversion until ca. 40% was observed. It is possible that the presence of propane tends to reduce the platinum of the catalyst since it has been reported that platinum is more efficient for VOC oxidation if it is partially reduced. In fact, platinum catalysts performs optimally if working in hydrocarbon-rich conditions (Yamamoto and Uchida, 1998; García et al., 2014). At this temperature (200 °C) the propane conversion observed was very low (<2%). If carbon dioxide is added to the feed a decrease of the toluene conversion until ca. 20% is observed. Finally, if water was also fed, neither toluene nor propane transformations were observed, showing that water exerts a deleterious effect on the catalytic activity. This effect of water is likely due to the blocking of catalytic active sites on the surface of the catalyst by the molecules of water or also to the competitive adsorption on the active sites between the hydrocarbons and the water molecules (Soares et al., 2016; Wu et al., 2014; Pan et al., 2009).

The same procedure was followed at reaction temperatures of 210 and 225 °C. At 210 °C the toluene conversion reached ca. 30%

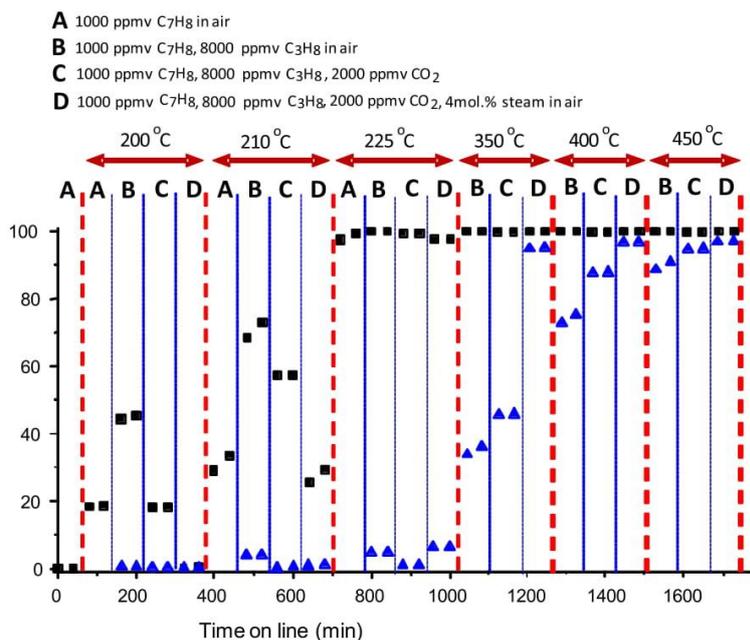


Fig. 7. Evolution of the toluene conversion (■) and the propane conversion (●) with the time on line for the Pt/sludge catalyst. GHSV = 180000 h⁻¹ in all cases. Reaction temperatures varied from room temperature to 350 °C. Conditions: A: 1000 ppmv toluene in air; B: 1000 ppmv toluene and 8000 ppmv propane in air; C: 1000 ppmv toluene, 8000 ppmv propane and 0.2%CO₂ in air; D: 1000 ppmv toluene, 8000 ppmv propane, 0.2%CO₂ and 4% mol water steam in air.

without propane and ca. 70% in the presence of propane. Again the presence of the alkane promoted the toluene transformation. Similarly to the experiment at 200 °C the addition of CO₂ decreased the catalytic activity of these catalysts. Unlike the experiment conducted at 200 °C the addition of water did not mean the total deactivation of the catalyst although a remarkable lower toluene conversion (ca. 20%) was observed.

In the case of propane transformation, propane conversions of ca. 5% were observed without water and hardly 1% with CO₂ and water. At 225 °C both toluene and propane conversions increased following the same trend observed at lower temperatures. At this temperature, the toluene conversion almost reaches 100% for all the experiments whereas the propane conversion is low in all cases. In order to obtain higher propane conversions higher temperatures were used. Thus, at 350 °C around 30% of propane was converted and surprisingly the addition of CO₂ and water led to an enhanced reactivity. Finally by increasing the reaction temperature until 450 °C most of propane (<90%) was transformed. Therefore the conclusions derived from this experiment are:

- i) Toluene is more reactive than propane and comparable conversions can be obtained at reaction temperatures remarkably lower. Surprisingly, at a fixed space velocity the toluene conversion increases with the presence of propane in the feed. As expected, the presence in the feed of both carbon dioxide and water is deleterious leading to a decrease of the toluene conversion.
- ii) Interestingly, the presence of carbon dioxide or water in the feed leads to an increase of the propane conversion.
- iii) Pt supported on the ferric sludge is reasonably active as total hydrocarbons conversions even in the least favourable conditions (presence of water, CO₂ and high space velocity) were achieved at temperatures relatively low (450 °C).

4. Conclusions

Ferric sludge obtained from the purification of water can be used as an efficient catalyst for the removal of volatile organic compounds (VOCs) either bare or as a support for platinum. Although the activity per mass of catalyst of the ferric sludge is not comparable to commercial catalysts based on noble metals, its low price can allow the use of much higher amounts of catalysts, thus leading to comparable conversions. This ferric sludge was also studied as a support for platinum and its catalytic performance was compared to a Pt/γ-alumina catalyst showing higher catalytic activity, thus demonstrating that ferric sludge could also be used as an efficient support. Both the bare sludge and the platinum catalysts supported on the sludge have demonstrated an excellent catalytic stability.

Notes

The authors declare no competing financial interests.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the DGICYT in Spain CTQ2012-37925-C03-2, CTQ2015-68951-C3-1-R and CTQ2015-68951-C3-3-R. Authors from UV thank the University of Valencia (UV-INV-AE16-484416 project) and MINECO (MAT2017-84118-C2-1-R project) for funding. Finally, authors thank the Electron Microscopy Service of SCSIE of Universitat de València for their support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.002>.

References

- Andreeva, D., Nedyalkova, R., Ilieva, L., Abrashev, M.V., 2003. Nanosize gold-ceria catalysts promoted by vanadia for complete benzene oxidation. *Appl. Catal. Gen.* 246, 29–38.
- Ashokkumar, M., Narayanan, N.T., Gupta, B.K., Reddy, A.L.M., Singh, A.P., Dhawan, S.K., Chandrasekaran, B., Rawat, D., Talapatra, S., Ajayan, P.M., Thanikaivelan, P., 2013. Conversion of industrial bio-waste into useful nanomaterials. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1, 619–626.
- Balakrishnan, M., Batra, V.S., Hargreaves, J.S.J., Pulford, I.D., 2011. Waste materials - catalytic opportunities: an overview of the application of large scale waste materials as resources for catalytic applications. *Green Chem.* 13 (1), 16–24.
- Barresi, A.A., Baldi, G., 1994. Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures: reciprocal inhibition effects and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2964–2974.
- Bennett, J.A., Wilson, K., Lee, A.F., 2016. Catalytic applications of waste derived materials. *J. Mater. Chem. A* 4, 3617–3637.
- Choudhary, T.V., Banerjee, S., Choudhary, V.R., 2002. Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Appl. Catal. Gen.* 234, 1–23.
- Ebeling, J.M., Sibrell, Ph.L., Ogden, S.R., Summerfelt, S.T., 2003. Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. *Aquacult. Eng.* 29, 23–42.
- Escandón, L.S., Ordóñez, S., Diez, F.V., Sastre, H., 2003. Methane oxidation over vanadium-modified Pd/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today* 78, 191–196.
- Ferreira, R.S.G., de Oliveira, P.G.P., Noronha, F.B., 2004. Characterization and catalytic activity of Pd/V₂O₅/Al₂O₃ catalysts on benzene total oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 50, 243–249.
- Gallegos, M.V., Falco, L.R., Peluso, M.A., Sambeth, J.E., Thomas, H.J., 2013. Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc-carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination. *Waste Manag.* 33, 1483–1490.
- García, T., Agouram, S., Taylor, S.H., Morgan, D., Dejoj, A., Vázquez, M.I., Solsona, B., 2015. Total oxidation of propane in vanadia-promoted platinum-alumina catalysts: influence of the order of impregnation. *Catal. Today* 254, 12–20.
- García, T., Solsona, B., Taylor, S.H., 2014. In: Duprez, D., Cavani Imperial College Press, F. (Eds.), *The Catalytic Oxidation of Hydrocarbon Volatile Organic Compounds. Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis*, pp. 51–90.
- García, T., Weng, W., Solsona, B., Carter, E., Carley, A.F., Kiely, C.J., Taylor, S.H., 2011. The significance of the order of impregnation on the activity of vanadia promoted palladium-alumina catalysts for propane total oxidation. *Catal. Sci. Technol.* 1, 1367–1375.
- Garetto, T.F., Apesteguía, C.R., 2001. Structure sensitivity and in situ activation of benzene combustion on Pt/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 32, 83–94.
- Hargreaves, J.S., Alharthi, A.I., 2016. Biogenic and bio-structured inorganic materials in heterogeneous catalysis: a brief overview. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 296–303.
- Heck, R.M., Farrauto, R.J., 2002. *Catalytic Pollution Control*, second ed. Wiley-Interscience, New York.
- Herrera, S.L., Hoyos, D.A., Palacio, L.A., Pizarro, J.L., Aguado, R., 2013. Synthesis of industrial waste based metal catalysts for oxidative dehydrogenation of propane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 7341–7349.
- Klose, F., Scholz, P., Kreisel, G., Ondruschka, B., Kneise, R., Knopf, U., 2000. Catalysts from waste materials. *Appl. Catal. B Environ.* 28, 209–221.
- Kolar, P., Kastner, J.R., 2010. Low-temperature catalytic oxidation of aldehyde mixtures using wood fly ash: kinetics, mechanism, and effect of ozone. *Chemosphere* 78, 1110–1115.
- Koohestanian, A., Hosseini, M., Abbasian, Z., 2008. The separation method for removing of colloidal particles from raw water. *Am.-Eurasian J. Agric. Environ. Sci.* 4, 266–273.
- Lebedeva, O.E., Sarmurzina, A.G., 2000. Industrial wastes as catalyst precursors: VOC oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 26, L1–L3.
- Liotta, L.F., 2010. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Appl. Catal. B Environ.* 100, 403–412.
- Maroufi, S., Mayyas, M., Sahajwalla, V., 2017. Novel Synthesis of Silicon Carbide Nanowires from e-Waste. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (5), 4171–4178.
- Musialik-Piotrowska, A., Syczewska, K., 1989. Destruction of volatile organic mixtures by catalytic combustion. *Environ. Protect. Eng.* 15, 117–126.
- Neyertz, C., Volpe, M., Gigola, C., 2004. Methane combustion over Pd/ γ -Al₂O₃ and Pd-VOx/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. Gen.* 277, 137–145.
- Pan, H., Xu, M., Li, Z., Huang, S., He, C., 2009. Catalytic combustion of styrene over copper based catalyst: inhibitory effect of water vapor. *Chemosphere* 76, 721–726.
- Pulford, I.D., Hargreaves, J.S.J., Durišová, J., Kramulova, B., Girard, C., Balakrishnan, M., Batra, V.S., Rico, J.L., 2012. Carbonised red mud—a new water treatment product made from a waste material. *J. Environ. Manag.* 100, 59–64.
- Ramavandi, B., 2014. Treatment of water turbidity and bacteria by using a coagulant extracted from *Plantago ovata*. *Water Resour. Ind.* 6, 36–50.
- Ruan, J., Dong, L., Huang, J., Huang, K., Dong, H., Zhang, T., Qiu, R., 2017. Vacuum-gasification-condensation of waste toner to produce industrial chemicals and nanomaterials. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (6), 4923–4929.
- Serrano-Ruiz, J.C., Huber, G.W., Sánchez-Castillo, M.A., Dumesic, J.A., Rodríguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A., 2006. Effect of Sn addition to Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts: an XPS, ¹¹⁹Sn Mössbauer and microcalorimetry study. *J. Catal.* 241, 378–388.
- Soares, O.S.G.P., Orfao, J.J.M., Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., 2016. Oxidation of mixtures of ethyl acetate and butyl acetate over cryptomelane and the effect of water vapor. *Environ. Prog. Sustain.* 35/5, 1324–1329.
- Sushil, S., Scholz, P., Pollok, K., Ondruschka, B., Batra, V.S., 2011. Application of industrial waste based catalysts for total oxidation of propane. *Chem. Eng. J.* 166 (2), 568–578.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069.
- Vilarrasa-García, E., Cecilia, J.A., Rodríguez-Aguado, E., Jiménez-Jiménez, J., Cavalcante Jr., C.L., Azevedo, D.C.S., Rodríguez-Castellón, E., 2017. Amino-modified pillared adsorbent from water-treatment solid wastes applied to CO₂/N₂ separation. *Adsorption* 23, 405–431.
- Wu, J., Xia, Q., Wang, H., Li, Z., 2014. Catalytic performance of plasma catalysis system with nickel oxide catalysts on different supports for toluene removal: effect of water vapor. *Appl. Catal. B Environ.* 156, 265–272.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Sun, T., 2014. Comparison of sewage sludge- and pig manure-derived biochars for hydrogen sulfide removal. *Chemosphere* 111, 296–303.
- Yamamoto, H., Uchida, H., 1998. Oxidation of methane over Pt and Pd supported on alumina in lean-burn natural-gas engine exhaust. *Catal. Today* 45, 147–151.

Ferric sludge derived from the process of water purification as an efficient catalyst and/or support for the removal of volatile organic compounds

Rut Sanchis ¹, Ana Dejoz ¹, Isabel Vázquez¹, Enrique Vilarrasa-García ², José Jiménez-Jiménez ², Enrique Rodríguez-Castellón ^{2*}, José M. López Nieto ³, Benjamín Solsona ^{1*}.

¹ Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València, C/ Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain. Email: benjamin.solsona@uv.es

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain. Email: castellon@uma.es

³ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

SUPPORTING INFORMATION

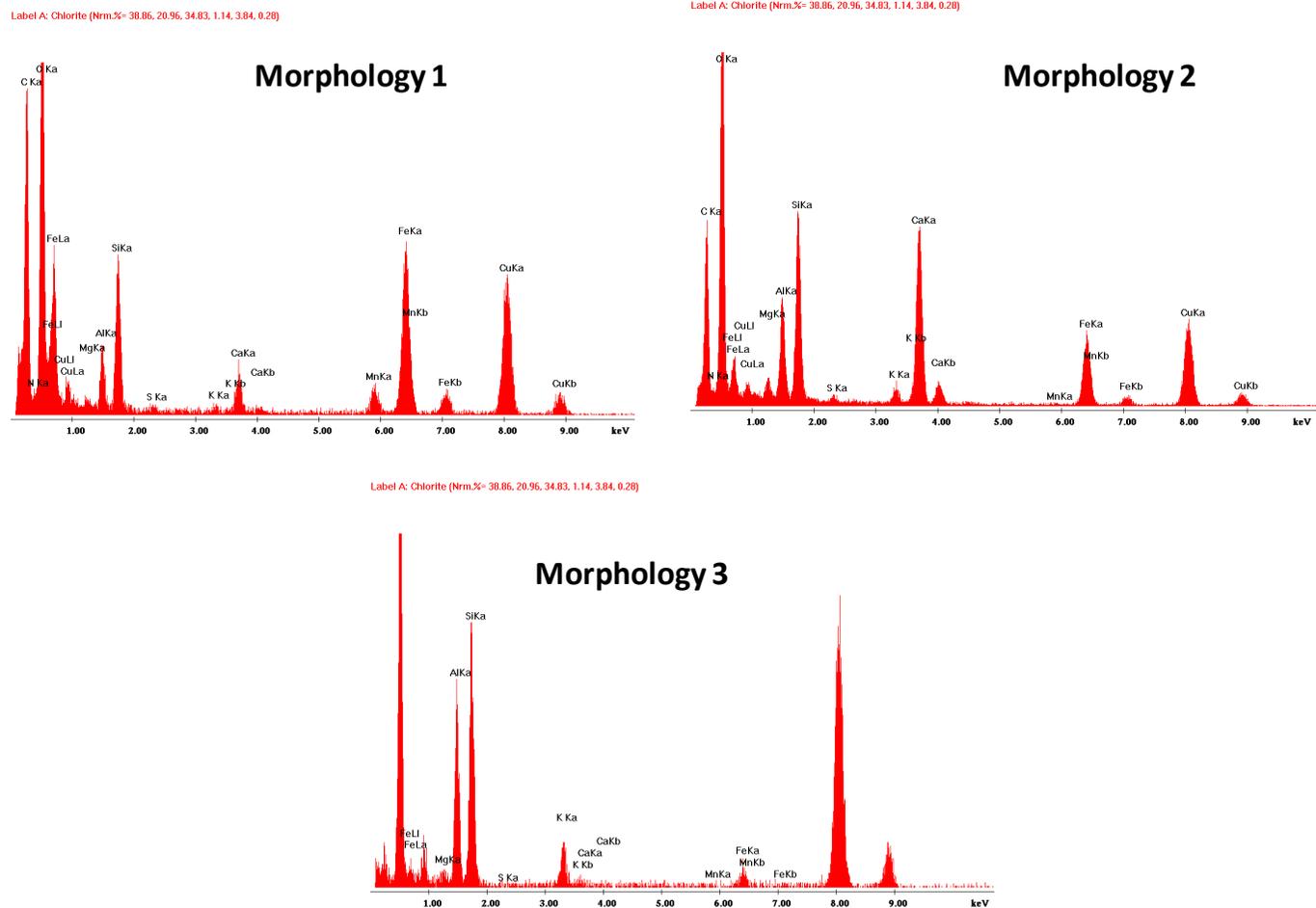


Figure S1. EDX of the different morphologies observed in the sludge calcined at 550°C (SL-550).

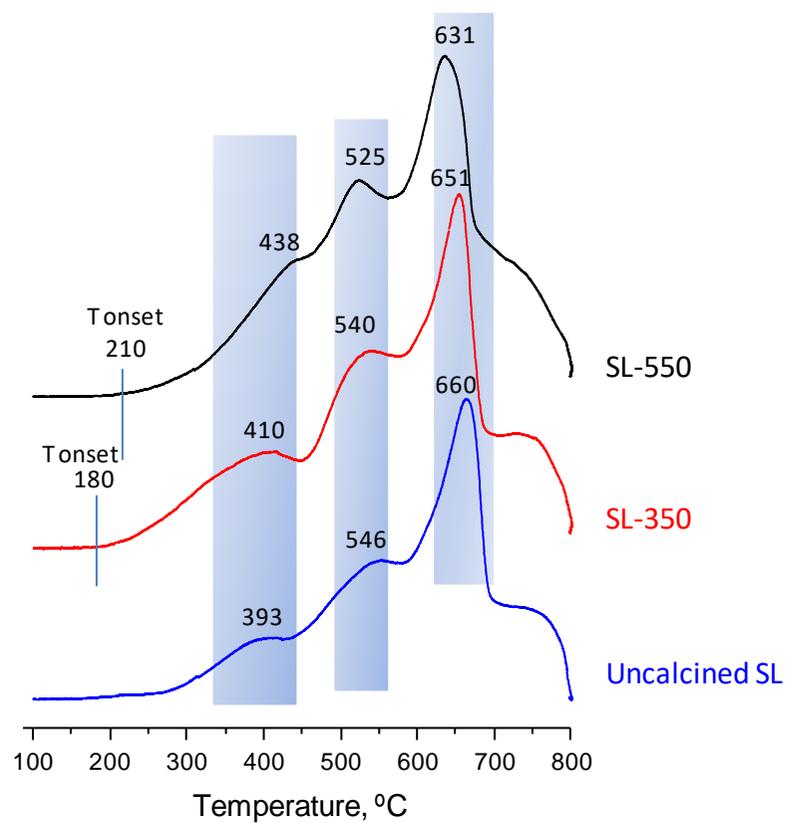


Figure S2. TPR profiles of the ferric sludges heat-treated at different temperatures.

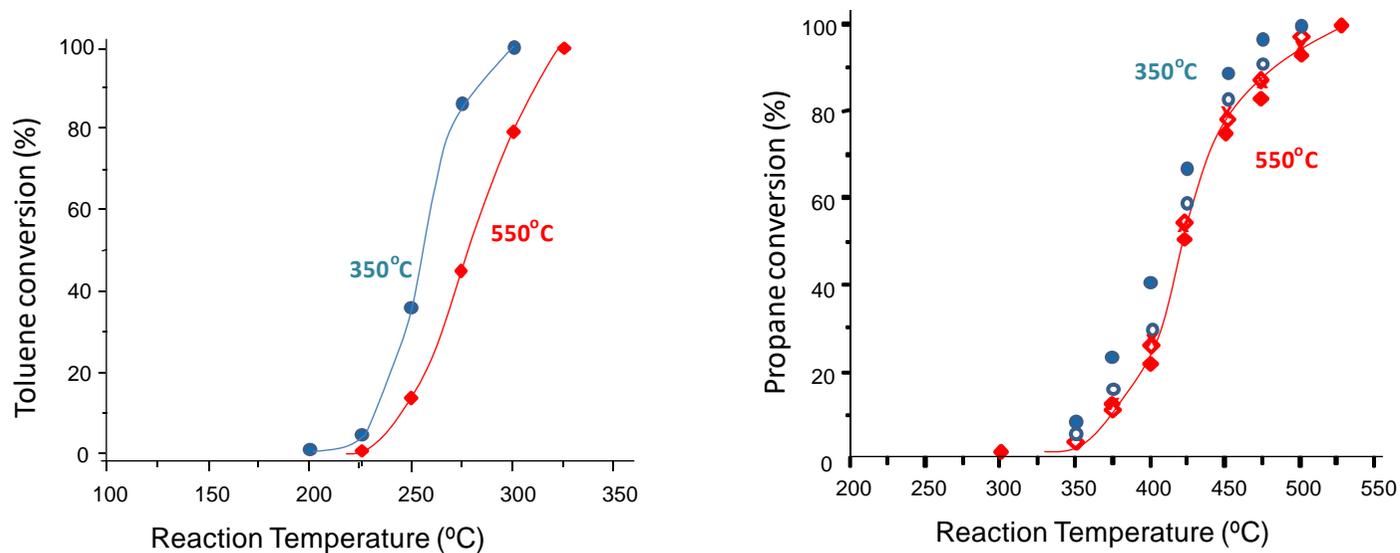


Figure S3. Variation of the toluene conversion (a) and propane conversion (b) with the reaction temperature for the ferric sludge calcined at 550°C (SL-550, ●○ x) and at 350°C (SL-350, ●○). Full symbols refer to fresh catalysts (1st cycle), open symbols refer to the 2nd cycle and x to the 3rd cycle. Reaction conditions in text.

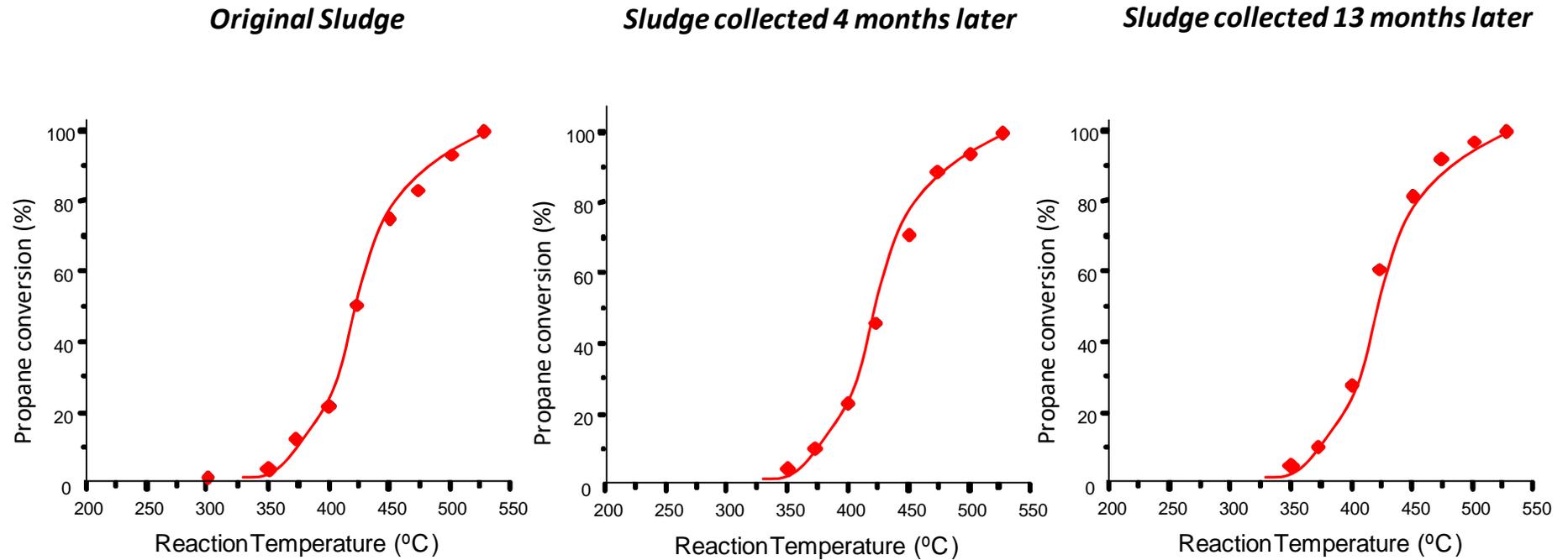


Figure S4. Variation of the propane conversion with the reaction temperature for the ferric sludge calcined at 550°C (SL-550) collected in different periods in the water purification plant. Reaction conditions in text.

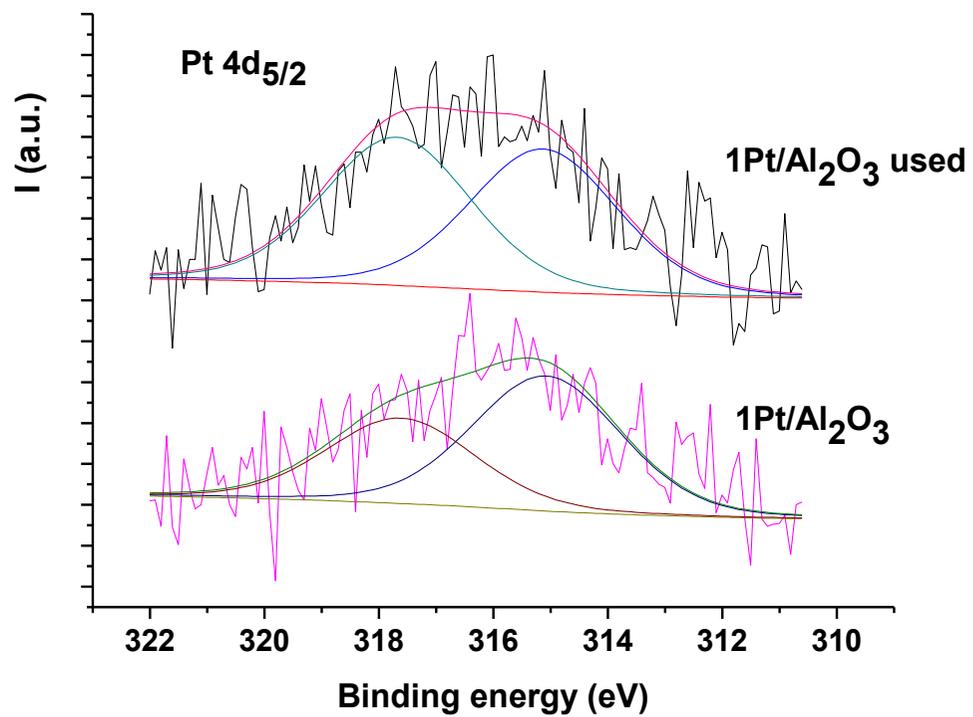


Figure S5. Pt 4 d_{5/2} XPS spectra of Pt/alumina catalyst.

Table S1. C-balance and CO₂ selectivity in the experiments of the Figures 4, 5 and 7.

Figure 4a	GHSV/40		GHSV/2			GHSV standard	
SL-550	Temperature (°C)	C-balance (%)	Temperature (°C)	C-balance (%)	Temperature (°C)	C-balance (%)	
Toluene	175	98.4	250	104.8	250	99.2	
Only CO ₂ was detected	200	96.4	275	97.2	275	96.4	
	225	101.2	300	98.0	300	95.3	
in all cases			325	96.4	325	99.4	

Figure 4b	GHSV/40			GHSV/20			GHSV/2			GHSV standard		
SL-550	Temperature (°C)	C-balance (%)	Selectivity to CO ₂ (%)	Temperature (°C)	C-balance (%)	Selectivity to CO ₂ (%)	Temperature (°C)	C-balance (%)	Selectivity to CO ₂ (%)	Temperature (°C)	C-balance (%)	Selectivity to CO ₂ (%)
Propane	275	102.8	100	275	103.2	96.8	375	96.5	97.4	400	103.4	95.7
	300	100.2	100	300	101.4	100	400	98.4	98.7	425	101.7	97.0
Low accuracy	325	99.5	100	325	97.2	100	425	97.7	100	450	96.6	100
for C ₃ H ₆	350	98.4	100	350	96.5	100	450	97.0	100	475	97.4	100
quantification	375	99.7	100	375	98.7	100	475	99.4	100	500	101.8	100
				400	99.0	100	500	99.7	100	525	98.1	100

Resultados en la eliminación de VOCs.

Figure 5	Pt/Sludge		SL-550 GHSV/40		Pt/Alumina		SL-550 GHSV standard		
	Temperature (°C)	C-balance (%)	Temperature (°C)	C-balance (%)	Temperature (°C)	C-balance (%)	Temperature (°C)	C-balance (%)	
Toluene	175	98.2	175	98.4	175	100.3	250	99.2	
Only CO ₂ was	200	104.7	200	96.4	200	105.2	275	96.4	
detected			225	101.2	225	103.1	300	95.3	
in all cases							325	99.4	
Figure 7	Toluene and/or propane (mixtures)								
Experiment	C-balance (%)	Experiment	C-balance (%)	Experiment	C-balance (%)	Experiment	C-balance (%)	Experiment	C-balance (%)
1	-	10	99.4	19	97.7	28	99.0	37	97.5
2	-	11	104.4	20	100.4	29	102.2	38	97.2
3	105.4	12	100.4	21	99.0	30	100.9	39	100.1
4	104.2	13	100.1	22	100.0	31	96.7	40	100.2
5	100.1	14	99.5	23	102.2	32	98.6	41	110.0
6	100.3	15	100.9	24	100.7	33	100.7	41	101.2
7	98.7	16	99.8	25	99.2	34	96.1	43	97.2
8	99.6	17	100.8	26	92.3	35	100.5	44	97.5
9	95.9	18	99.5	27	98.9	36	97.6		

Referencias:

- [1] <https://www.sigmaaldrich.com/spain.html>. Revisado en diciembre 2020.
- [2] **Barbosa, A.L., Herguido, J., Santamaría, J.** Catal. Today 64 (2001) 43-50.
- [3] **Sazonov, V.A., Ismagilov, Z.R., Prokudina, N.A.** Catal. Today 47 (1999) 149-153.
- [4] **Zhang, Y., Deng, J., Zhang, L., Dai, H.** Chin. Sci. Bull. 59 (2014) 3993-4002.
- [5] **Kobayashi, T., Guilhaume, N., Miki, J., Kitamura, N., Haruta, M.** Catal. Today 32 (1996) 171-175.
- [6] **Kim, I.H., Park, E.J., Park, C.H., Han, S.W., Seo, H.O., Kim, Y.D.** Catal. Today 295 (2017) 56-64.
- [7] **Cheng, K.Y., Chang, C.Y., Hsieh, Y.H., Yao, K.S., Cheng, T.C., Cheng, C.Y.** Adv. Mater. Res. 47-50 (2008) 335-338.
- [8] **Nogueira, F.G.E., Lopes, J.H., Silva, A.C., Lago, R.M., Fabris, J.D., Oliveira, L.C.A.** Appl. Clay Sci. 51 (2011) 385-389.
- [9] **Solsona, B.E., García, T., Jones, C., Taylor, S.H., Carley, A.F., Hutchings, G.J.** Appl. Catal. A: Gen. 312 (2006) 67-76.
- [10] **Duran, F. G., Barbero, B. P., Cadus, L. E., Rojas, C., Centeno, M. A., Odriozola, J. A.** Appl. Catal. B: Environ. 92 (2009) 194-201.
- [11] **Qin, L., Huang, X., Zhao, B., Wang, Y., Han, J.** Catal. Letters 150(3) (2020) 802-814.
- [12] **Li, Z., Yan, Q., Jiang, Q., Gao, Y., Xue, T., Li, R., Liu, Y., Wang, Q.** Appl. Catal. B: Environ. 269 (2020) 118827.
- [13] **Baldi, M., Sánchez-Escribano, V., Gallardo Amores, J.M., Milella, F., Busca, G.** Appl. Catal. B 17 (1998) L175-L182.
- [14] **Gu, D., Schuth, F.** Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 313-344.
- [15] **Park, K., Jung, J.H., Seo, H., Kwon, O.** Microp. Mesop. Mat. 121 (2009) 219-225.
- [16] **Carabineiro, S.A.C., Bogdanchikova, N., Tavares, P.B., Figueiredo, J.L.** RSC Adv. 2 (2012) 2957-2965.
- [17] **Grosvenor, A.P., Kobe, B.A., Biesinger, M.C., McIntyre, N.S.** Surf. Interf. Analysis 36 (2004) 1564-1574.
- [18] **Lin, T.C., Seshadri, G., Kelber, J.A.** Appl. Surf. Sci. 119 (1997) 83-92.

- [19] **Galtayries, A., Sporcken, R., Riga, J., Blanchard, G., Caudano, R. J.** Electron Spectrosc. 88 (1998) 951-956.
- [20] **Barr, T.L.** J. Phys. Chem-US, 82 (1978) 1801-1810.
- [21] **Li, C., Shen, Y., Jia, M., Sheng, S., Adebajo, M.O., Zhu, H.** Catal. Commun. 9 (2008) 355-361.
- [22] **Bahlawaue, N.** Appl. Catal. B: Environ. 67 (2006) 168-176.
- [23] **Solsona, B., Davies, T.E., García, T., Vázquez, I., Dejoz, A., Taylor, S.H.** Appl. Catal. B 84 (2008) 176-184.
- [24] **Solsona, B., Pérez-Cabero, M., Vázquez, I., Dejoz, A., García, T., Álvarez-Rodríguez, J., El-Haskouri, J., Beltrán, D., Amorós, P.** Chem. Eng. J. 187 (2012) 391-400.
- [25] **Monnier, J. R., Keulks, G.W.** J. Catal. 68 (1981) 51-66.
- [26] **An, N., Yu, Q., Liu, G., Li, S., Jia, M., Zhang, W.** J. Hazard. Mater. 186 (2011) 1392-1397.

**5. DHO de etano a
etileno empleando
catalizadores basados en
óxido de níquel.**

5.1. Catalizadores de óxido de níquel para la DHO de etano.

Hay un número importante de reacciones (Tabla 1.5) desarrolladas a nivel industrial en el que compuestos parcialmente oxigenados de alto valor se sintetizan a partir de olefinas. Las olefinas de bajo peso molecular se obtienen en su gran mayoría mediante el proceso de pirólisis con vapor (steam cracking). Este proceso es muy ineficiente energéticamente y presenta importantes inconvenientes (tal como se ha descrito en la introducción). Por otra parte, los alcanos ligeros se obtienen de una manera más sencilla a partir de petróleo y de gas natural, lo que se traduce en un precio en el mercado sustancialmente inferior al de su olefina correspondiente. Por tanto, el uso de alcanos para su transformación en olefinas o en compuestos que se obtienen a partir de olefinas presenta un alto interés aplicado. Y es especialmente interesante si para la síntesis de las olefinas se evita el uso de la pirólisis con vapor.

Siendo el etileno la materia prima más importante de la industria petroquímica, la deshidrogenación oxidativa de etano se propone como la mejor opción (o una de las mejores) para la síntesis de etileno.

Como se ha comentado anteriormente los catalizadores basados en óxido de níquel son juntamente con el sistema catalítico basado en óxidos mixtos de Mo, V y Te los catalizadores que presentan los resultados más prometedores en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

El uso de catalizadores basados en óxidos de níquel para la DHO de etano fue puesto en valor por los trabajos pioneros del grupo de investigación de Lemonidou [1] y de la compañía Symyx [2]. El óxido de níquel (NiO) es un óxido metálico con propiedades semiconductoras (es un semiconductor tipo p) que activa muy fácilmente los alcanos de bajo peso molecular, como el etano [3]. Sin embargo, la activación de la molécula de etano por el óxido de níquel es muy poco selectiva a etileno, generando una alta formación de óxidos de carbono. Por ello, a priori, no parece ser un sistema muy interesante. Chen y col. [4] estudiaron una serie de óxidos de níquel puros sometidos a diferentes tratamientos térmicos como catalizadores en la deshidrogenación oxidativa

de etano. Aunque los resultados catalíticos no fueron óptimos, los autores observaron que la formación de la olefina se veía favorecida por la disminución de la concentración de especies de oxígeno no estequiométrico (exceso de oxígeno). Esta conclusión sugirió que la incorporación de algún heteroátomo a la red cristalina del NiO también podría incrementar la selectividad a etileno puesto que puede reducir la cantidad de oxígeno sobreestequiométrico. En efecto, la adición de promotores con características adecuadas da lugar a un drástico aumento de la selectividad a olefina. Así, Lemonidou y col. [5] observaron que adicionando bajas concentraciones de Nb a la estructura del NiO y controlando la composición la selectividad a etileno podía aumentar desde un 20% en el catalizador de NiO sin dopar hasta valores de 80% en el catalizador dopado con niobio. Según estos investigadores, el catalizador óptimo consiste en una disolución de cationes Nb^{5+} incorporados en la red de NiO. Sin embargo, el contenido de Nb no puede ser elevado puesto que a contenidos de Nb superiores al 15-20 % en peso se produce la segregación de las fases de NiO y Nb_2O_5 , lo que conduce a una disminución de la selectividad a etileno. La caracterización de estos catalizadores relacionó la mejora catalítica observada por la adición de Nb al hecho de que el Nb presenta un radio iónico adecuado, una valencia apropiada, buenas propiedades como donador de electrones y al hecho de que la presencia de los cationes de Nb hace disminuir el número de vacantes catiónicas. También se sugirió que el Nb se incorpora a la red de NiO y esto modifica las propiedades electrónicas del NiO, en este caso, mejorando las propiedades catalíticas en la DHO de etano [1,5].

Con anterioridad a los catalizadores de NiO dopados con Nb ya se había descrito el comportamiento catalítico de otros catalizadores de níquel, aunque con peores resultados. Catalizadores de níquel soportado sobre la zeolite Y (ya sea en su forma ácida H-Y o potásica K-Y) se probaron en esta reacción [6-8] y se llegó a la conclusión de que las zeolitas ácidas eran preferibles a las no ácidas.

Una de las grandes ventajas de los catalizadores basados en óxidos de níquel respecto de anteriores catalizadores, como los de óxido de vanadio soportados, radica en la no formación de CO y en el hecho de que en los catalizadores óptimos la selectividad a etileno apenas cae al aumentar la conversión de etano hasta niveles de conversión de aprox un 40%. Esto es así, porque en los catalizadores óptimos basados

en NiO la reactividad de etileno es considerablemente inferior a la de etano [9], lo que permite altos rendimientos a olefina.

No sólo el Nb produce un drástico aumento de la formación de la olefina. Así, la adición al NiO de otros elementos como el estaño (Sn) [10], el wolframio (W) [9, 11], el tántalo (Ta) [12] o el circonio (Zr) [13] producen un efecto positivo similar al del Nb. En todos los casos, la cantidad óptima de promotor no es muy alta y, una vez se supera un 20% en peso del óxido del promotor, la selectividad a etileno disminuye.

El efecto promotor está probablemente ligado a la disminución de la concentración de especies de oxígeno electrofílicas y de níquel no estequiométrico con valencia +3. Este positivo efecto tiene lugar tanto si el promotor se incorpora a la red del NiO (por ejemplo, cuando se añade Nb) como si hay un contacto íntimo del NiO con pequeños cristales del óxido del promotor (como en el caso de Sn) [14]

Para conocer qué promotores son más adecuados se han llevado a cabo un par de estudios en los que se añadía al NiO una serie de elementos con diferentes características [15,16]. En estos trabajos se llegó a la conclusión de que los óxidos de metales alcalinos no eran adecuados para esta reacción, mientras que los elementos más eficientes tenían una valencia del cation de +4 o superior. Es un concepto conocido en química inorgánica que la adición de metales con estados de oxidación bajo promueve que el óxido metálico huesped, en este caso el NiO, presente estados de oxidación elevados. Así, la adición de potasio, hace que el óxido de níquel presente una alta concentración de especies Ni^{3+} , con un exceso de oxígeno que favorece la formación de CO_2 . Sin embargo, la adición de metales con altos estados de oxidación favorece que se mantenga baja la valencia del NiO (en este caso +2 pues nos encontramos en una atmósfera con oxígeno). Entonces, la incorporación de metales con alta valencia disminuye la cantidad de especies de oxígenos no selectivas y por tanto favorece la formación de la olefina. En general, al aumentar la valencia del cation que se añade al NiO disminuye la cantidad y labilidad del oxígeno no selectivo, disminuyendo la concentración de las especies de oxígeno electrofílicas. En la referencia [16] se vió que la selectividad a etileno aumentaba cuando la valencia del cation aumentaba, la acidez del óxido del cation se incrementaba y el tamaño de los cristales de NiO disminuía.

Así, seleccionando un cation con propiedades adecuadas y una concentración apropiada se podía controlar el comportamiento catalítico de los catalizadores basados en óxidos de níquel.

También es importante que los óxidos promotores presenten baja reactividad por sí solos, puesto que óxidos metálicos activos suelen favorecer la formación de CO y CO₂. Por ejemplo, catalizadores de óxido de níquel con molibdeno o con vanadio presentan comportamientos catalíticos ineficientes [1,5,15]. La posible presencia de nanopartículas de V₂O₅ o MoO₃ que por sí solos activan de una manera no selectiva la molécula de etano está ligada a la excesiva formación de óxidos de carbono y por tanto a la menor formación de etileno. Otro ejemplo de una promoción no óptima es el caso del cerio. Aparentemente el cerio tiene muchas propiedades positivas para ser considerado un buen promotor: presenta un estado de oxidación adecuado (Ce⁴⁺), un tamaño atómico compatible, una gran capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y facilidad de aceptar y ceder oxígeno. Sin embargo, los valores de selectividad apenas aumentaron con respecto del NiO sin promover [17]. Un aspecto muy interesante de los catalizadores Ce-NiO es su alta actividad catalítica, muy superior a la obtenida solo con NiO o con catalizadores de Nb-NiO. Así, un catalizador con una relación atómica Ni/Ce = 12 incrementa su actividad catalítica en un 600% respecto del NiO sin dopar. Teniendo en cuenta esta alta reactividad, recientemente [18] se ha estudiado la adición de pequeñas concentraciones de cerio a un catalizador de Nb-NiO. Se ha podido observar que un exceso de Ce (Ce/Nb > 0.05 at.) produce un efecto muy negativo en la selectividad a etileno. Sin embargo, bajos contenidos de Ce (Ce/Nb = 0.01 at.) apenas modifican los valores de la selectividad pero incrementan la actividad catalítica por un factor de 3.

La adición de promotores, además de incrementar la selectividad a etileno, también produce en muchos casos un aumento de la actividad catalítica. Aparte de diferentes características que varían dependiendo de la naturaleza del promotor y que pueden afectar a la reactividad, en la mayoría de los casos la incorporación de un heteroátomo da lugar a un aumento de la superficie específica. Este aumento del área superficial supone que, a igualdad de todo lo demás, se dispone de un mayor número de centros catalíticos disponibles. La incorporación de promotores produce un aumento

importante del área superficial, desde 17 m²/g en el catalizador sin dopar hasta 85 m²/g para el catalizador dopado con Nb y 83 m²/g en el dopado con Ta [15]. En otros trabajos se observó como la adición de Ce y Sn también incrementó el área superficial desde 15 m²/g hasta 84 m²/g (Ce) o 103 m²/g (Sn) [10,17].

En la mayoría de los casos el método de preparación de los catalizadores de NiO dopados es simple aunque supone la evaporación de un disolvente en una mezcla constituida por la sal de níquel (habitualmente nitrato de níquel), la sal del promotor y un disolvente adecuado. En este proceso el níquel y el dopante van interaccionando mientras que el disolvente se va evaporando. Para evitar esta emisión del disolvente, el grupo de Basset sintetizó una serie de catalizadores por el método de “dry mixing” [19]. Con este método se mezclan las sales en seco (en este trabajo se mezcló la sal de níquel con las de estaño, o wolframio) y se generan menos residuos. Así, con este procedimiento, se obtuvieron resultados similares a los del método convencional, alcanzando altos rendimientos a la olefina. En cuanto a la justificación de los resultados obtenidos se llegó a la conclusión de que la adición de los dopantes favorecía la presencia de oxígenos nucleofílicos (O²⁻) y evitaba la formación de especies de oxígeno electrofílico (O⁻).

La cantidad de promotor que se añade al NiO se debe controlar puesto que determina el comportamiento catalítico. Normalmente, la actividad catalítica aumenta conforme se incrementa el contenido de níquel. Si bien la actividad catalítica es importante el parámetro determinante es la selectividad a etileno, especialmente a altas conversiones. Así, lo que se busca es un catalizador muy selectivo a altas conversiones de etano.

El óxido de níquel presenta una muy baja selectividad a etileno a bajas conversiones de etano. Sin embargo, es interesante observar que al aumentar la conversión de etano (en condiciones isotermas) la selectividad apenas disminuye. Al adicionar contenidos muy bajos de promotor se consigue un aumento de la selectividad inicial manteniendo, igualmente, un bajo nivel de descomposición de etileno. En un rango de promotor de entre un 5-15 % en peso del óxido promotor se suelen obtener los resultados óptimos, de manera que se obtiene una selectividad alta y bastante

estable. Contenidos superiores de promotor elevan la selectividad inicial pero la descomposición del etileno formado se vuelve importante, con lo que la selectividad a la olefina cae bastante con la conversión debido a la formación de óxidos de carbono (Figura 5.1).

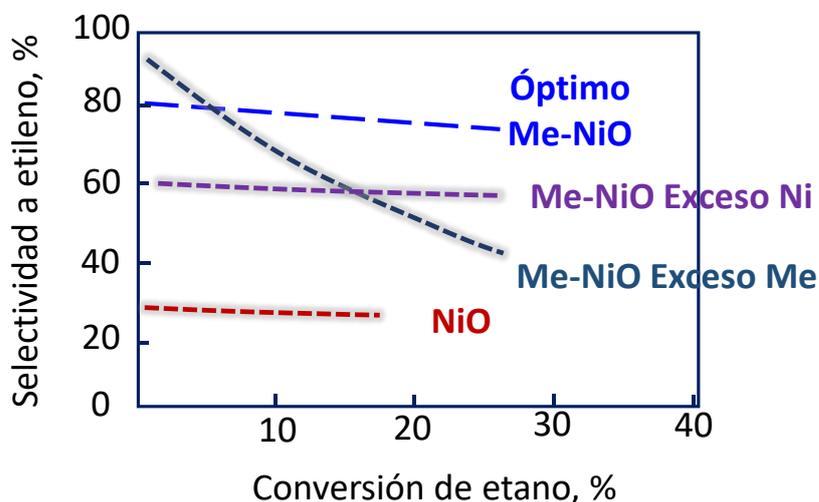


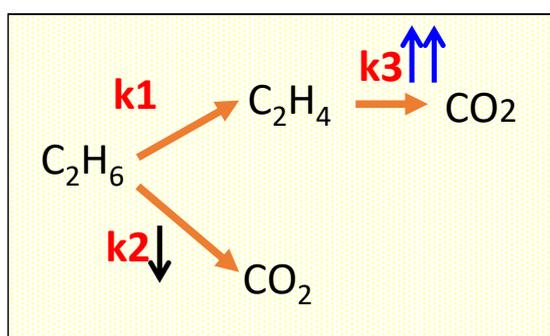
Figura 5.1. Selectividad a etileno frente a conversión de etano para un catalizador basado en óxido de níquel y este con diferentes cantidades de promotor.

Sobre el mecanismo de activación de la molécula de etano y la posterior reacción selectiva a etileno no hay consenso aunque hay varias propuestas. Una de las más aceptadas es la sugerida por Lemonidou y col. [20]. De acuerdo con estos autores, la activación de la molécula de etano sobre la superficie del catalizador implica la sustracción de un átomo de hidrógeno por un oxígeno electrofílico, formándose un radical etilo. Este radical resultante probablemente está unido a un átomo de Ni vecino. A partir de aquí, si la concentración superficial de oxígeno no estequiométrico O^- es elevada, se produce una isomerización a etóxido con la subsecuente formación de CO_2 . Sin embargo, si la concentración de oxígeno O^- es baja, el grupo etilo ligado al átomo de níquel da lugar a la formación de etileno mediante una abstracción de un β -hidrógeno. En otro estudio sobre catalizadores de NiO dopado con diferentes cationes se determinó la conductividad eléctrica de estos materiales, así como su relación con el comportamiento catalítico [20]. De acuerdo con lo propuesto anteriormente se demostró que las especies electrofílicas O^- son las activas para activar la molécula de

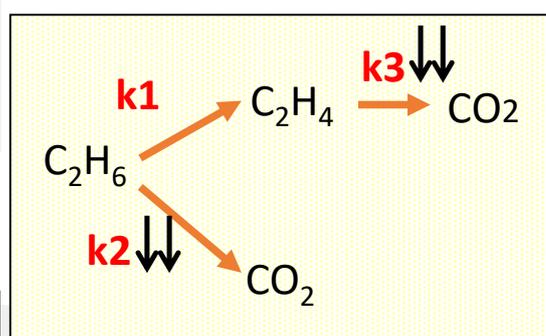
etano aunque su concentración debe ser baja para evitar la combustión de etano. El estudio de la conductividad eléctrica de los catalizadores en diferentes atmósferas mostró cambios importantes, demostrándose que esta reacción tenía lugar mediante un mecanismo redox con consumo de oxígeno de red. Así, se propuso que el mecanismo de reacción puede asimilarse a uno redox tipo Mars-Van Krevelen con oxígenos superficiales de red tipo O^- .

En la oxidación de etano sobre catalizadores basados en óxidos de níquel se puede plantear un esquema de reacción. El etano bien puede deshidrogenarse selectivamente para dar etileno (caracterizado por la constante de velocidad k_1) u oxidarse totalmente para dar CO_2 (definido por k_2). Asimismo, el etileno formado puede mantenerse estable u oxidarse para dar CO_2 (definido por k_3) (Figura 5.2). Por tanto, el objetivo de cualquier catalizador es maximizar la constante de velocidad k_1 y minimizar las constantes k_2 y k_3 .

Me-NiO exceso de Me



Optimo Me-NiO



NiO y Me-NiO Exceso de Ni

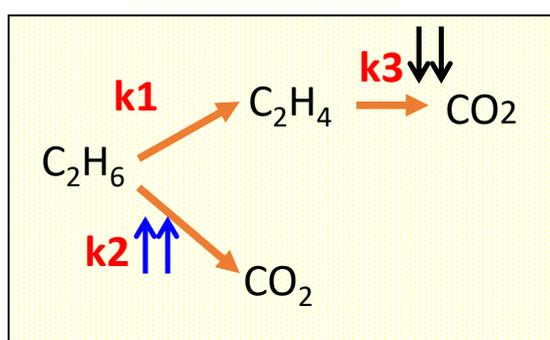


Figura 5.2. Esquema de reacción para la oxidación de etano sobre catalizadores basados en óxidos de níquel.

En todos los catalizadores basados en NiO descritos en la literatura científica se puede observar que, incluso en las muestras más eficientes, hay una zona en la curva selectividad a etileno vs conversión de etano que no se puede acceder. Selectividades a la olefina por encima del 90% a conversiones del 10% y superiores no se han podido obtener. Esto quiere decir que de acuerdo con la Figura 5.3, el cociente entre las constantes de velocidad k_1/k_2 nunca supera un valor de 9-10, que si bien es un valor elevado no permite alcanzar selectividades cercanas al 100%. Por tanto, el objetivo principal de los futuros catalizadores basados en NiO es alcanzar esta zona. La descomposición del etileno si bien existe se encuentra bastante controlada (valores bajos de la constante de velocidad k_3). Por tanto, parece que los nuevos catalizadores a sintetizar deben controlar más la combustión directa del alcano (minimizar k_2) que la descomposición de la olefina (minimizar k_3). La Figura 5.3 muestra esta zona de posible mejora. Controlar el tratamiento térmico, minimizar la cantidad de oxígenos electrofílicos o evitar la presencia de partículas de NiO sin interactuar con los promotores (o con soportes) podrían ser aspectos a tener en cuenta para posibles optimizaciones en el método de síntesis de catalizadores de óxido de níquel.

Catalizadores Óptimos de NiO-dopados

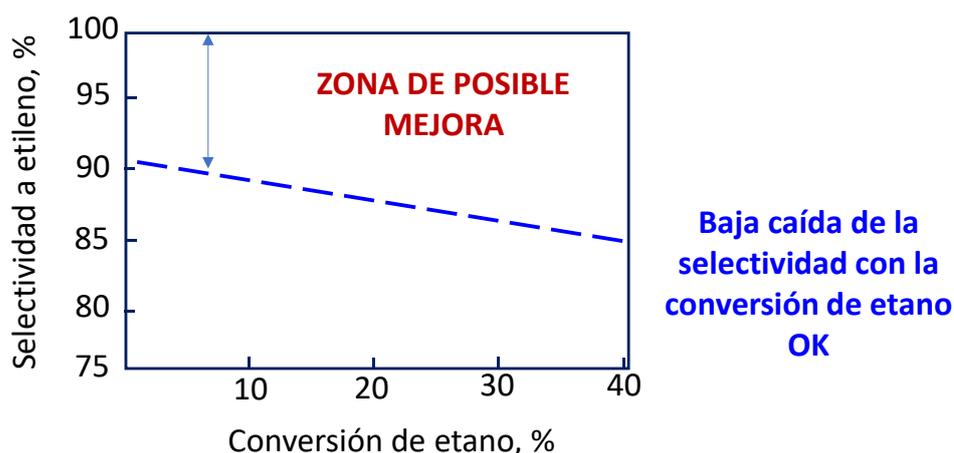


Figura 5.3. Selectividad a etileno frente a la conversión de etano para un catalizador óptimo de NiO dopado.

La mayoría de los trabajos de DHO de etano sobre catalizadores basados en NiO están centrados en el comportamiento catalítico de catalizadores promovidos con bajas concentraciones de un catión apropiado. Sin embargo, soportar el NiO sobre un material con buenas propiedades también podría suponer una mejora importante. El uso de alumina como soporte del óxido de níquel [21] ha demostrado ser una posibilidad. En la referencia [21] se vió que la introducción de aditivos orgánicos, como polioles, azúcares o poliácidos permite un buen control del tamaño de las nanopartículas de NiO sobre la alumina, estrechando la distribución del tamaño de las nanopartículas. De esta manera se podría ajustar el comportamiento catalítico. En otro trabajo, se ha estudiado el uso como soporte de una arcilla pilareada (heteroestructuras de arcilla porosa) [22]. En el caso de una arcilla básica de sílice con un pequeño porcentaje de alúmina se obtuvieron unos resultados deficientes, con selectividades a etileno sólo ligeramente superiores a las obtenidas con el óxido de níquel puro sin soportar. Sin embargo, si esas arcillas sílicas se pilareaban con óxido de titanio la formación de olefina, aumentaba de una manera muy importante. La selectividad a olefina alcanzada era algo inferior a la que se obtenía con los catalizadores promovidos óptimos pero era alta y apenas decrecía cuando la conversión de etano aumentaba. En este trabajo se estudió el parámetro de red del NiO en los distintos catalizadores probados en reacción y se observó que la red cristalina del óxido de níquel se distorsionaba en los catalizadores más selectivos. También se observó una correlación inversa entre la reducibilidad del óxido de níquel y la selectividad a etileno, sugiriendo que las especies que favorecen la formación de CO₂ presentan una mayor reducibilidad que las especies que tienden a la formación de la olefina. Un aspecto interesante observado es el hecho de que en estos catalizadores soportados el contenido óptimo de níquel era muy inferior al óptimo en catalizadores promovidos. Así, mientras que en un catalizador promovido el contenido típico de promotor se encuentra en un 5-15% en peso, en los catalizadores soportados el máximo se obtiene para un contenido de soporte del 80-85% en peso.

En este punto se planteó la posibilidad de realizar un estudio con catalizadores de óxido de níquel soportados. Se planteó el uso de catalizadores soportados en vez de promovidos por varios motivos. En primer lugar no había un gran conocimiento sobre las interacciones de níquel con un soporte aplicado a la DHO de etano. De hecho, tan

solo unos pocos trabajos se habían publicado con catalizadores soportados y se habían realizado de una manera poco sistemática. Además, el soportar un óxido metálico puede mejorar las propiedades físicas del catalizador, como por ejemplo proporcionar una mayor estabilidad térmica o una mayor resistencia a la abrasión. También se pensó que soportar el NiO podría dar lugar a una disminución del tamaño de partícula de NiO lo que parecía importante porque podría suponer un aumento de la actividad catalítica por contenido de níquel debido a la existencia de un mayor número de centros accesibles de níquel y porque se había descrito que los catalizadores promovidos más selectivos presentaban preferentemente bajos tamaños de partícula [16].

Así, en el siguiente subapartado 5.2 se van a mostrar los resultados obtenidos con varios catalizadores de óxido de níquel soportados sobre una serie de óxidos metálicos standard. Algunos de los objetivos buscados al sintetizar catalizadores soportados son los siguientes:

- alcanzar un conocimiento fundamental sobre los catalizadores de óxido de níquel equiparable al que se tiene en la actualidad sobre los catalizadores de NiO dopados.
- mejorar las propiedades físicas del catalizador.
- tratar de acceder a la zona prohibida de selectividad (por encima del 90% a conversions superiores al 10%) (Figura 5.3).
- tratar de aumentar la actividad catalítica por centro de níquel.

En concreto, en el apartado 5.2, se va a estudiar la deshidrogenación oxidativa de etano sobre catalizadores de NiO soportados sobre:

- un soporte con propiedades básicas, como el MgO.
- uno de los soportes más empleados dada su abundancia y su bajo precio, SiO₂.
- dos soportes de TiO₂ con características ácidas (dos tipos de TiO₂: anatasa pura y una mezcla de rutilo y anatasa).
- un soporte arcilloso con titanio que ya se había descrito como altamente selectivo (PCH-heteroestructura de arcilla con pilares de sílice y óxido de titanio).

5.2. DHO sobre catalizadores de óxidos de níquel soportados en diferentes materiales. Influencia del soporte.

En este apartado se va a mostrar el comportamiento catalítico en la DHO de etano de una serie de catalizadores de NiO soportados sobre diferentes materiales. Estos soportes presentan distintas propiedades de acidez, basicidad, área superficial... El objeto de este apartado es la determinación de las características idóneas de un soporte sobre el que depositar partículas de NiO para maximizar la formación de etileno. Con el catalizador que se obtengan resultados más prometedores se llevará a cabo un estudio más detallado (apartados 5.3 y 5.4).

En el presente apartado se intentará determinar las características de las interacciones entre el óxido de níquel y el soporte, la reducibilidad, la cinética de reducción y la naturaleza de las especies de níquel con el objeto de relacionarlas con los resultados catalíticos. También se quiere determinar el papel del tamaño de las partículas de óxido de níquel y de las vacantes.

En la Tabla 5.1 se muestran algunas características de los catalizadores probados: NiO sin dopar, NiO soportado sobre sílice, NiO soportado sobre MgO, NiO soportado sobre una arcilla pilareada con sílice y titanio [22], NiO soportado sobre anatasa TiO₂ y NiO soportado sobre TiO₂ P25 mezcla de anatasa (mayoritaria) y rutilo. Para la síntesis de los catalizadores se ha empleado un contenido de óxido de níquel del 10-20% en peso pues se sabe que en el caso de la arcilla pilareada el óptimo se encuentra en ese rango.

Indicar que en este trabajo a estos catalizadores se les ha denominado catalizadores de NiO soportados aunque en muchos casos sería más correcto hablar de catalizadores diluidos, puesto que el contenido de NiO es en ocasiones muy alto y el SiO₂ o el TiO₂ o el “soporte” no ejercen efectivamente de soporte sobre el que se depositan especies de níquel más o menos dispersas.

Tabla 5.1. Características y comportamiento catalítico en la DHO de etano de catalizadores de NiO soportados.

Catalizador	Contenido de NiO (% en peso) ^a	Soporte	Tamaño de cristal de NiO (nm) ^c	Area superficial BET (m ² g ⁻¹) ^d	Actividad catalítica ^e	Selectividad a etileno (%) ^f
NiO	100	n.s. ^b	30.0	15	1150	33
NiO/MgO	20	MgO 50 m ² /g	n.d	41	120	20 ^g
NiO/SiO ₂	10	SiO ₂ 181 m ² /g	12.6	168	5080	30
NiO/PCH-Ti	17	PCH-Ti 360 m ² /g	6.2	360	10941	78
NiO/Ti-anat	20	TiO ₂ Anat. 11 m ² /g	13.1	26	5725	64
NiO/Ti-P25	20	TiO ₂ Anat+Rut 55	19.4	50	5400	89

a) Calculado mediante EDX; b) sin soportar; c) Obtenido por DRX usando la ecuación de Scherrer; d) Calculado por adsorción de N₂ mediante la aproximación de Brunauer-Emmet-Teller; e) Actividad catalítica a 450 °C y conversiones inferiores al 5% en g_{C₂H₆} kg_{NiO}⁻¹ h⁻¹; f) Para una conversión de etano del 10 % y una temperatura de reacción de 450 °C; g) Para una conversión del 3%.

En estos ensayos sólo dos productos de reacción con carbono se han detectado: etileno y CO₂. El CO, que generalmente se forma por sobreoxidación de etileno [23], no se ha detectado en ningún caso. Es posible que la no detección de CO se deba a la alta actividad que los catalizadores de NiO presentan en la oxidación de CO a CO₂. De hecho, esta reacción puede tener lugar a temperaturas notablemente más bajas que las utilizadas en nuestros experimentos [24,25]. También se ha detectado agua que es un producto que se obtiene conjuntamente con etileno, CO y CO₂ cuando el etano reacciona con oxígeno.

La menor actividad catalítica por centro de níquel se ha obtenido con el catalizador soportado sobre MgO. De hecho, su actividad es mucho más baja que la alcanzada con los demás catalizadores siendo, al menos, un orden de magnitud inferior (120 vs 1150-10941 g_{C₂H₆} kg_{NiO}⁻¹ h⁻¹). El catalizador sin soportar y los soportados sobre sílice y los dos TiO₂ presentan velocidades de reacción similares por gramo de catalizador. Sin embargo, como el catalizador sin soportar tiene un 100% de óxido de níquel, su actividad por centro activo de níquel es considerablemente inferior (Tabla 5.1). El catalizador con la mayor reactividad es el soportado sobre la arcilla pilareada PCH-Ti.

La Figura 5.4 muestra la variación de la selectividad a etileno cuando aumenta la conversión de etano en la DHO de etano sobre catalizadores de NiO soportados. Esta figura se ha representado fijando la temperatura de reacción y variando el tiempo de contacto, ya sea cambiando la masa de catalizador o el caudal total. La proporción de los reactantes (C₂/O₂/He = 3/1/26 molar) también se ha mantenido fija en todos los experimentos.

Se puede observar que por el mero hecho de soportar el óxido de níquel no se obtienen mejoras respecto del NiO sin soportar. Así, el catalizador con el peor desempeño catalítico fue el NiO soportado sobre MgO, alcanzando selectividades a etileno de apenas un 20%. El catalizador soportado sobre SiO₂ también mostró valores inferiores al NiO puro aunque con números más cercanos. El uso de los tres soportes que contienen titanio supuso un aumento drástico en la formación de etileno. La selectividad a la olefina del catalizador soportado en anatasa (a una conversión del 10%)

es de un 64% y del soportado en PCH-Ti de un 78%. El catalizador más selectivo de todos los utilizados fue el soportado sobre TiO_2 P25, alcanzando valores próximos al 90%. Un aspecto muy interesante a tener en cuenta es que para todos los catalizadores empleados la descomposición del etileno formado es baja, ya que la selectividad apenas cae al aumentar la conversión de alcano en el intervalo de conversiones estudiado.

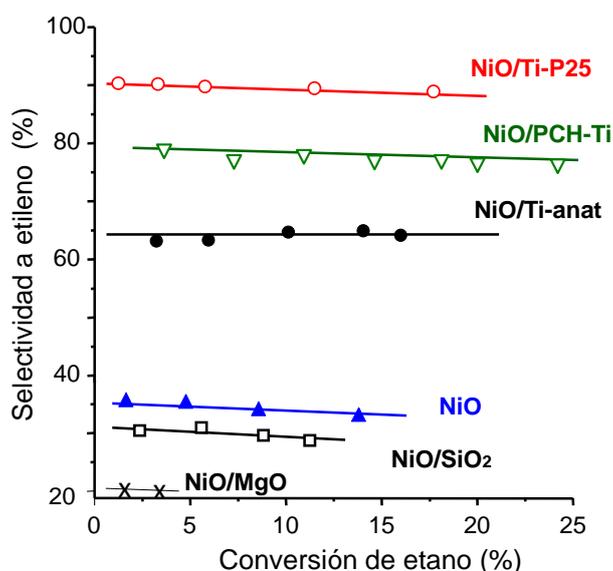


Figura 5.4. Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano usando catalizadores de NiO soportados. Símbolos: NiO (\blacktriangle), NiO/MgO (\times), NiO/SiO₂ (\blacksquare), NiO/PCH-Ti (∇), NiO/Ti-anat (\bullet), NiO/Ti-P25 (\circ). Condiciones de reacción detalladas en el texto.

Como el catalizador de NiO soportado en MgO ha resultado ser el peor en cuanto a actividad y selectividad a olefina, el resto del estudio se centrará en los demás catalizadores. Aparentemente, y de manera similar a lo ha descrito con anterioridad en catalizadores dopados con elementos alcalinos, los soportes básicos no son idóneos para la DHO de etano.

Los catalizadores se han caracterizado por difracción de rayos X (Figura 5.5).

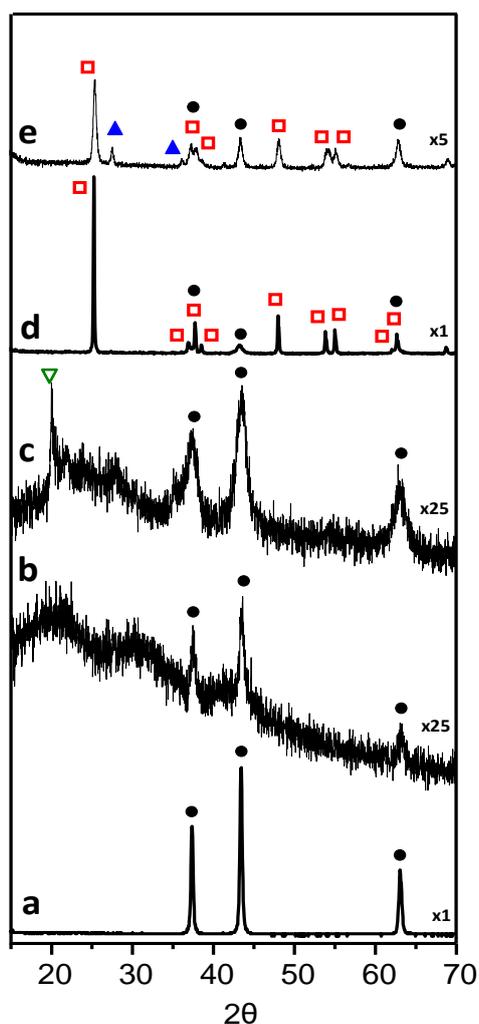


Figura 5.5. Patrones de rayos X de los catalizadores de NiO soportados. a) NiO, b) NiO/SiO₂, c) NiO/PCH-Ti, d) NiO/Ti-anat, e) NiO/Ti-P25. Símbolos: NiO (●), PCH-Ti (▽), TiO₂-anatasa (■), TiO₂-rutilo (▲).

Todos los difractogramas muestran las líneas de difracción características de la fase cúbica de NiO Fm3m (JCPDS: 22-1189), siendo la única fase cristalina que contiene níquel. Además, los catalizadores soportados muestran picos adicionales correspondientes a los soportes específicos, a excepción del catalizador de sílice que, debido al carácter amorfo de la sílice, sólo muestra picos de difracción del óxido de níquel. En el caso de los catalizadores soportados en TiO₂, la fase cristalina principal observada fue TiO₂ de tipo anatasa (JCPDS: 84-1286). En el catalizador con soporte Ti-P25 también se han observado picos de rutilo (JCPDS: 82-0514) de baja intensidad. Indicar que no se han observado cambios apreciables en las líneas de difracción de NiO,

lo que significa que el parámetro de celda cúbica permanece constante (o con muy ligeras variaciones) en todos los catalizadores.

El catalizador de NiO sin soportar presenta picos más estrechos que los catalizadores soportados, lo que indica una mayor cristalinidad y un tamaño de partícula de NiO más grande (Tabla 5.1). Por tanto, uno de los objetivos convencionales de soportar un óxido metálico, como es el lograr un menor tamaño de cristal, se ha logrado en todos los casos. Para cuantificar el tamaño de los cristales de NiO se empleó la ecuación de Scherrer. Con esta ecuación conociendo la anchura a media altura (FWHM) de los picos representativos se puede estimar el tamaño medio de cristal de una fase determinada (en realidad de los dominios de esa fase). Así, se pudo observar que entre los soportes con titanio en la composición, áreas superficiales altas favorecen la formación de cristales pequeños de NiO (Tabla 5.1). En el caso de la sílice puede observarse que a pesar de presentar un área específica relativamente elevada (180 m²/g) no dispersa mejor el NiO que un TiO₂ de tan solo 10 m²/g, en ambos casos obteniéndose partículas de NiO de aprox. 13 nm de diámetro medio. En el catalizador soportado en arcilla pilareada PCH-Ti es donde se observa el menor tamaño medio de cristal (6 nm).

Con un menor tamaño de cristal se tiene un mayor número de centros disponibles. La Figura 5.6 nos relaciona la actividad catalítica por contenido de NiO con el tamaño medio de partícula. Puede observarse, tal como se podía prever, que la reactividad disminuye al aumentar el tamaño de cristal.

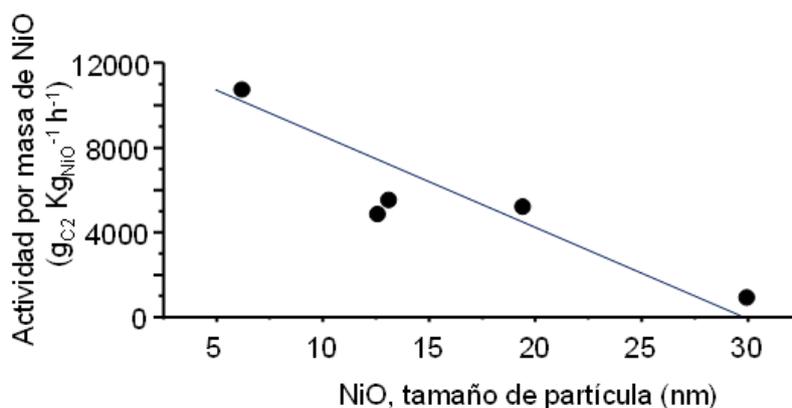


Figura 5.6. Influencia del tamaño de cristal del NiO sobre la actividad catalítica. Nota; Condiciones de reacción en Tabla 5.1.

Por el simple hecho de disminuir el tamaño de partícula hay más centros activos disponibles. Sin embargo, este no es el único factor que determina la reactividad. Haciendo una estimación aproximada del número de centros activos (considerando el soporte inerte, las partículas de NiO esféricas y homogéneas y toda la superficie externa disponible) se puede obtener la reactividad de cada centro activo. Así, la reactividad de los centros activos del catalizador sin soportar es la menor, mientras que los centros activos de los catalizadores soportados en sílice, anatasa o la arcilla pilareada presentan una reactividad doble que la del catalizador sin soportar (86 %, 97% y 120% más reactivos para NiO/SiO₂, NiO/PCH-Ti and NiO/Ti-anat., respectivamente). Los centros de níquel más reactivos corresponden al catalizador soportado en TiO₂-P25 con una reactividad triple que la de la muestra sin soportar (201% superior).

La reducibilidad de los centros activos es una característica muy importante en reacciones que tienen lugar a través de un mecanismo redox. En muchas ocasiones, los catalizadores más activos son los que presentan una mayor reducibilidad puesto que frecuentemente la etapa limitante en el ciclo de reducción-oxidación es la reducción del catalizador necesaria para la activación del enlace C-H. En otras ocasiones una diferente reducibilidad sirve para estimar la selectividad a los diferentes compuestos puesto que las especies selectivas pueden reducirse en un intervalo determinado de temperaturas y las especies no selectivas en otro intervalo. Por ello, los catalizadores de níquel soportados se sometieron a experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) usando una atmósfera de H₂ (Figura 5.7).

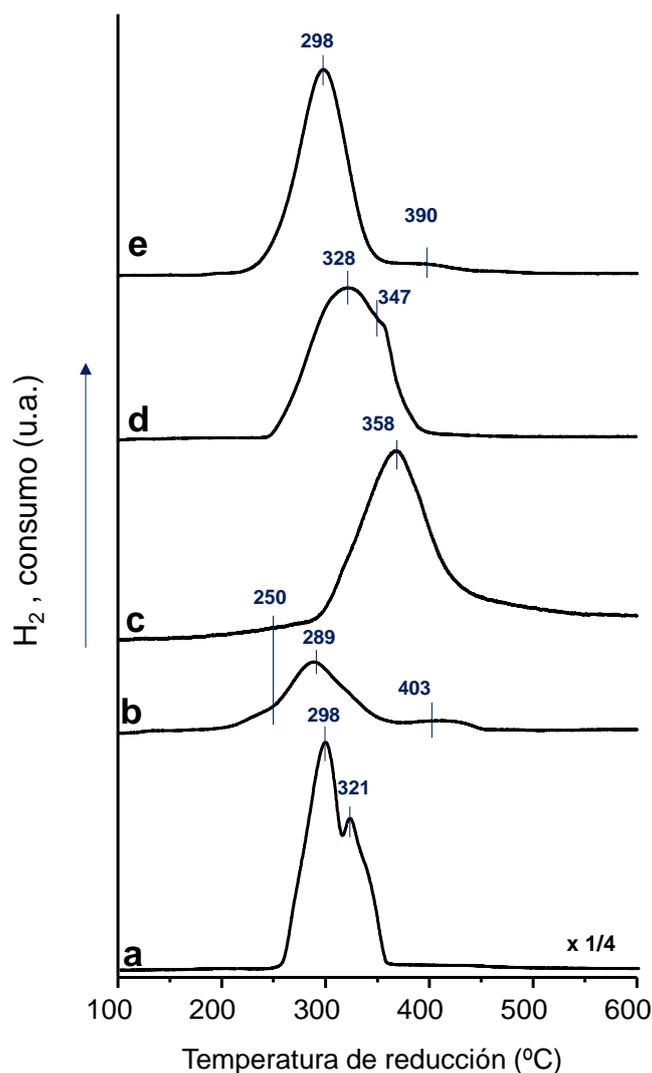
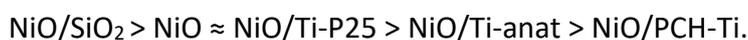


Figura 5.7. Reducción a temperatura programada (H₂-TPR) de los catalizadores de NiO soportados y sin soportar. a) NiO, b) NiO/SiO₂, c) NiO/PCH-Ti, d) NiO/Ti-anat, y e) NiO/Ti-P25.

Atendiendo a la temperatura donde se encuentra el máximo consumo de H₂ (TMC), la reducibilidad disminuye de acuerdo con el orden:



Sin embargo, los perfiles de reducción no presentan en todos los casos rasgos comunes por lo que una comparación directa no es posible. Así, aparecen varias bandas de reducción en todos los catalizadores estudiados, las cuales pueden asignarse a la presencia de especies de Ni con diferente reducibilidad. El catalizador de NiO sin soportar muestra dos bandas, que pueden atribuirse a un mecanismo de reducción que tiene lugar en dos etapas: la primera etapa ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{\delta+}$) presenta un máximo a 298°C y

la segunda etapa ($\text{Ni}^{\delta+} \rightarrow \text{Ni}^0$) a 321°C [26]. Este mecanismo puede explicarse fundamentalmente por dos factores principales: i) el tamaño de partícula de NiO y ii) la difusión del agente reductor en la matriz del óxido de níquel. En este sentido, parece ser que un mayor tamaño de cristal aumenta la intensidad relativa de la señal que aparece a temperaturas más altas, y esto se debe principalmente a problemas de difusión del H_2 . Este hecho señala la importancia de la morfología y la microestructura de los materiales en la reducibilidad. Así, la distribución de la fase activa y el soporte también pueden impedir la reducción de NiO, tal como se ha observado en catalizadores de NiO dopados con Sn [14]. Esto podría estar ocurriendo en el catalizador NiO/PCH-Ti que es el que presenta el máximo de reducción a la mayor temperatura. Es posible que en este catalizador la reducción del óxido de níquel ubicado dentro de los poros se vea obstaculizada, siendo su reducibilidad menor que la de las partículas de NiO accesibles. Finalmente, las bandas poco reducibles de baja intensidad que se sitúan a temperaturas de 400°C aproximadamente se deben a la presencia de fases mixtas Ni-soporte en la superficie (es decir, están relacionadas con la formación de titanatos o silicatos de Ni (II)) [27]. Estas señales se pueden observar principalmente en los catalizadores soportados en SiO_2 y en Ti-P25. Indicar también que en algunos catalizadores pueden apreciarse señales a temperaturas más bajas ($200\text{-}250^\circ\text{C}$). Estas bandas podrían atribuirse a la presencia de NiO no estequiométrico (Ni^{3+}). [28]. Esta heterogeneidad en términos de reducibilidad de las especies de Ni observadas a lo largo de toda la serie hace que sea complicado relacionar el comportamiento catalítico de los materiales con su reducibilidad. De hecho, no se ha encontrado una relación clara entre la reducibilidad (se vea cuantificada por la temperatura de máximo consumo o por la temperatura de inicio de reducción Tonset) y la actividad catalítica o la selectividad a etileno. En un artículo previo, se llegó a la conclusión de que las especies más selectivas a la formación de etileno presentan una menor reducibilidad que las especies menos selectivas [22] aunque en los catalizadores preparados en esta tesis el catalizador soportado sobre Ti-P25 rompe esa tendencia.

Un estudio más detallado de la reducibilidad de los diferentes catalizadores se ha llevado a cabo mediante espectroscopía XANES. Con esta técnica es posible evaluar la cinética de reacción en diferentes atmósferas, analizando las variaciones de las

características de los espectros (Ni K-edge). Este estudio se realizó a 450°C, que es la temperatura que se empleó mayoritariamente en los ensayos catalíticos, en una atmósfera de H₂. El espectro del óxido de níquel (NiO) consiste en una señal de alta intensidad a 8349 eV (conocida como línea blanca) y un hombro de baja intensidad a 8334 eV. El espectro del níquel metálico (Ni⁰) consiste en una línea blanca de muy baja intensidad a 8349 eV y un pico de alta intensidad a 8334 eV (Figura 5.8) [29].

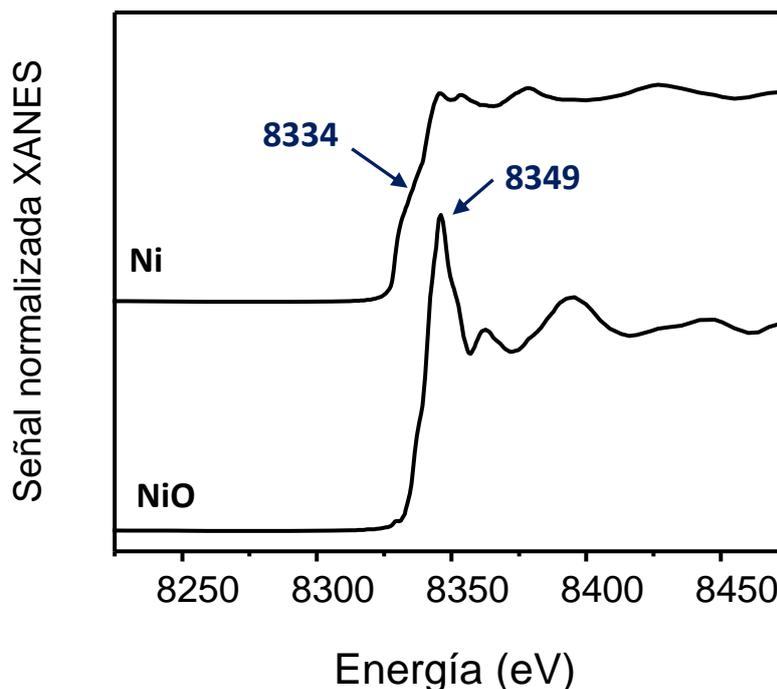


Figura 5.8. Espectros XANES normalizados de NiO y Ni puros.

El análisis de los espectros conociendo los de los compuestos puros nos permite representar las curvas cinéticas y determinar el grado de reducción del níquel en cada momento. En todos los catalizadores, el níquel se encuentra inicialmente oxidado, presentando un espectro típico del NiO. Los catalizadores NiO sin soportar y NiO/SiO₂, que son los menos selectivos a etileno, muestran la cinética de reducción más rápida entre los catalizadores estudiados (Figura 5.9). Por otro lado, el catalizador NiO/PCH-Ti muestra la velocidad más lenta de reducción, lo cual está en línea con los resultados obtenidos mediante H₂-TPR. De una manera similar, NiO/Ti-P25 tiene una velocidad de reducción más lenta que la de NiO y NiO/SiO₂. Con estos resultados y aunque no hay una correlación precisa puede sugerirse que cinéticas de reducción lentas favorecen

altas selectividades a etileno. Probablemente, esta lenta reducción del óxido de níquel en los catalizadores más selectivos asegura un suministro de oxígeno más controlado, evitando así la oxidación total de etano a CO_2 .

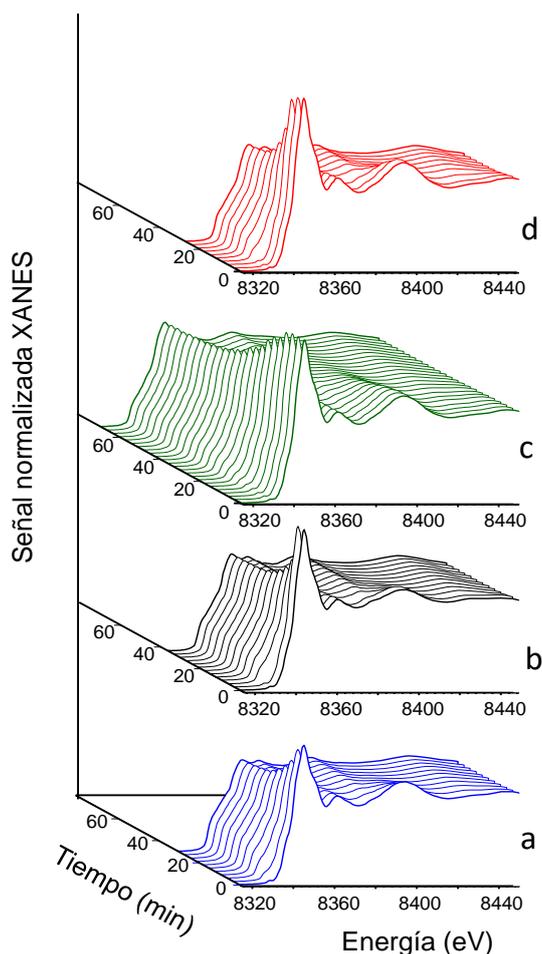


Figura 5.9. Evolución con el tiempo de los espectros XANES (en la región de Ni K-edge) durante la reducción en atmósfera de H_2 de catalizadores de níquel: a) NiO, b) NiO/SiO₂, c) NiO/PCH-Ti, y d) NiO/Ti-P25. Condiciones de reducción: $T=450\text{ }^\circ\text{C}$; H_2/He , 25/25 (mL min^{-1}).

En la Figura 5.10 se representa la evolución del grado de reducción del níquel con el tiempo en el que la muestra es sometida a una corriente de hidrógeno a 450°C para los diferentes catalizadores. Esta curva se ha realizado teniendo en cuenta la forma de los espectros XANES de la Figura 5.9. Un grado de reducción 0 implica un estado de oxidación de níquel de 2 (Ni^{2+}) y un grado de reducción 1 implica un estado de oxidación 0 (Ni^0).

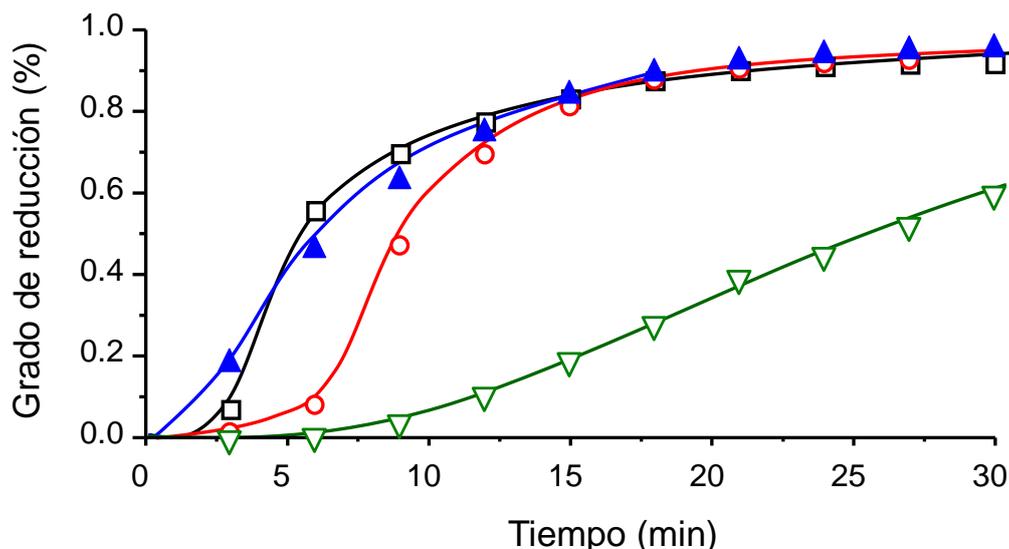


Figura 5.10. Curvas cinéticas de reducción en H₂ calculadas por ajustes lineales de los espectros XANES (en la región de Ni K-edge). Condiciones de reducción: T=450 °C; H₂/He, 25/25 (mL min⁻¹). Symbols: NiO (▲), NiO/SiO₂ (■), NiO/PCH-Ti (▼), NiO/Ti-P25 (○).

También se realizó un estudio de la superficie de los catalizadores mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS). La Figura 5.11 muestra los espectros de XPS (Ni 2p_{3/2}) de estos materiales. Todos los espectros presentan un pico principal a una energía de ligadura de aproximadamente 853-854 eV. Además, se puede observar una contribución adicional a mayores energías (aproximadamente 1,5 eV del pico principal). Esta nueva banda, conocida como pico satélite I (Sat-I), se ha relacionado con la presencia de diversas especies como pueden ser especies de níquel con defectos estructurales (vacantes) [30], especies catiónicas Ni³⁺ [31,33] o especies de Ni²⁺-OH [34]. Una tercera contribución, situada a aproximadamente 7 eV sobre el pico principal, también se ha descrito en la bibliografía. Esta banda se suele nombrar como satélite II (Sat-II) [34] y se relaciona con la transferencia de carga ligando-metal e incluso a la presencia de especies de Ni no estequiométricas.

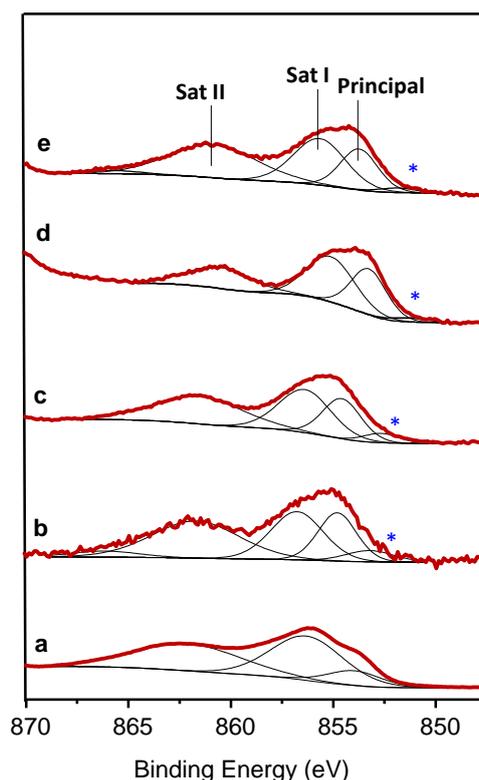


Figura 5.11. Espectro de XPS (Ni 2p_{3/2} core level) de los catalizadores de NiO soportados y sin soportar. a) NiO, b) NiO/SiO₂, c) NiO/PCH-Ti, d) NiO/Ti-anat, y e) NiO/Ti-P25.

La relación de intensidad entre los picos de los satélites y el pico principal se puede utilizar para obtener información sobre las especies superficiales presentes en los materiales [35,36]. De hecho, la relación de pico Sat-I / principal está estrechamente relacionada con el número de defectos y el tamaño de partícula de NiO [30,31,33,34,37]. En este sentido, los catalizadores soportados presentan una relación de pico Sat I /principal mucho más baja que el catalizador NiO sin soportar (Tabla 5.2).

Esta diferencia también se ha observado en otros sistemas catalíticos basados en NiO, ya sea en catalizadores soportados o promovidos. El diferente valor se puede atribuir a cambios en el entorno de Ni de la superficie, principalmente debido a la generación de defectos o cambios en el tamaño de partícula debido a la interacción con el promotor o el soporte [10, 14, 22, 32]. Desafortunadamente, es complejo separar la contribución de ambos parámetros (es decir, de los defectos y el tamaño de las partículas) en los picos de los satélites, aunque se pueden hacer estimaciones con mucho error conociendo el tamaño de partícula mediante difracción de rayos X o microscopía.

Tabla 5.2: Resultados de EXAFS y XPS de los catalizadores de NiO soportados.

Catalizador	NiO (% en peso) ^a	EXAFS ^b				XPS ^d		
		1ª Esfera de coordinación (Ni-O)		2ª Esfera de coordinación (Ni-Ni)		Superficie Ni/(Ti+Si)	SatI/Principal	SatII/Principal
		N ^c	d _{Ni-O} (Å)	N	d _{Ni-O} (Å)			
NiO	100	6.00	2.08	12.00	2.95	-	4.07	3.90
NiO/SiO ₂	10	6.00	2.08	11.60	2.95	0.04	1.36	1.96
NiO/PCH-Ti	17	5.72	2.08	10.68	2.95	0.42	1.46	1.57
NiO/Ti-anat	20	5.29	2.08	10.92	2.95	0.28	1.33	0.84
NiO/Ti-P25	20	5.15	2.08	10.44	2.95	0.46	1.58	1.99

a) Determinado mediante EDX; b) EXAFS es el acrónimo de Extended X-ray Absorption Fine Structure; c) N: número de coordinación; d) XPS es el acrónimo de X-ray Photoelectron Spectroscopy.

En nuestros catalizadores soportados se ha visto que la relación entre el pico Sat-I y el pico principal (Sat-I/principal, Tabla 5.2) es inferior en los catalizadores soportados que en el catalizador NiO sin soportar. Sin embargo, no se aprecian diferencias claras entre las muestras soportadas, siendo esa relación muy similar en el catalizador más selectivo (NiO/Ti-P25) y en el menos selectivo (NiO/SiO₂) (Figura 5.12). Esta tendencia no es la esperada. De hecho, en catalizadores promovidos ya sea con distintos promotores [16] o con diversos contenidos de estaño [10] se ha descrito una cierta correlación inversa entre la intensidad relativa del satélite I y la selectividad a etileno. En esos casos el pico Sat-I se relacionaba principalmente con la presencia de Ni³⁺ que se ha descrito como una especie que favorece la formación de CO₂. Sin embargo, eso es una simplificación ya que dicho pico es el resultado de diversas contribuciones, siendo el Ni no estequiométrico tan solo una de ellas. Por tanto, la presencia/ausencia de soporte (aunque también el tipo de soporte) prevalece sobre otros factores en la presencia y proporción de este pico Sat-I. Es posible que para catalizadores con entornos parecidos en los que las diferentes contribuciones pueden ser análogas se pueden establecer más fácilmente correlaciones.

No es sólo el hecho de que no exista una correlación clara inversa sino que, sorprendentemente, se ha observado que en nuestros catalizadores que contienen titanio dicha relación aumenta en los catalizadores más selectivos, tal como se puede apreciar en la Figura 5.12. Por tanto, ninguna conclusión evidente se puede extraer de acuerdo con nuestros resultados de XPS.

De una manera similar se ha observado la ausencia de correlación entre el cociente Sat-II/principal y la selectividad a etileno.

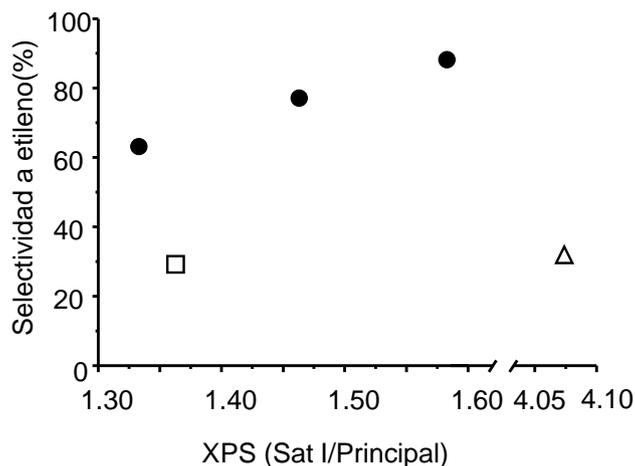


Figura 5.12. Relación entre la selectividad a etileno y el cociente Satélite I/Principal (Ni 2p_{3/2} core level por XPS). Símbolos: Catalizadores con titanio (●), NiO sin soportar (Δ), NiO/SiO₂ (◻).

Estos catalizadores se han estudiado mediante espectroscopía EXAFS. Con la espectroscopía EXAFS se miden las variaciones de absorción en los bordes de absorción de los diferentes elementos, analizando la relación entre la intensidad incidente y la transmitida mientras va cambiando la energía de la radiación que incide sobre la muestra. Del análisis de dicha modulación de la absorción se puede obtener información sobre distancias de enlaces y entornos de coordinación (información estructural). Con esta técnica se estudió el entorno (entorno de corto alcance) de las especies de Ni. En la Figura 5.13 se muestra la Transformada de Fourier (F.T.) de la región EXAFS Ni K-edge de los catalizadores de níquel soportados. Aparentemente no se observaron grandes diferencias en las distancias Ni-O y Ni-Ni (1^a y 2^a esferas de coordinación respectivamente).

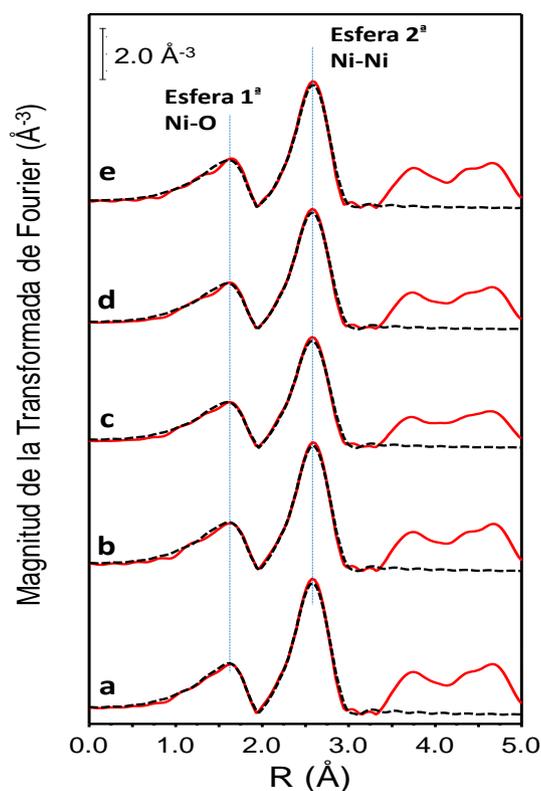


Figura 5.13. Transformada de Fourier de los espectros EXAFS (región Ni K-edge) de los catalizadores de NiO soportados y sin soportar. Catalizadores: a) NiO, b) NiO/SiO₂, c) NiO/PCH-Ti, d) NiO/Ti-anat, and e) NiO/Ti-P25.

Sin embargo, un análisis detallado de las F.T. de los espectros EXAFS permite la detección de ligeros cambios en las intensidades relativas correspondiente a las esferas de Ni-O y Ni-Ni dependiendo del catalizador. Esto sugiere cambios en el entorno de coordinación de Ni, de manera que el número de coordinación en la primera y segunda esfera de coordinación varían. Los números de coordinación específicos de Ni en cada catalizador se calcularon a partir de los factores de reducción de amplitud (S_0^2) de los espectros EXAFS, utilizando como referencia un catalizador de NiO no soportado.

Así, se pudo observar que los números de coordinación de Ni-O y Ni-Ni son inferiores en los catalizadores soportados que en el catalizador sin soportar (Tabla 5.2 y Figura 5.14).

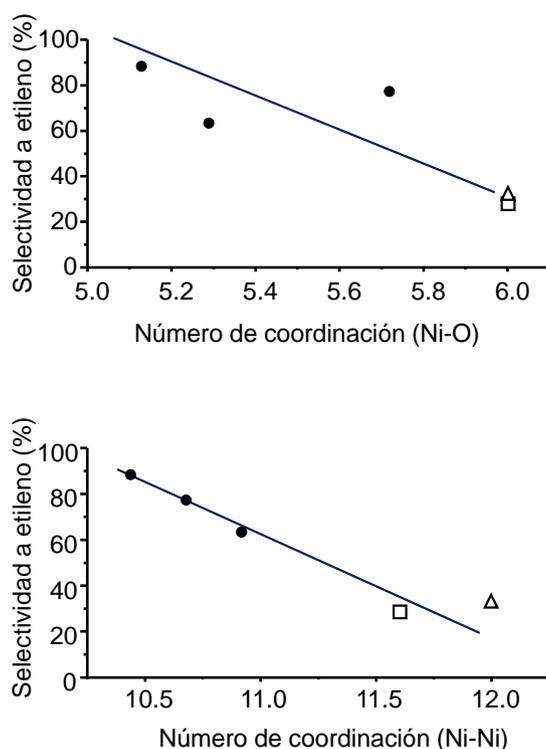


Figura 5.14. Variación de la selectividad a etileno con el número de coordinación Ni-O o Ni-Ni determinados por espectroscopía EXAFS. Nota: Selectividad a etileno a 450°C y una conversión de etano del 10%. Símbolos: Catalizadores con Ti (●), NiO sin soportar (△), NiO/SiO₂ (■).

Los menores números de coordinación se observaron en los catalizadores con soportes que contienen Ti, lo que sugiere una interacción alta entre NiO y TiO₂, y esto podría generar un mayor número de vacantes de Ni y/o O. Sin embargo, las diferencias observadas en la primera esfera de coordinación (Ni-O) podrían deberse a un entorno octaédrico desordenado causado por un tamaño de partícula más pequeño, en lugar de a una disminución real en el número de oxígenos vecinos (Tabla 5.2). Quizás, por este motivo, la correlación observada entre el número de coordinación en la primera esfera (Ni-O) y la selectividad a etileno no es tan evidente (Figura 5.14). Sin embargo, se puede ver una clara tendencia entre la selectividad a etileno y el número de coordinación en la segunda esfera (Ni-Ni), de manera que, la formación de la olefina aumenta a medida que disminuye el número de coordinación Ni-Ni. Estos resultados sugieren que la alta selectividad a etileno podría estar relacionada con la eliminación de centros no

selectivos, debido a la generación de vacantes, probablemente por las interacciones entre el soporte y el NiO. La escasa interacción entre el NiO y la sílice puede ser un factor determinante en la baja formación de etileno obtenida con el catalizador NiO/SiO₂.

Como resumen, indicar que se ha estudiado el efecto del soporte en las propiedades catalíticas de los catalizadores de NiO soportados. Dependiendo del soporte, se han obtenido cristales de NiO con diferentes características fisicoquímicas. Los catalizadores de NiO sin soportar o soportado con SiO₂ presentaron el peor comportamiento catalítico en la DHO de etano, con selectividades a etileno de aproximadamente 30%. Sin embargo, el uso de catalizadores con titanio da lugar a importantes aumentos en la selectividad a etileno alcanzando valores en el rango de 60-90%. Indicar que, independientemente del catalizador estudiado, se ha observado que la descomposición de etileno formado es baja, pues la selectividad a etileno apenas disminuye al aumentar la conversión de etano.

Se ha podido comprobar que la naturaleza del soporte juega un papel determinante en la naturaleza química de las especies de níquel y consecuentemente en el comportamiento catalítico. De hecho, se ha encontrado que la actividad catalítica de los catalizadores aumenta a medida que disminuye el tamaño de cristal de NiO, estando directamente relacionado con el número de centros activos expuestos en la superficie. Sin embargo, la reactividad intrínseca de cada centro activo es diferente para cada catalizador siguiendo el orden: NiO/Ti-P25 > NiO/SiO₂, NiO/Ti-anat., NiO/PCH-Ti > NiO sin soportar.

Los estudios de la reducibilidad de los materiales (llevados a cabo por TPR-H₂ y mediante experimentos XANES llevados a cabo in situ en atmósfera de H₂) muestran que los catalizadores que contienen Ti presentan una reducibilidad más baja y una cinética de reducción más lenta que la del catalizador de NiO sin soportar y del catalizador soportado sobre SiO₂. Es posible que una baja reducibilidad y una reducción lenta (ver cinéticas de reducción) puedan garantizar un suministro de oxígeno más controlado durante la ODH del etano, favoreciendo la formación de etileno. Sin embargo, no se ha

podido determinar una correlación directa entre reducibilidad y actividad o selectividad a etileno puesto que las muestras estudiadas presentan cierta heterogeneidad en el tipo de especies de Ni con centros activos de reducibilidad baja, media y alta.

También se ha estudiado la naturaleza de las especies de Ni superficiales (por XPS) y el entorno de los átomos de Ni (por EXAFS). Ambas técnicas sugieren un papel importante de los defectos, principalmente de las vacantes de Ni y/o O, en el comportamiento catalítico de los catalizadores. En particular, el aumento de la selectividad a etileno en los catalizadores que contienen Ti puede estar directamente relacionado con el incremento del número de vacantes de O.

De acuerdo con lo observado en este subapartado, los catalizadores más efectivos en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno contienen titanio. En particular el óxido de titanio TiO₂-P25, que es una mezcla de anatasa (mayoritaria) y rutilo (minoritaria), se ha mostrado especialmente eficaz. Así, en el siguiente subapartado se va a hacer un estudio detallado sobre catalizadores de NiO soportados sobre óxido de titanio.

5.3. DHO de etano sobre catalizadores de óxido de níquel soportados sobre óxido de titanio. Influencia del tipo de óxido de titanio.

En el subapartado anterior se ha demostrado que el óxido de titanio es un excelente soporte para el óxido de níquel. En el presente subapartado se realizará un estudio detallado sobre catalizadores de NiO soportados sobre diferentes óxidos de titanio. Por una parte, se estudiará la influencia de la naturaleza del óxido de titanio sobre las características físico-químicas y catalíticas, y por otra parte, se determinará la importancia del contenido de níquel en el catalizador.

Así, se han empleado tres tipos diferentes de TiO₂:

- TiO₂ anatasa de baja área suministrada por Sigma Aldrich (11 m²/g)
- TiO₂ mayoritariamente anatasa de área intermedia, Degussa (P25, 55 m²/g)
- TiO₂ anatasa nanocristalina de alta área, suministrado por Chempur (150 m²/g)



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata

NiO diluted in high surface area TiO₂ as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane



R. Sanchis^a, D. Delgado^b, S. Agouram^c, M.D. Soriano^{b,d}, M.I. Vázquez^a,
E. Rodríguez-Castellón^d, B. Solsona^{a,*}, J.M. López Nieto^{b,*}

^a Department of Chemical Engineering, Universitat de València, Av. Universitat s/n, 46100 Burjassot-Valencia, Spain

^b Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain

^c Department of Applied Physics and Electromagnetism, Universitat de València, C/Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain

^d Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 October 2016

Received in revised form 20 January 2017

Accepted 13 February 2017

Available online 17 February 2017

Keywords:

Ethylene

Oxidative dehydrogenation of ethane

(ODH)

Surface coverage

Titanium oxide

Nickel oxide

ABSTRACT

Catalysts consisting of NiO diluted in high surface area TiO₂ can be as efficient in the oxidative dehydrogenation of ethane as the most selective NiO-promoted catalysts reported previously in the literature. By selecting the titania matrix and the NiO loading, yields to ethylene over 40% have been obtained. In the present article, three different titanium oxides (TiO₂) have been employed as supports or diluters of nickel oxide and have been tested in the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. All TiO₂ used present anatase as the main crystalline phase and different surface areas of 11, 55 and 85 m² g⁻¹. It has been observed that by selecting an appropriate nickel loading and the titanium oxide extremely high selectivity towards ethylene can be obtained. Thus, nickel oxide supported on TiO₂ with high surface areas (i.e. 55 and 85 m² g⁻¹) have resulted to give the best catalytic performance although the optimal nickel loading is different for each case. The optimal catalyst has been obtained for NiO-loadings up to 5–10 theoretical monolayers regardless of the TiO₂ employed. Free TiO₂ is inactive whereas unsupported NiO is active and unselective (forming mainly carbon dioxide) and, therefore, unmodified NiO particles have to be avoided in order to obtain the optimal catalytic performance. The use of low surface area titania (11 m² g⁻¹) have led to the lowest selectivity to olefin due to the presence of an excess of free NiO particles.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ethylene, the main building block used in petrochemistry, has not been affected by the international crisis of the last decade. In fact, a continuous increase of the global capacity for ethylene production has been observed [1,2] However, steam cracking, which is the current industrial process to produce ethylene, presents some drawbacks, such as low energetic efficiency [3,4] and low selectivity to the desired compounds. This has meant that many research groups have directed their efforts to find other alternatives. Among them we can highlight the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane, an exothermic reaction with just a few by-products easy to be separated [5–8]

At the moment the ODH of ethane has not been implemented in industry. However, there are promising results at lab- and pilot plant scale which suggest that this process can be developed in the mid-term. These results have been mainly obtained using either promoted nickel oxide [9–24] or Mo-V-O-based catalysts [25–31].

In the case of nickel oxide, the addition of promoters with certain characteristics is necessary to achieve high yields to ethylene [9–24,32]. In this way, the presence of vacancies in NiO crystals have been proposed to be responsible for changes in the catalytic performance as it has been theoretically demonstrated by McFarland and Metiu [32].

Otherwise, in unpromoted NiO catalyst, the formation of CO₂ is remarkable and the selectivity to ethylene low [9–24,32]. If basic dopants (elements with low valence, e.g. Na⁺, K⁺, Cs⁺) are incorporated as metal oxides, the valence state of the host element pushes towards its highest accessible valence. In contrast, acidic dopants (elements with high valence state, e.g., W⁶⁺, Nb⁵⁺, Sn⁴⁺) will push the valence state of the host metal towards its lowest

* Corresponding authors.

E-mail addresses: bensoles@yahoo.es, Benjamin.Solsona@uv.es (B. Solsona),

jmlopez@itq.upv.es (J.M. López Nieto).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.012>

0926-860X/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Table 1
Catalytic properties of NiO/TiO₂ catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane at 450 °C.^a

Catalyst	NiO loading wt.%	Ethane Conversion (%) ^b	Selectivity, %		Activation Energy, KJ mol ⁻¹
			Ethylene	CO ₂	
1Ni-A	1	0.7	61.8	38.2	88.8
4Ni-A	4	4.1	63.0	37.0	85.5
10Ni-A	10	12.5	66.1	34.0	87.0
20Ni-A	20	18.7	64.1	35.9	76.4
50Ni-A	50	19.1 ^c	61.8	38.2	81.9
2Ni-B	2	3.2	86.2	13.8	76.4
5Ni-B	5	6.4	84.7	15.3	81.2
10Ni-B	10	8.9	86.4	13.6	82.8
20Ni-B	20	11.9	89.3	10.7	92.0
50Ni-B	50	15.9	87.0	13.0	95.5
80Ni-B	80	16.3 ^c	75.5	24.5	82.4
10Ni-C	10	2.9	84.2	15.6	84.5
20Ni-C	20	4.8	86.5	13.5	82.3
35Ni-C	35	13.6	84.8	15.2	87.7
50Ni-C	50	14.0	89.8	10.2	74.5
80Ni-C	80	17.2 ^c	85.4	14.6	86.4
NiO	100	7.5 ^c	42.0	58.0	n.d

^a Reaction conditions detailed in the experimental part of the text.

^b Contact time, W/F, of 4.0 in g_{cat} h (mol_{C₂H₆})⁻¹.

^c Contact time, W/F, of 2.0 in g_{cat} h (mol_{C₂H₆})⁻¹.

available valence. Thus, the addition of alkali elements increases the concentration of Ni³⁺ species while W⁶⁺, Nb⁵⁺ or Sn⁴⁺ tends to maintain Ni²⁺ species [17]. By analyzing both the physico-chemical and the catalytic properties of NiO-based catalysts, it can be seen that non-stoichiometric nickel sites, Ni³⁺, seems to be involved in non-selective reactions (CO_x formation), due to the stabilization of electrophilic oxygen species. Conversely, the elimination of these species means an enhancement in the ethylene formation [16,20,21,22].

Therefore, the nature of the promoter (with moderate acid characteristics and/or high oxidation state) has to be controlled in order to decrease the concentration of unselective non-stoichiometric Ni³⁺ species. In this way, Nb⁵⁺ and Sn⁴⁺ seem to be the most promising dopants.

Another possibility to improve the catalytic performance is by dispersing or diluting nickel oxide on a support. In this way a better dispersion of the active phase could be achieved when enhancing the number of available active sites. Among supports/diluters reported in the literature for NiO in ODH of ethane we can highlight MgO [12], zeolites [33,34] and Al₂O₃ [35–40].

The appropriate loading of diluted/supported NiO catalysts is different to that of promoted catalysts. In this regard NiO-loading must be remarkably lower in the case of diluted/supported catalysts, in order to achieve a Ni-diluter/promoter interaction similar to that obtained in NiO-promoted catalysts (usually prepared by co-precipitation) [40,41]. Unfortunately the catalytic performance of supported catalysts does not seem to be as good as that of promoted catalysts. Recently it has been reported that porous clays heterostructures can be efficient supports for NiO in the oxidative dehydrogenation of ethane, especially if these clays present columns made of titania [41]. Nanosized Ti–Ni–O catalysts prepared by a modified sol–gel method have also been investigated [42]. Different compositions were studied with the optimal composition showing yields to ethylene not higher than 12%. Recently, Zhu et al. [9] used a sol–gel method to synthesize NiO based catalysts promoted with W or Ti (with low amount of promoter, i.e. 5 wt% of metal promoter) observing high yields to ethylene, remarkably higher than those achieved over unpromoted NiO. Thus the incorporation of a second metal oxide to NiO drastically changes the structure and the catalytic properties.

In the present work several titanium oxides have been chosen as supports/diluters for nickel oxide. TiO₂ has been selected because it presents acidic characteristics and an oxidation state higher than +3

(i.e. Ti⁴⁺) which have been proposed to be beneficial for an optimal catalytic performance. The effect of the TiO₂ support, especially of the surface area, and the nickel oxide loading has been studied in detail.

2. Experimental

2.1. Preparation of catalysts

Three different titanium oxides have been used as diluters of nickel oxide: i) Pure anatase (Sigma-Aldrich), with low surface area (ca. 10 m² g⁻¹), and called as A; ii) TiO₂ (Degussa P25), mainly anatase (with low proportion of rutile), which presents medium surface area of ca. 55 m² g⁻¹, and called as B; and iii) Nanocrystalline anatase (Chempur APS 5 nm/ssa), with a surface area of 150 m² g⁻¹, was calcined in air at 500 °C, then decreasing its surface area to 85 m² g⁻¹. This titania has been called C. Different amounts of nickel oxide have been deposited on each titanium oxide (Table 1).

Diluted NiO/TiO₂ catalysts were prepared through the evaporation at 60 °C of a stirred ethanolic solution of nickel nitrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich) and oxalic acid (oxalic acid/Ni molar ratio of 3) to which the corresponding titanium oxide was added. The solids obtained were dried overnight at 120 °C and finally calcined for 2 h at 500 °C. The catalysts have been named as xNi–Y, x being the theoretical NiO wt% loading and Y the diluter employed (i.e. A, B or C).

2.2. Characterization of the catalysts

Surface areas were determined by multi-point N₂ adsorption at –196 °C. The data were treated in accordance with the BET method.

Powder X-ray diffraction (XRD) was used to identify the crystalline phases present in the catalysts. An Enraf Nonius FR590 sealed tube diffractometer, with a monochromatic CuKα1 source operating at 40 kV and 30 mA was used.

Morphological, compositional and structural analysis the samples were performed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) with a field emission gun TECNAI G2 F20 microscope operating at 200 kV, having the capabilities of selected area electron diffraction (SAED) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The elemental composition and distribution of nickel have been determined using EDX-mapping. In order to prepare the TEM specimens, powdered samples were sonicated in

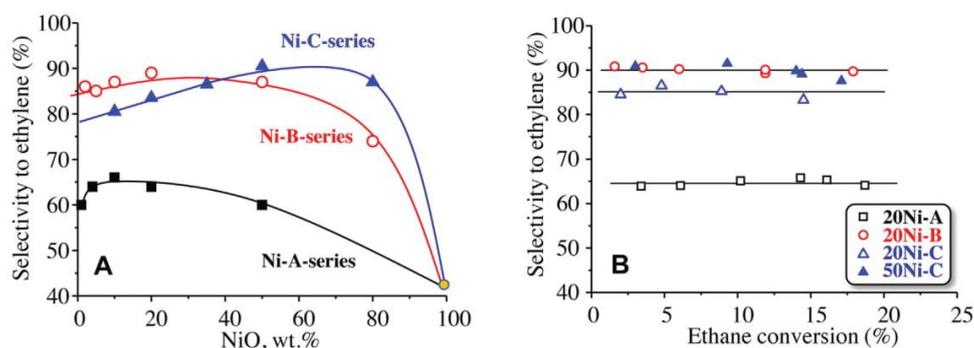


Fig. 1. Catalytic performance of NiO/TiO₂ catalysts: a) Variation of selectivity to ethylene (at ethane isoconversion of 10%) with the NiO-loading for catalysts of Ni-A-, Ni-B- and Ni-C-series; b) Variation of selectivity to ethylene with ethane conversion at different contact times, W/F, in the range of 1–12 g_{cat} h⁻¹ mol_{C₂}⁻¹.

absolute ethanol for several minutes. A drop of the resulting suspension was deposited onto a holey carbon film supported on a copper grid, which was subsequently dried.

Temperature-programmed reduction (H₂-TPR) was carried out in a Micromeritics Autochem 2910 equipped with a TCD detector, in which the reducing gas was 10% H₂ in Ar (total flow rate of 50 ml min⁻¹). The temperature range explored was from room temperature to 800 °C. The heating rate was maintained at 10 °C min⁻¹.

The chemical characterisation of the surface of the samples was performed by XPS analysis. A Physical Electronics spectrometer (PHI 5700) with X-ray Mg K α radiation (300W, 15 kV, 1253.6 eV) as the excitation source was used for high-resolution record. Measurements were performed by a concentric hemispherical analyser operating in the constant pass energy mode at 29.35 eV, using a 720 μ m diameter analysis area. Under these conditions, the Au 4f_{7/2} line was recorded with 1.16 eV FWHM at a binding energy of 84.0 eV. The spectrometer energy scale was calibrated using Cu 2p_{3/2}, Ag 3d_{5/2} and Au 4f_{7/2} photoelectron lines at 932.7, 368.3 and 84.0 eV, respectively. Charge referencing was done against adventitious carbon at 284.8 eV. Each spectral region was scanned performing several sweeps, until a good signal to noise ratio was observed. The pressure in the analysis chamber was maintained lower than 5 \times 10⁻⁶ Pa. PHI ACCESS ESCA-V6.0F software package was used for acquisition and data analysis. A Shirley-type background was subtracted from the signals. Recorded spectra were always fitted using Gauss–Lorentz curves and following the methodology described in detail elsewhere [23,43]. Atomic concentration percentages of the characteristic elements of the surfaces were determined taking into account the corresponding area sensitivity factor [43] for the different measured spectral regions.

Diffuse reflectance UV–vis spectra were collected on a UV-2600 Shimadzu equipped with a “Praying Mantis” attachment from Harrick. The sample cell was equipped with a heater unit, a thermocouple, and a gas flow system for in situ measurements. The samples were dehydrated in situ in dry air at 150 °C for 30 min.

2.3. Catalytic test for ethane oxydehydrogenation

The catalytic tests in ethane oxidation were carried out in a tubular isothermal flow reactor in the 300–500 °C temperature range. The feed mainly corresponds to a mixture consisting of C₂/O₂/He with a molar ratio of 3/1/26, although C₂/O₂/He molar ratio of 3/3/24 was also used in a few cases. Both the catalyst amounts loaded and the total flows used were largely varied in order to get different contact times and finally to achieve different ethane conversions at a given reaction temperature. Samples were introduced in the reactor diluted with silicon carbide in order to keep a constant volume in the catalytic bed. Reactant and products were analyzed

by gas chromatography using two packed columns: (i) molecular sieve 5 Å (2.5 m); and (ii) Porapak Q (3 m). Blank runs showed no conversion in the range of reaction temperatures employed.

3. Results and discussion

3.1. Catalytic results in the oxidative dehydrogenation of ethane

NiO supported or diluted in TiO₂ has been tested in the oxidation of ethane and the catalytic results obtained indicate that these catalysts are very efficient for the production of ethylene although the catalytic results depend on both the nature of the titania used and the loading of nickel oxide (Table 1). In all cases, ethylene has been the main reaction product and CO₂ was also detected as minority. However, neither CO nor other partially oxygenated compounds were identified.

In this article we want to study not only the influence of the diluter but also the influence of the nickel loading on the catalytic performance. Thus, Fig. 1a shows the selectivity to ethylene obtained at 450 °C for an ethane conversion of 10% (using different contact times but keeping the C₂/O₂/He ratio constant) for the different catalysts studied. In all cases, the selectivity to ethylene over NiO–TiO₂ catalysts is remarkably higher than that achieved over pure NiO (ca. 45%). However, selectivity to ethylene values highly vary depending on the characteristics of catalysts (i.e. Ni-loading and/or support). As it can be seen the optimal selectivity is obtained at low and especially at intermediate NiO contents although it is observed that the preferred amount of NiO depends also on the diluter, in a way that the higher the surface area of the diluter the higher the optimal Ni-loading is.

The overall highest selectivity to ethylene has been obtained using titanium oxide of both intermediate (Ni-B series) and high (Ni-C series) surface area, reaching in the best cases 90% selectivity to ethylene at 10% ethane conversion. This value has been obtained by catalysts with NiO contents of ca. 20–50 wt% for Ni-B series and ca. 50 wt% for Ni-C series. On the other hand, the most selective catalyst using the low surface area support (Ni-A series) presents a NiO-loading from 4 to 20 wt% NiO, although the selectivity to ethylene is only 65–70%.

Fig. 1b shows the evolution of the selectivity to ethylene with the ethane conversion at 450 °C for some representative catalysts focusing on those with 20 wt% NiO. As can be seen the decomposition of ethylene is moderate for all NiO/TiO₂ catalysts tested.

The catalytic activity was also very different for the catalysts tested. Table 1 shows the ethane conversion obtained with these catalysts. It can be seen that the catalytic activity for a fixed nickel loading varies for the different titania supports. In spite of the fact that the amount of the supposedly active sites (NiO species) was

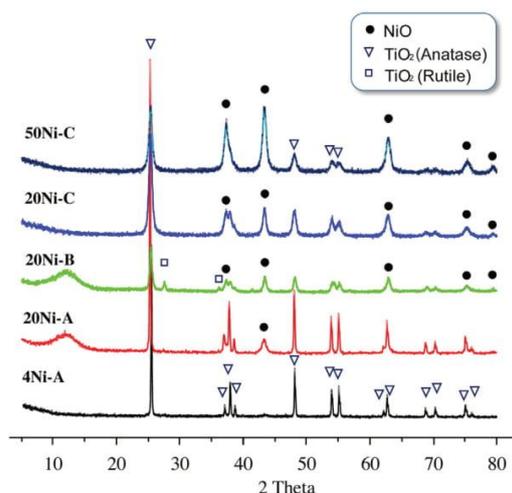


Fig. 2. XRD patterns of representative NiO/TiO₂ catalysts.

the same in all cases the conversions achieved are different. Thus, the most active catalyst was the one based on the low surface area (**A** support) and the catalytic activity decreases with increasing the surface area of the support.

Data shown until now in the present work have been obtained in an O-poor atmosphere ($C_2/O_2/He = 3/1/26$; $O_2/C_2 = 1/3$ molar ratio). Therefore the ethane conversion is highly limited as we would run out of oxygen and this would modify the nature and oxidation state of nickel. Due to this we also used O-richer feed ($C_2/O_2/He = 3/3/24$; $O_2/C_2 = 1/1$ molar ratio) to be able to reach higher conversions [44]. This way, we have achieved an ethylene yield of ca. 41% (ethane conversion = 55.2%, selectivity to ethylene = 73.9%) at 450 °C on 50Ni-B catalyst, at 450 °C and using a contact time, W/F, of $16 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1} (\text{molC}_2\text{H}_6)^{-1}$. By optimizing the catalytic conditions this value could be improved.

3.2. Characterization results of NiO/TiO₂ catalysts

Since these catalytic results could be related to the higher/lower concentration of NiO crystallites which are not interacting with titania supports, the catalysts have been characterized by several physicochemical techniques in order to explain the catalytic results. Table 2 shows some characteristics of these catalysts.

Fig. 2 presents the XRD powder patterns of the most representative NiO/TiO₂ catalysts (the remaining XRD results are shown, as supplementary information, in Figs. S1 to S3, for A-, B- and C-series of catalysts, respectively). TiO₂ anatase was only observed in the Ni-A- and Ni-C-series supported catalysts whereas TiO₂ anatase, with low amount of TiO₂ rutile, was observed in catalysts of Ni-B-series. As expected, the relative intensity of the crystalline titanium oxides phases compared to NiO decreased when increasing the Ni-content of the catalysts. Regarding to the Ni-species detected, NiO crystallites were the only one observed. No mixed Ni-Ti-O phases are apparent.

For a more comprehensive knowledge about the influence of the morphology and crystallite size on the catalytic performance, a detailed microscopy study has been conducted. Fig. 3 presents transmission electron micrographs of some representative supported NiO samples on different TiO₂ materials. In general, as we can observe in Fig. 3, all samples consist of nearly spherical nanoparticles although with variable crystal sizes, mainly ranging from 4 to 50 nm. The changes in crystal grain sizes and morphology

of samples were related to both the Ni-content and the nature of the TiO₂ matrix.

As shown in TEM image (Fig. 3a), **4Ni-A** sample is composed of small NiO nanoparticles (NPs) with size ranging from 4 to 12 nm which are spread over the surface of large titania particles of 40–250 nm. However, an increase in the density of the NiO nanoparticles as well as a small increase in grain size can be observed when the Ni-loading increases (**20Ni-A** sample, Fig. 3b); the measured diameter of NiO NPs was found to be in the 5–15 nm range. In **20Ni-A** the area of the TiO₂ matrix covered by NiO NPs is higher than that of **4Ni-A**. Moreover, in **20Ni-A** sample, it is also seen that there are a few aggregations of NiO nanoparticles which are not in contact with TiO₂.

If the surface area of the TiO₂ matrix increases a different trend is observed. Thus, for **20Ni-B** (Fig. 3c) an increase in size and density of NiO nanoparticles is observed (which is also accompanied with a decrease in the area of free titania matrix). It seems that the size of TiO₂ crystals in the case of support **A** was about 40–250 nm while in the case of support **B** the size of TiO₂ crystals was reduced (ranging from 20 and 100 nm).

In the case of the sample **20Ni-C** (with the matrix presenting the highest surface area), it is observed that the size of NPs increases (ranging from 10 to 33 nm). These domains mainly present a core-shell structure in which the TiO₂ matrix is covered by NiO. Moreover, some uncovered or only partly covered TiO₂ particles were also observed. The EDX analysis shows an irregular composition and, depending on the analyzed area, a richer or poorer Ni concentration is observed, which is in agreement with the corresponding TEM images. In the case of the catalyst with higher Ni-loading, i.e. sample **50Ni-C**, a clear increase in NPs size which are in the 20–35 nm range is observed (Fig. 3d). Moreover, the NPs density drastically increases, resulting in a total coverage of TiO₂ matrix by NiO particles presenting a higher thickness than that observed in **20Ni-C**. The NiO NPs distribution was not homogenous and the Ni content measured by EDX, depending of the analyzed area varied between 30 and 100 at%. This is in accordance with the images obtained in which a few agglomerations of NiO particles which are not in contact with the TiO₂ matrix are also observed. At higher Ni-loading, **80Ni-C**, a similar scenario was observed but with a higher concentration of agglomerations of TiO₂-free NiO particles. Fig. 3f shows a representative EDX spectrum of a single NiO nanoparticle on titania matrix, in which Ti, Ni and O atoms are the only elements detected (apart from copper and carbon from copper grid employed). In order to determine the Ni-O crystalline phases of the sample; SAED patterns were recorded and indexed from prepared samples. SAED patterns (Fig. 3e) show several concentric rings formed by clear small spots; which indicates that these samples consist of small NiO crystalline nanoparticles. The measured interplanar distance from diffraction rings were about 0.243, 0.209, 0.149, 0.127 and 0.122 nm and could, respectively, be attributed to (111), (200), (220), (311) and (222) planes of NiO. SAED patterns of NiO were indexed to Face-centered cubic phase space group Fm3m of NiO (JCPDS: 01-78-0643).

On the other hand, and in order to confirm the size and distribution of NiO nanoparticles, additional measurements in Dark field (DF-TEM) mode were made (Figs. S4, Supporting Information). Conventional DF-TEM imaging was achieved by selecting and inserting a small objective aperture around (111) and (002) diffraction spots from SAED pattern. It can be seen that, in the case of **4Ni-A** sample, NiO nanoparticles are well dispersed with sizes ranging from 4 to 12 nm, as mentioned above (Figs. S4, Supporting Information).

Fig. 4 shows a high resolution TEM image of NiO nanoparticles with size 4–10 nm in **4NiA** sample. The measured interplanar distance HRTEM micrograph were about 0.241 nm and 0.208 nm corresponding to the (111) and (200) planes respectively. The FFT pattern (not shown) was indexed to face centered cubic phase

Table 2
Physicochemical characteristics of NiO/TiO₂ catalysts.

Catalyst	Surface area m ² g ⁻¹	Coverage ^a		a-lattice parameter NiO crystallites ^b	TPR- results	
		10 ⁻³ gNiO/m ²	Layers		H ₂ -uptake(mmol/g)	TMC ^c
4Ni-A	n.d.	3.8	3.2	4.167	0.80	308
20Ni-A	25.6	22.9	19	4.209	3.84	321
2Ni-B	53.9	0.41	0.34	n.d.	0.89	297
20Ni-B	50.4	5.0	4.2	4.220	3.65	298
50Ni-B	46.6	20.0	17	n.d.	12.27	337
80Ni-B	51.4	80.0	67	n.d.	14.04	296
10Ni-C	80.1	1.3	1.1	n.d.	2.46	266
20Ni-C	65.4	2.9	2.5	4.195	3.74	291
50Ni-C	73.8	11.8	9.8	4.216	8.65	337

^a g NiO per m² of the original support, Layers indicate the number of theoretical layers of NiO on titania by supposing the monolayer to be 0.0012 gNiO m⁻².

^b Mean a-lattice parameter, in Å, observed for the NiO crystallites determined by TEM.

^c Temperature, in °C, of the maximum hydrogen consumption.

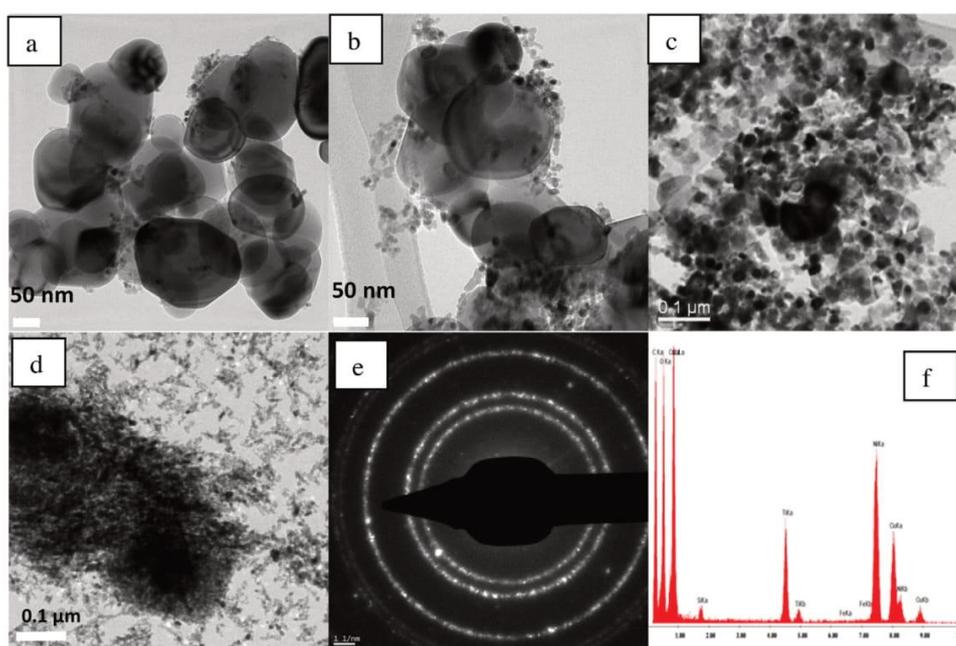


Fig. 3. Representative TEM images of (a) 4Ni-A; (b) 20Ni-A; (c) 20Ni-B; and (d) 50Ni-C. Photographies (e) and (f) correspond to SAED pattern and EDX spectrum, respectively, recorded from 20Ni-C sample. Scale bar is 100 nm.

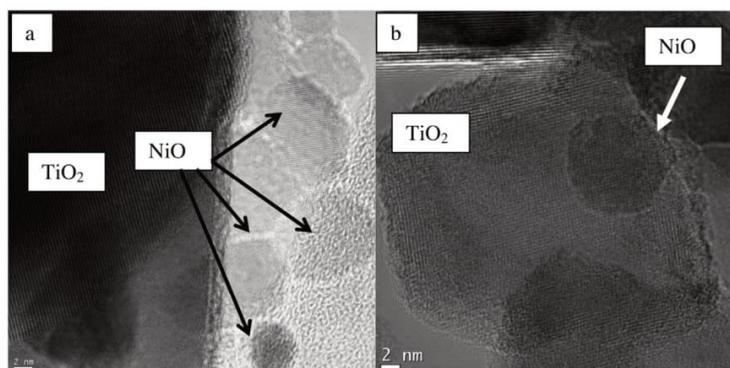


Fig. 4. High resolution TEM image of NiO nanoparticles in (a) 4Ni-A and (b) 20Ni-B samples.

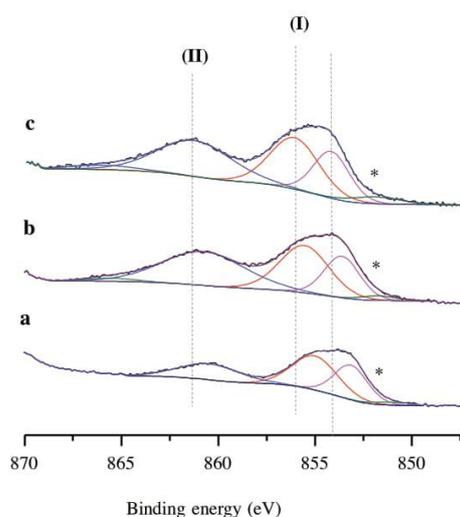


Fig. 5. Ni 2p core level spectra of the 20% wt. NiO-TiO₂ catalysts: a) 20Ni-A, b) 20Ni-B and c) 20Ni-C.

structure of NiO, which is in good agreement with the results obtained by SAED and confirms the nature of nickel oxide nanoparticles. Modifications in crystal lattice parameter could give some indications about crystal size and structure disruptions. In order to check this, the mean value of the *a*-lattice parameter of NiO was determined for some representative catalysts from (111), (200) and (220) orientations (Table 2). As we can observe some variations in the lattice parameter are observed which could be related to the crystallite size of NiO NPs, as well as to the distribution over the TiO₂ matrix.

Catalysts in C-series as well as samples with NiO content of ca. 20 wt% (i.e. 20Ni-A, 20Ni-B, 20Ni-C) were analyzed by XPS (Fig. 5) and their main surface features are summarized in Table 3. As it can be noted, the resulting surface composition is higher than that given by the bulk chemical composition of the catalysts, which would result in a Ni/(Ni + Ti) ratio of 0.20 (Table 3). In this regard, 20Ni-A catalyst leads to a surface Ni/(Ni + Ti) ratio of 0.28, while samples 20Ni-B and 20Ni-C present 0.46 and 0.54 ratios respectively. These results are in agreement with TEM studies performed on the samples, in which NiO species are worse dispersed over the low surface area support A, which also presents not covered TiO₂ particles, facts that would lead to a lower Ni concentration at the surface. This effect is even higher for catalysts in C-series, which present the highest surface area support. Accordingly 10Ni-C sample shows the triple Ni concentration at the surface than that expected from its chemical composition.

Ni 2p core level spectra show a main line together with a satellite structure (SII) ca. 7 eV higher BE, which has been associated to a ligand-metal charge transfer (the shake-up satellite) [45–47]. Also a peak broadening over the main line can be observed, fact that suggests the presence of another satellite peak (SI) at ca. 1.5 eV higher BE, which has been ascribed to the presence of several defects and Ni species such as, Ni²⁺ vacancies [46], Ni²⁺-OH [47], Ni³⁺ ions [48] or Ni²⁺ surface interactions [49]. Another weak intensity line at lower BE attributed to differential charging of the samples is present in the examined materials (asterisk in Fig. 6). Ni 2p_{3/2} main peak is in the range 853.6–854.3 eV which corresponds to a Ni²⁺ oxidation state in an environment ranging from pure NiO to Ni(OH)₂ [50]. On the other hand, some differences on the satellite/main line intensity ratios can be noted (Table 3). Not significant changes have been observed in the SI/main peak ratio, however SII/main

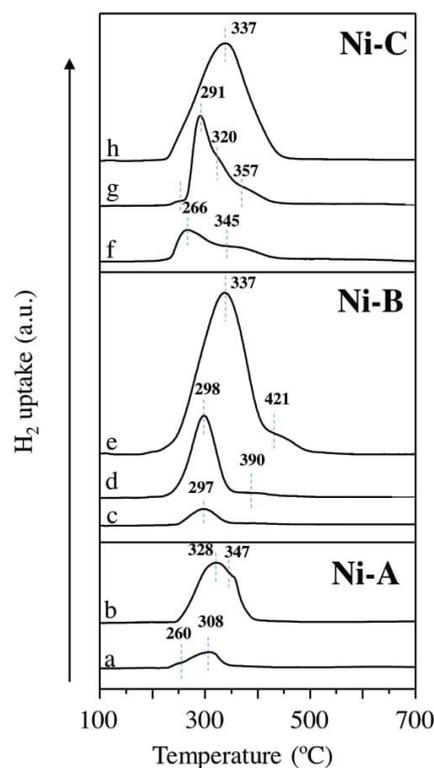


Fig. 6. H₂-TPR profiles of catalysts for Ni-A- (patterns a and b), Ni-B- (patterns c to e) and Ni-C-series (patterns f to h) series: a) 4Ni-A; b) 20Ni-A; c) 2Ni-B; d) 20Ni-B; e) 50Ni-B; f) 10Ni-C; g) 20Ni-C; h) 50Ni-C.

peak ratio increases on samples 20Ni-B and 20Ni-C (Table 3). These differences can be related to an enhancement in the non-local screening process, associated to the concentration and the number of surface cation vacancies, to particle size and structural transitions [45].

Fig. 6 shows H₂-TPR profiles of the NiO-TiO₂ catalysts, whereas Table 2 summarizes both the H₂-uptake and temperature of the maximum H₂ consumption (TMC) in the H₂-TPR experiments. For a suitable assignment of the reduction bands, TPR experiments were also conducted on the pure titania supports. No reduction band was observed and the consumption of hydrogen detected was negligible. Accordingly, the reductions observed in NiO-TiO₂ catalysts are assigned to nickel species. It can be seen that as nickel content increases in each series the temperature of the maximum H₂ consumption (TMC) slightly shifts to higher temperature values, regardless of the nature of the titania support used. Generally NiO TPR-profiles consist of two reduction bands, corresponding to two types of NiO-species that reduce to metallic nickel; either particles which present different oxide-support interaction, or Ni species with different oxidation state [51–53]. Taking into account that no clear evidences of the presence of Ni³⁺ were obtained by XPS, the signal appearing at lower temperatures (250–300 °C) can be attributed to NiO particles which present low dispersion over the support, while the signal appearing at higher temperatures (300–500 °C) can be assigned to better dispersed NiO species [53]. Therefore, for a fixed NiO content (20% wt) the TMC shifts from 328 to 291 °C, as the surface area of the support increases (Fig. 6.b, d, g). The same trend is observed at lower NiO contents, in which reduction temperature shifts from 308 to 266 °C (Fig. 6, patterns a, c and f).

Table 3
XPS results for selected NiO/TiO₂ catalysts.

Sample	Ni/(Ni+Ti)		Ni 2p _{3/2} (eV)			O 1s (eV)	
	Bulk (EDX)	Surface (XPS)	Main peak	Sat I/Main peak	Sat II/Main peak	O _α	O _β
20Ni-A	0.21	0.28	853.6	1.33	0.84	529.9 (94%)	531.7 (6%)
20Ni-B	0.21	0.46	853.9	1.58	1.99	529.9 (94%)	532.4 (6%)
50Ni-B	0.50	0.54	854.3	1.04	0.75	530.0 (86%)	531.8 (14%)
10Ni-C	0.11	0.32	854.0	1.55	1.64	530.1 (87%)	532.6 (13%)
20Ni-C	0.21	0.54	854.3	1.51	1.74	529.9 (91%)	532.5 (10%)
50Ni-C	0.51	0.71	854.2	1.38	1.38	529.7 (82%)	532.5 (18%)

DR-UV-vis. spectra were conducted on representative catalysts in order to observe the degree of dispersion of Ni²⁺ species on titania (Fig. S5, supplementary information). The first observation of the spectra lead us to the conclusion that a high intensity band between 220 and 400 nm is detected for all catalysts, and the size of this band decreases when the nickel-loading increases. Thus, it indicates that this band is mainly linked to the presence of TiO₂ anatase, specifically due to the charge transfer from O 2p valence band to Ti 3d conduction band, as reported elsewhere [54]. Bands at 450 and 515 nm have been related to the presence of Ni-Ti-O species (charge transfer from Ni²⁺ to Ti⁴⁺ [55]) but in none of the catalysts tested here have been clearly appreciated. However, a band at ca. 560 nm and a shoulder at ca. 640 nm which can be related to less dispersed NiO on the titania are observed in some of the catalysts, but not in the pure supports. Finally a band at ca. 720 nm which is due to the presence of bulk NiO particles [56] is present in all the Ni-containing samples and increases with the nickel loading. Unfortunately, not an accurate information can be drawn from the DR-UV-vis. study since in the 220–450 nm range the absorption of Ni species are overlapped by more intense bands related to the TiO₂ support.

3.3. General remarks

In this work it has been observed that the nature of the titania employed as a support of nickel oxide defines the catalytic performance. Thus, it seems that medium and high surface area titania are the appropriate supports whereas low surface area titania leads to considerably less selective catalysts. On the other hand, if high NiO loading is present in the catalysts a decrease in the olefin formation is also observed compared to the optimal catalysts. Therefore, two factors must be controlled, i.e. the nature of titania and the nickel loading.

The low selectivity obtained by the catalysts supported on the low surface area titania (support A) must be due to the low amount of domains in which titania and NiO are in contact. According to the TEM results these catalysts are formed to a high extent by free TiO₂ particles and free NiO crystallites. Thus the amount of unselective NiO crystallites which are not modified by titania is high, and consequently the selectivity to ethylene low. The microscopy results can be confirmed by XPS. Thus, for the catalyst with 20 wt.% NiO on the low surface area titania (**20Ni-A**) the surface Ni/(Ni+Ti) atomic ratio is 0.28 which is only slightly higher than that of the bulk composition (0.21). However, in the catalysts with the same NiO loading but with the supports with higher surface area (i.e. **20Ni-B** and **20Ni-C** catalysts) the Ni/(Ni+Ti) atomic ratio increases up to 0.46–0.50, respectively, demonstrating higher interaction/dispersion of nickel oxide with the titania.

The same reasoning can be applied to the catalysts with high Ni-loadings. Thus, if the NiO loading is too high the olefin formation decreases and this must be due, as detected by TEM analyses, to the presence of unmodified NiO which alone presents a low selectivity to the olefin.

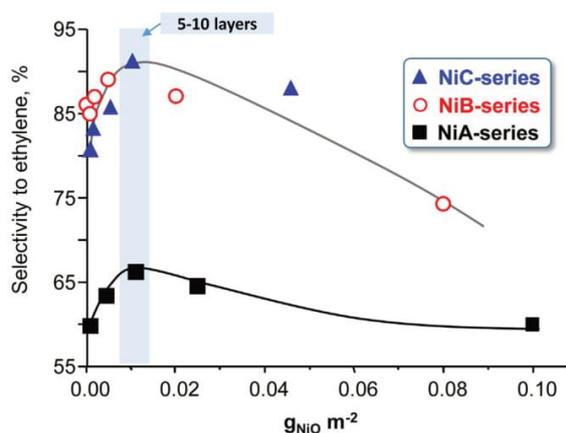


Fig. 7. Variation of the selectivity to ethylene with the theoretical NiO coverage (fixed conversion = 10%). Note: Reaction temperature = 450 °C, C₂H₆/O₂/He with a molar ratio of 3/1/26.

Fig. 7 shows the variation of the selectivity to ethylene (at fixed conversions and reaction temperature) with the theoretical coverage of the titania. The theoretical coverage of NiO (Table 2) has been calculated from reference [57], in which the monolayer of NiO has been estimated to be 0.12 g/100 m² of support. In all cases a similar trend is observed, with the optimal performance obtained at until 5–10 monolayers. Thus NiO catalysts diluted in TiO₂, presenting NiO crystallite with some interaction with TiO₂ particles, are highly efficient, whenever an excess of unmodified NiO is not achieved.

Anyhow, according to TEM results (and depending on both nickel oxide loading and the TiO₂ support), the distribution of nickel oxide and titanium oxide is not that of a typical TiO₂-supported NiO catalyst (i.e. TiO₂ support and, over it, a variable number of nickel oxide layers). In fact we can see a heterogeneous mixture of: i) core/shell agglomerations with TiO₂ particles inside and NiO particles outside; ii) free NiO particles; iii) free TiO₂ particles; and iv) some agglomerations of particles with Ni species spread over the titania.

The optimal supported NiO/TiO₂ catalysts studied in the present article have a catalytic performance at the same level that the most efficient promoted NiO catalysts reported in the literature for the oxidative dehydrogenation of ethane [16,20]. It has been demonstrated that using a diluter as high surface area TiO₂ it is possible to achieve similar performance than promoted NiO catalysts. However, the amount of promoter (i.e. Nb₂O₅, SnO₂) or diluter (TiO₂) which leads to the optimal performance is very different. Thus for promoted NiO-catalysts prepared by co-precipitation just a low amount of promoter is required whereas a higher amount of diluter/support is required in the diluted/supported catalysts prepared by wet impregnation.

Table 4

Representative results reported in the literature for the oxidative dehydrogenation of ethane on Ni-based catalysts.

Catalyst	C ₂ O ₂ /inert	T /°C	W/F ^a /g s cm ⁻³	C ₂ conv. ^b /%	Y _{C₂} ^c /%	Productivity ^d		Ref.
	molar ratio					per kg of catalyst	per kg of Ni	
NiNbO	9.1/9.1/81.8	400	0.54	66	46	319	375	[20]
NiNbTaTiO	80/5/15	275		15	13			[58]
NiTaNbO	50/10/40	300	3.1	16	13	85	100	[59]
NiWO	10/10/80	400	0.6	52	31	210	221	[9]
NiTiO	10/10/80	400	0.6	50	33	222	234	[9]
NiCeO	10/3.3/86.7	275	1.15	8	5	18	24	[15]
NiNbO/Al ₂ O ₃	9.1/9.1/81.8	400	0.6	27	19	131	438	[39]
NiO/Al ₂ O ₃	10/10/80	450	1.06	59	39	149	648	[36]
50Ni-B	10/10/80	450	0.23	55	41	728	1456	This work
20Ni-B	10/10/80	450	0.23	41	30	518	2589	This work

^a Pseudo-contact times (W/F) equivalent to the weight of catalyst (g) divided by the feed gas flow rate at operating conditions (cm³ s⁻¹).^b Conversion of ethane.^c Per pass yield of ethylene.^d Productivity to ethylene in g_{C₂H₄}/(kg_{cat} h) or g_{C₂H₄}/(kg_{Ni} h).

Moreover, we have observed that these catalysts present a good stability. A representative catalyst, **20Ni-B**, was studied for 26 h using invariable reaction conditions. Thus, after a slight decrease in the ethane conversion for the first 2–3 h the activity remained stable for the following 20 h. Regarding to the selectivity to ethylene, just a subtle increase was observed for the first hours of experiment and then no significant changes were appreciated (Fig. S6, supplementary information). The surface area of the catalyst used in the stability test was measured, slightly decreasing from 50.4 m² g⁻¹ in the fresh sample to 48.2 m² g⁻¹ (see Table S2). This drop can be related, at least partly, to the decrease of the catalytic activity observed. An analysis of the carbon present in the catalyst shows that the amount of C on the surface is very low for both fresh and used catalysts. Thus, the deposition of carbon on the surface does not seem to be related to this deactivation.

As mentioned above the catalytic performance in terms of conversion/selectivity to ethylene of these NiO/TiO₂ catalysts is in the range of the best materials reported. Additionally, the productivity to ethylene per gram of catalyst achieved is high but the productivity per gram of nickel is more notorious, as in this case our catalysts present a high proportion of support/diluter, in contrast with more recently promoted NiO catalysts, which are predominantly nickel oxide with low amounts of the promoter oxide [10–24]. Thus, in Table 4 catalytic data in the ODH of ethane of some representative catalysts reported in the literature based on NiO are shown. As it can be seen **20Ni-B** (with only 20 wt% NiO) achieves productivity towards ethylene of ca. 2500 g_{C₂H₄} kg_{Ni}⁻¹ h⁻¹, remarkably higher than those of the other catalysts shown. It must be noted that our data has been drawn at 450 °C which is a higher temperature than in most of the other data presented in Table 4.

4. Conclusions

NiO diluted in TiO₂ can be as efficient in the oxidative dehydrogenation of ethane as the most selective NiO-promoted catalysts reported previously in the literature, with the advantage of requiring lower amount of nickel in the catalyst composition, which could mean lower sintering and better physical properties. In this work, yields to ethylene over 40% have been achieved, which could be improved by selecting suitable reaction conditions. Over NiO diluted in TiO₂ catalysts selectivity to ethylene over 90% can be achieved at 10% conversion and that selectivity decreases only slightly by increasing the ethane conversion. A selection of both the nickel loading and the titanium oxide support is required to obtain the optimal catalytic results. Thus, TiO₂ with high surface areas (55 and 85 m²/g) have resulted to give the best catalytic performance although the optimal nickel loading is different for each

case. The design of the catalysts must be done in a way that the presence of unmodified NiO sites is minimal in order to achieve the best catalytic results.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the DGICYT in Spain CTQ2012-37925-C03-2, CTQ2015-68951-C3-1-R, CTQ2015-68951-C3-3-R and SEV-2012-0267 Projects for financial support. D.D. also thanks Severo Ochoa Excellence fellowship (SVP-2014-068669). We also thank the University of Valencia (UV-INV-AE-16-484416 project) and SCSIE-UV for assistance.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.012>.

References

- [1] R. Brelford, Oil Gas J. 7 (July) (2014) 90–91.
- [2] D. Lippe, Oil Gas J. 4 (March) (2013) 111.
- [3] T. Ren, M.K. Patel, K. Blok, Energy 31 (2006) 425–451.
- [4] T. Ren, M.K. Patel, K. Blok, Energy 33 (2008) 817–833.
- [5] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Catal. Today 127 (2007) 113–131.
- [6] E.A. Mamedov, V. Cortés Corberán, Appl. Catal. A: Gen. 127 (1995) 1–40.
- [7] C.A. Gärtner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, ChemCatChem 5 (2013) 3196–3217.
- [8] T. Blasco, J.M. López Nieto, Appl. Catal. A: Gen. 157 (1997) 117–142.
- [9] H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, V. Caps, J.-M. Basset, Catal. Today 228 (2014) 58–64.
- [10] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 322 (2015) 118–129.
- [11] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 270 (2010) 67–75.
- [12] K.I. Nakamura, T. Miyake, T. Konishi, T. Suzuki, J. Mol. Catal. A: Chem. 260 (2006) 144–151.
- [13] H. Zhu, S. Ould-Chikh, D.H. Anjum, M. Sun, G. Biaisque, J.-M. Basset, V. Caps, J. Catal. 285 (2012) 292–303.
- [14] B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, M.I. Vazquez, J. Catal. 280 (2011) 28–39.
- [15] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M. Lopez Nieto, Catal. Today 180 (2012) 51–58.
- [16] B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J.M. López Nieto, J. Catal. 295 (2012) 104–114.
- [17] M. Lopez Nieto, B. Solsona, R.K. Grasselli, P. Concepción, Top. Catal. 57 (2014) 1248–1255.
- [18] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Chem. Eng. Sci. 84 (2012) 48–56.
- [19] H. Zhu, D.C. Rosenfeld, D.H. Anjum, V. Caps, J.-M. Basset, ChemSusChem 8 (2015) 1254–1263.
- [20] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 237 (2006) 162–174.
- [21] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, J. Catal. 237 (2006) 175–188.
- [22] Z. Skoufa, G. Xantri, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, Appl. Catal. A: Gen. 471 (2014) 107–117.
- [23] Y. Wu, J. Gao, Y. He, T. Wu, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 4922–4928.
- [24] Y. Liu, US Patent 6436871 B1 (2002), assigned to Symyx Technologies.
- [25] J.M. Lopez Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoz, Chem. Commun. 17 (2002) 1906–1907.

- [26] T.T. Nguyen, M. Aouine, J.M.M. Millet, *Catal. Commun.* 21 (2012) 22–26.
- [27] B. Solsona, M.I. Vázquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, J.M. Lopez Nieto, *J. Catal.* 252 (2007) 271–280.
- [28] B. Chu, L. Truter, T.A. Nijhuis, Y. Cheng, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2807–2813.
- [29] T. Konya, T. Katou, T. Murayama, S. Ishikawa, M. Sadakane, D. Buttrey, W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 380–387.
- [30] J.S. Valente, H. Armendáriz-Herrera, R. Quintana-Soloirzano, P. del Ángel, N. Nava, A. Massó, J.M. Lopez Nieto, *ACS Catal.* 4 (2014) 1292–1301.
- [31] H. Zhu, P. Laveille, D.C. Rosenfeld, M.N. Hedhlic, J.-M. Basset, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4164–4173.
- [32] E.W. McFarland, H. Metiu, *Chem. Rev.* 113 (2013) 4391–4427.
- [33] X. Lin, K.R. Peoppelmeier, E. Weitz, *Appl. Catal. A: Gen.* 381 (2010) 114–120.
- [34] X. Lin, C.A. Hoel, W.M.H. Sachtler, K.R. Peoppelmeier, E. Weitz, *J. Catal.* 265 (2009) 54–62.
- [35] X. Zhang, Y. Gong, G. Yu, Y. Xie, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 180 (2002) 293–298.
- [36] X. Zhang, J. Liu, Y. Jing, Y. Xie, *Appl. Catal. A: Gen.* 240 (2003) 143–150.
- [37] L. Capek, L. Vanek, L. Smoláková, R. Bulánek, J. Adam, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 73 (2008) 1177–1191.
- [38] J.P. Bortolozzi, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, *Appl. Catal. A: Gen.* 452 (2013) 179–188.
- [39] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 231 (2005) 159–171.
- [40] B. Solsona, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepción, M.I. Vázquez, J.M. López Nieto, *Top. Catal.* 52 (2009) 751–757.
- [41] B. Solsona, P. Concepción, J.M. López Nieto, A. Dejoz, J.A. Cecilia, S. Agouram, M.D. Soriano, V. Torres, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez Castellón, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 3419–3429.
- [42] Y. Wu, T. Wu, Y. He, W. Weng, H. Wan, *Surf. Rev. Lett.* 14 (2007) 611–615.
- [43] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, in: J. Chastain (Ed.), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minneapolis (USA), 1992.
- [44] S. Agouram, A. Dejoz, F. Ivars, I. Vázquez, J.M. López Nieto, B. Solsona, *Fuel Proc. Technol.* 119 (2014) 105–113.
- [45] V. Biju, M. Abdul Khadar, *J. Nanoparticle Res.* 4 (2002) 247–253.
- [46] M.A. van Veenendaal, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2459.
- [47] J.C. Vedrine, G. Hollinger, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1515–1520.
- [48] M.W. Roberts, R.S.C. Smart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (80) (1984) 2957–2968.
- [49] J.M. Sanz, G.T. Tyuliev, *Surf. Sci.* 367 (1996) 196–202.
- [50] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R. St, C. Smart, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 324–332.
- [51] T. Takeguchi, S. Furukawa, M. Inoue, *J. Catal.* 202 (2001) 14–24.
- [52] T. Richardson, B. Turk, M.V. Twigg, *Appl. Catal. A: Gen.* 148 (1996) 97–112.
- [53] Ch. Li, Y.-W. Chen, *Thermochim. Acta* 256 (1995) 457–465.
- [54] A. Fuerte, M.D. Hernandez-Alonso, A.J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, *J. Catal.* 212 (2002) 1–9.
- [55] Y.J. Lin, Y.H. Chang, W.D. Yang, B.S. Tsai, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 789–794.
- [56] G. Garbarino, C. Wang, I. Valsamakis, S. Chitsazan, P. Riani, E. Finocchio, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. Busca, *Appl. Catal. A: Gen.* 505 (2015) 86–97.
- [57] X. Wang, B. Zhao, D. Jiang, Y. Xie, *Appl. Catal. A: Gen.* 188 (1999) 201–209.
- [58] Y. Liu, US Patent 7227049 B2 (2007); assigned to Celanese International Corporation.
- [59] Y. Liu, P. Cong, R.D. Doolen, S. Guan, V. Markov, L. Woo, S. Zeys, U. Dingerdissen, *Appl. Catal. A: Gen.* 254 (2003) 59–66.

Supporting information

NiO diluted in high surface area TiO₂ as efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane

R. Sanchis ¹, D. Delgado ², S. Agouram ³, M.D. Soriano ^{2,4}, M.I. Vázquez ¹, E. Rodríguez Castellón ⁴, B. Solsona ^{1*}, J.M. López Nieto ^{2*}

¹) Department of Chemical Engineering, Universitat de València, Av. Universitat s/n, 46100 Burjassot-Valencia, Spain. E-mail: Benjamin.Solsona@uv.es

²) Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain. E-mail: jmlopez@itq.upv.es

³) Department of Applied Physics and Electromagnetism, Universitat de València, C/Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain

⁴) Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

Table S1. Catalytic properties of TiO₂ supports for the oxidative dehydrogenation of ethane at 450°C.^a

Catalyst	Surface area (m ² g ⁻¹)	Ethane Conversion, %	Selectivity, %	
			Ethylene	CO ₂
Pure Titania				
A	10.9	0.68	22.2	77.8
B	55.4	1.9	9.5	90.5
C	85.2	1.0	44.2	55.8

^a Contact time, W/F, of 4 g_{cat} h (mol_{C₂H₆)⁻¹. Remaining conditions in the experimental section.}

Table S2. Differences between the 20Ni-B catalysts fresh and used in reaction after the experiment carried out in Figure S6.

	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ¹⁾	Carbon loading (%)	C ₂ conversion (%) ^a	Selectivity to ethylene (%) ^a
Fresh (no stabilization)	50.4	0.04	12.3	87.7
Used 5 h	n.d	n.d	11.7	89.1
Used 26 h	48.2	0.05	11.3	89.2

^a Reaction conditions detailed in the experimental part of the text. Reaction temperature = 450°C. Contact time, W/F, of 4.0 in g_{cat} h (mol_{C₂H₆)⁻¹.}

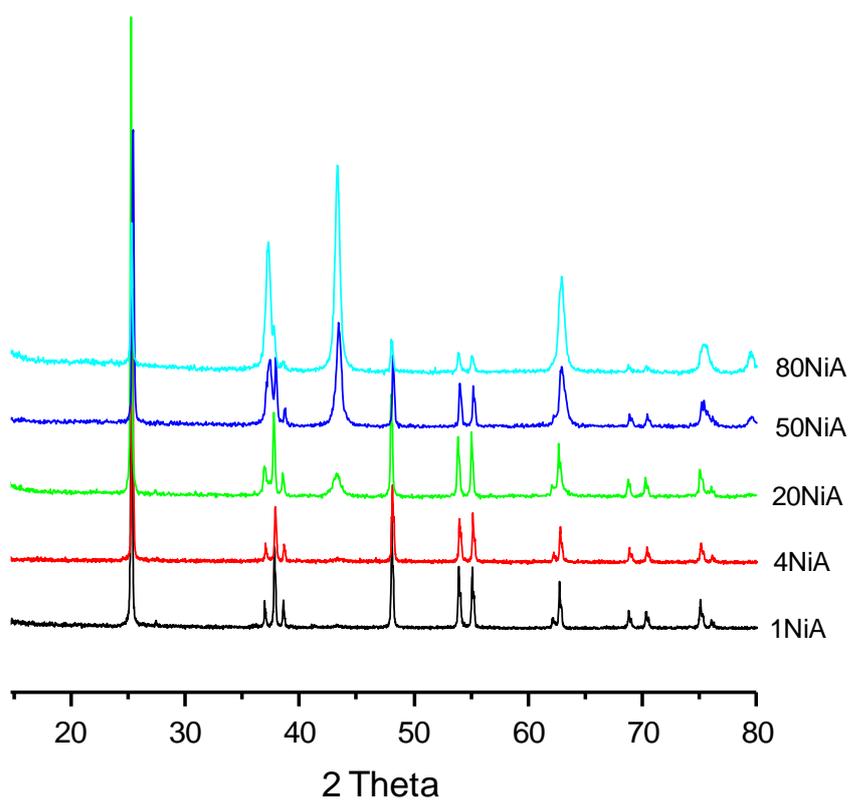


Figure S1. XRD patterns of NiO/TiO₂ catalysts (A-series).

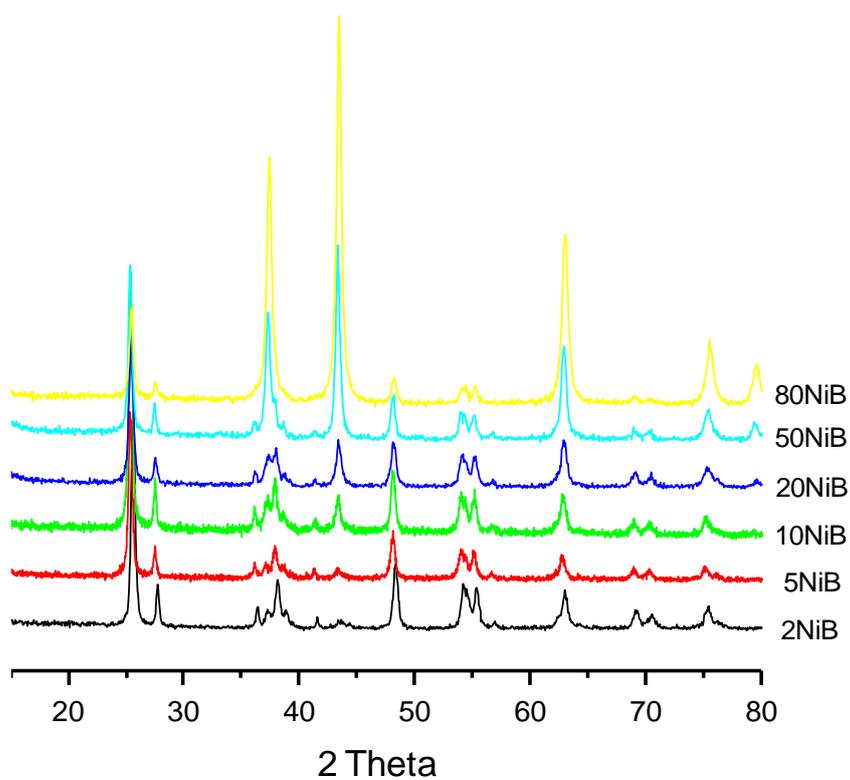


Figure S2. XRD patterns of NiO/TiO₂ catalysts (B-series).

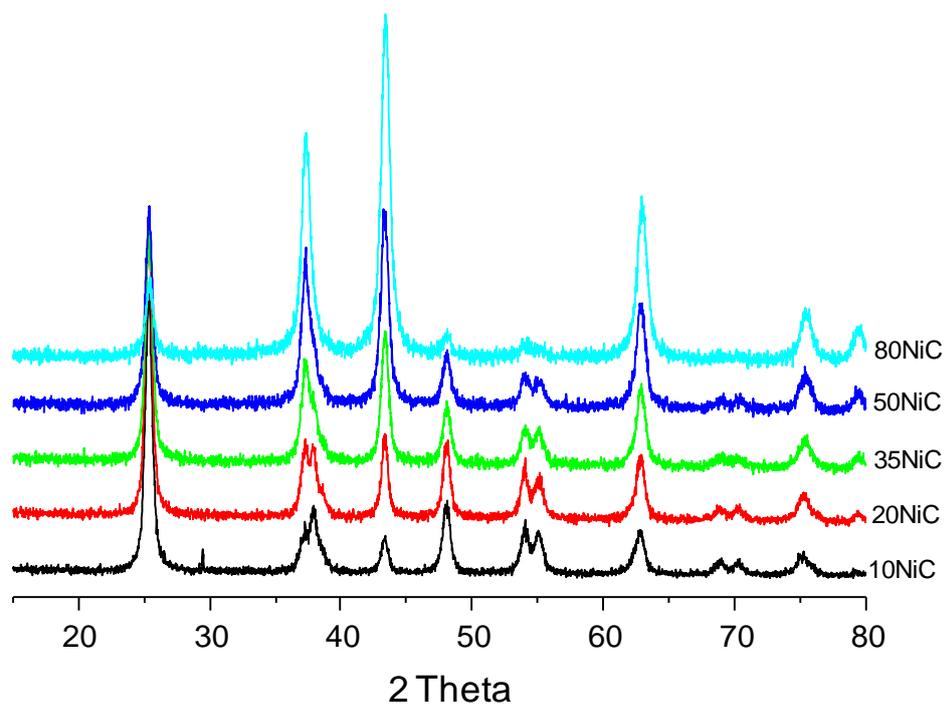


Figure S3. XRD patterns of NiO/TiO₂ catalysts (C-series).

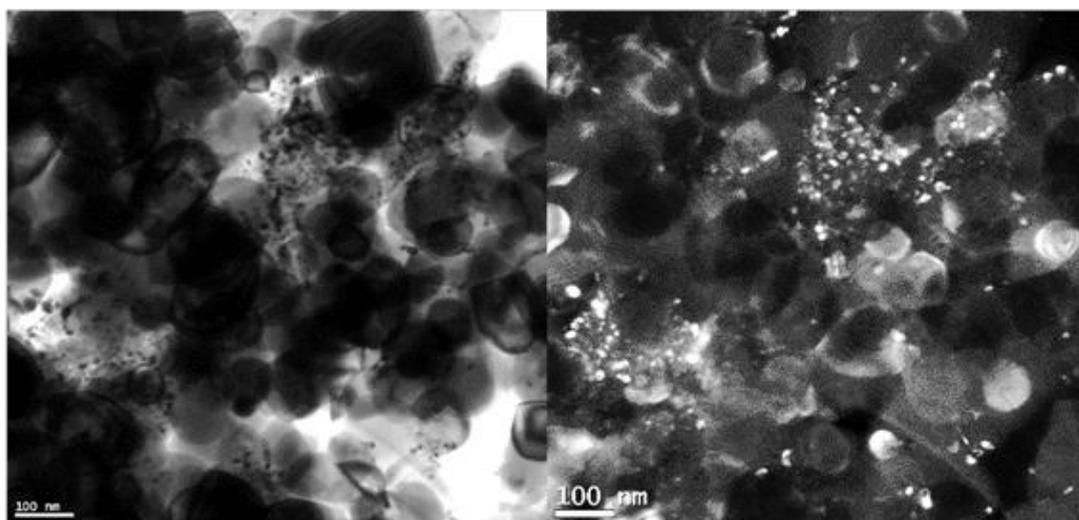


Figure S4. TEM Bright and Dark field images of 4Ni-A sample. TEM-DF image was recorded from (111) diffraction spot.

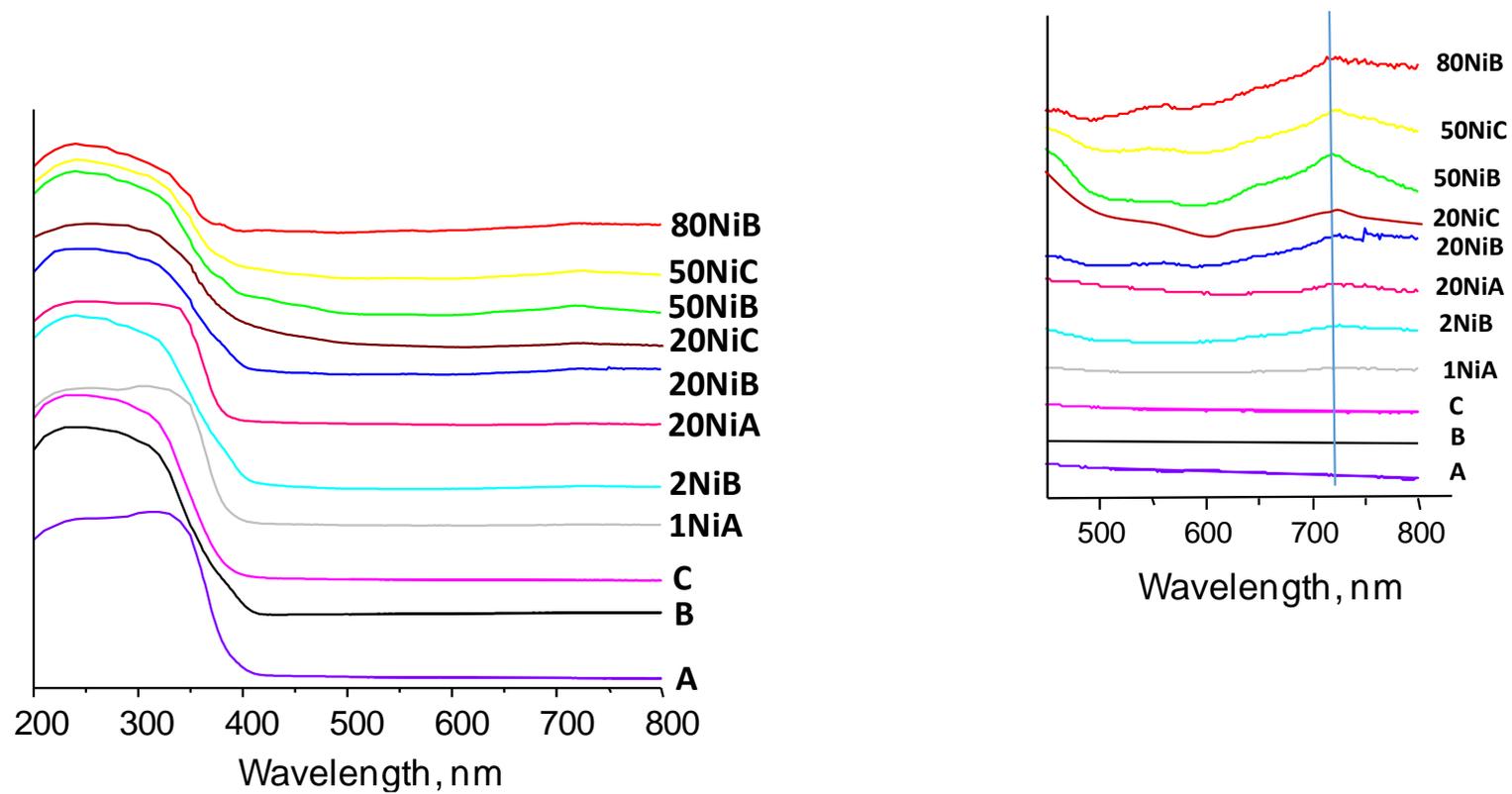


Figure S5. DR-UV-Vis. spectra of titania supports and NiO/TiO₂ catalysts.

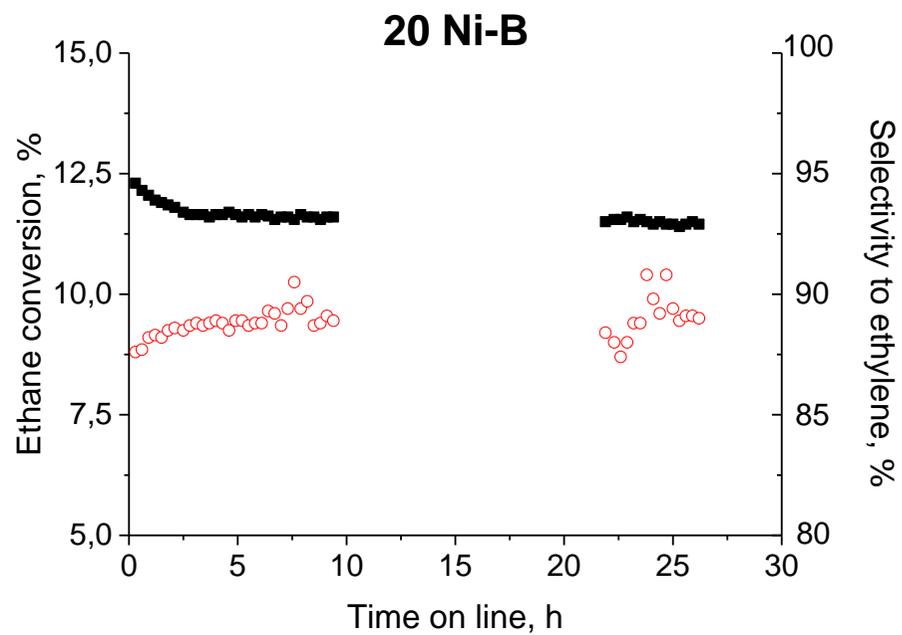


Figure S6. Variation of the ethane conversion (■) and the selectivity to ethylene (○) with the time on line for 20Ni-B catalyst. Reaction conditions: 450°C and contact time, W/F, of 4 g_{cat} h (molC₂H₆)⁻¹. Remaining conditions in the experimental section.

5.4. Influencia del método de preparación en catalizadores de óxido de níquel con titanio o niobio.

De acuerdo con los resultados previos mostrados en este trabajo el óxido de titanio se ha mostrado como un excelente soporte para el óxido de níquel. Por otra parte, los catalizadores de óxido de níquel promovidos de referencia descritos en la bibliografía emplean óxido de niobio como promotor. Así, en este subapartado se ha llevado a cabo un estudio comparativo de catalizadores de óxido de níquel con óxido de titanio o con óxido de niobio, preparados por impregnación húmeda (catalizadores soportados) o por evaporación de mezclas de sales (catalizadores promovidos). Cuatro tipos de muestras se han sintetizado y probados en la deshidrogenación oxidativa de etano:

- Catalizadores de NiO soportado sobre TiO₂ preparado por impregnación húmeda. El TiO₂ elegido es TiO₂ P25 suministrado por Degussa, mayoritariamente anatasa, con un área superficial de 55 m²/g.
- Catalizadores de NiO soportado sobre Nb₂O₅ preparado por impregnación húmeda. El Nb₂O₅ se ha preparado por síntesis hidrotermal, con un área superficial de 66 m²/g.
- Catalizadores de NiO promovido con titanio preparado por evaporación de mezclas de nitrato de níquel y etóxido de titanio.
- Catalizadores de NiO promovido con niobio preparado por evaporación de mezclas de nitrato de níquel y oxalato amónico de niobio.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Oxidative dehydrogenation of ethane on diluted or promoted nickel oxide catalysts: Influence of the promoter/diluter

D. Delgado^a, B. Solsona^{b,*}, R. Sanchis^b, E. Rodríguez-Castellón^c, J.M. López Nieto^{a,*}^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain^b Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València, C/ Dr. Moliner 50, 46100, Burjassot, Valencia, Spain^c Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071, Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

ODH of ethane
Supported nickel oxide
Promoted nickel oxide
Niobium oxide
Titanium oxide

ABSTRACT

Ti- and Nb- containing NiO catalysts have been synthesized by two different preparation methods: i) by precipitation (Me-Ni-O oxides, Me = Nb or Ti), in order to prepare promoted NiO catalysts; and ii) by wet impregnation on TiO₂ or NbO_x supports, in order to prepare diluted/supported NiO catalysts. The catalysts have been also characterized and tested in the oxidative dehydrogenation of ethane. The catalytic performance of Ti- and Nb-promoted catalysts strongly depends on the composition, although in both cases the optimal one is found at similar Ti or Nb loadings (ca. 90 wt% NiO), showing similar ethylene selectivity in the ODH of ethane (ca. 90% at 10–20% ethane conversion). However, in the case of diluted catalysts, the catalytic behavior of Ti- and Nb-containing catalysts is drastically different. Then, over TiO₂-diluted NiO catalyst, the highest selectivity to ethylene (ca. 90% selectivity) is achieved at NiO loading of 20 wt.%. However, over Nb₂O₅-diluted NiO catalyst, selectivity to ethylene was lower than 70%. A discussion on the characteristics of selective catalysts is done. In this case, the best catalysts must present a low concentration of free NiO and TiO₂ or Nb₂O₅ phases, maximizing the Ni-O-Ti or Ni-O-Nb interaction. Interestingly, this takes place at different NiO loading depending on the preparation method and the nature of promoter/diluter. The low selectivity to ethylene achieved by NiO diluted with Nb₂O₅ has been related to the low interaction of NiO with the surface of Nb₂O₅, which hinders the elimination of unselective electrophilic O species.

1. Introduction

The use of oil derivatives as fuels, especially in the automotive sector, is expected to decrease in Europe. In fact, this decrease is foreseen to be drastic from 2040, as several countries, such as Spain, UK, Denmark and Norway, have planned to ban vehicles fed with petrol and diesel. Therefore, the interest of oil and natural gas, especially as raw materials to be transformed into useful non-fuel products, is importantly increasing. Nowadays, ethylene, with a worldwide production of 150 million tons in 2015, can be considered as the most important feedstock in Petrochemistry [1]. Ethylene is mainly produced by steam cracking, a highly energy consuming and non-catalytic process [2,3]. The oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene using active and selective catalysts can be considered as an interesting alternative to the steam cracking process, due to the exothermic character of the reaction, the *in situ* reactivation of the catalysts and the relatively low reaction

temperatures required [4,5]. Unfortunately, this process is not industrially developed, due to the fact that yields to ethylene are still not high enough to displace the current non-catalytic process, but also for the risks associated to any technology shift, since steam-cracking is well-established and optimized process.

Modified NiO materials are, together with multicomponent MoV(Te, Sb)Nb oxides [6,7], the most promising catalysts for the ODH of ethane. Patents of Symix [8] and the pioneer works of Lemonidou et al. [9,10] with Ni-Nb-O catalysts firstly showed the high potential of this type of materials. In fact, ethylene yields over 45% have been reported.

Pure NiO easily activates ethane at low reaction temperatures (<400 °C). Unfortunately, most of ethane is transformed into CO₂ and only a small fraction is converted into ethylene. Interestingly, the addition of several promoters to NiO has demonstrated to have a positive effect in the ethylene formation. We can mention metal oxide promoters as in the case of WO₃-NiO [11,12], CeO₂-NiO [13], ZrO₂-NiO

* Corresponding author.

E-mail addresses: benjamin.solsona@uv.es (B. Solsona), jmlopez@itq.upv.es (J.M. López Nieto).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.063>

Received 6 February 2019; Received in revised form 28 May 2019; Accepted 15 June 2019

Available online 17 June 2019

0920-5861/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

[14], and Ta₂O₅-NiO [15] catalysts. The use of Sn [16,17] and, especially, Nb [18–22] as promoters of NiO leads to the best catalytic performance, achieving high selectivity to ethylene at moderate and high ethane conversions. In these promoted catalysts, mainly prepared by mixing solutions of the corresponding nickel and promoter salts, the formation of solid solutions and/or the partial incorporation of the promoter into the NiO lattice is favored. High valence of the foreign cation is suitable for achieving good performance, whereas the addition of alkalis and alkaline earths does not improve, or even worsen, the catalytic behavior compared to pure nickel oxide.

Although most of scientific papers deal with promoted NiO catalysts, supported/diluted NiO catalysts have also demonstrated to lead to high ethylene formation. Particularly, supports such as Al₂O₃ [23], porous clays [24], TiO₂ [25] or complex catalysts such as NiO-Al₂O₃/Ni-foam [26] have reached similar performance than optimal promoted NiO catalysts. In contrast, the use of silica, which allows only a weak NiO-support interaction, hardly modifies the poor behavior of pure NiO [24].

The reason for the drastic improvement observed in supported/diluted or promoted NiO catalysts compared to undoped NiO is not fully understood. Nevertheless, it is known that an excess of high valence Ni³⁺ species, the presence of non-stoichiometric oxygen species favors the undesired ethane deep oxidation [18,27,28]. The concentration of defects, mainly Ni and O vacancies, has also demonstrated to play an important role on the catalytic performance [12,29]. Overall the interaction between nickel and the promoter or diluter must be maximized whereas the amount of unmodified NiO sites must be minimized.

Nb⁵⁺ is probably the best promoter for NiO reported up to date, whereas TiO₂ can be considered among the best NiO supports for the ODH of ethane. Thus, in the present article we have followed two synthetic approaches, by which NiO has been promoted with Ti⁴⁺ or Nb⁵⁺ (in promoted NiO catalysts) or diluted with the corresponding oxides (i.e. TiO₂ or Nb₂O₅, in diluted catalysts), with the aim of understanding the role and main effects of promoters and diluters in the chemical nature of NiO. The results are presented taking into consideration changes in the chemical nature of NiO and its role in the catalytic behavior in the ODH of ethane.

2. Experimental

2.1. Catalyst synthesis

Diluted NiO/TiO₂ or NiO/Nb₂O₅ catalysts were prepared through the evaporation at 60 °C of a stirred ethanolic solution of Ni(NO₃)₂•6H₂O (from Sigma-Aldrich) and oxalic acid (oxalic acid/Ni molar ratio of 3) to which the corresponding titanium or niobium oxide was added. The solids obtained were dried overnight at 120 °C and finally calcined in static air at 500 °C for 2 h. The catalysts have been named as xNiO/Y, in which x is the theoretical NiO wt% loading and Y the diluter employed (TiO₂ or Nb₂O₅).

The TiO₂ support employed (Degussa P25) mainly consists of anatase (low proportion of rutile) and presents a surface area of 55 m² g⁻¹. Nb₂O₅ support was prepared by hydrothermal synthesis. An aqueous solution of ammonium niobate(V) oxalate hydrate (Sigma Aldrich) was heat treated at 80 °C for 10 min, and subsequently introduced in a Teflon-lined stainless steel autoclave, which was heat-treated at 175 °C for 48 h. Finally, the resulting solid was filtered, washed with distilled water, dried (16 h at 100 °C) and heat-treated under N₂ flow for 2 h at 550 °C (66 m² g⁻¹).

Promoted Ni-Ti-O and Ni-Nb-O catalysts were prepared by evaporating an ethanolic mixture of nickel nitrate Ni(NO₃)₂•6H₂O (Sigma-Aldrich), niobium oxalate mono-oxalate adduct C₁₀H₅NbO₂₀ (ABCR) or titanium ethoxide C₈H₂₀O₄Ti (ACROS) and oxalic acid (oxalic acid/Ni molar ratio of 3). The pastes obtained were dried overnight in a furnace at 120 °C and then calcined in static air at 500 °C for 2 h. The catalysts have been named as xNi-Ti-O or xNi-Nb-O, in which x is the theoretical

NiO wt% loading.

Detailed synthesis procedures for both promoted and supported NiO catalysts are included in Supporting Information.

2.2. Catalytic tests in the ODH of ethane

Ethane oxidation tests were conducted in a tubular isothermal flow reactor, mainly in the 350–450 °C temperature range. The feed consisted of a mixture of C₂H₆/O₂/He with a molar ratio of 3/1/26. The contact times were varied by modifying the catalyst weight or the total flow in order to obtain the desired conversions at a given reaction temperature. Catalysts were introduced in the reactor together with silicon carbide in order to reach a constant volume in the catalytic bed. Reactants and reaction products have been analyzed by gas chromatography. Two packed columns were necessary to carry out the analyses: (i) molecular sieve 5 Å (2.5 m); and (ii) Porapak Q (3 m). Blank runs in the absence of catalyst showed no conversion in the range of reaction temperatures studied. Further details of the reaction system are included in Supporting Information.

2.3. Characterization techniques

N₂-adsorption isotherms were collected in a Micromeritics ASAP 2000. Approximately 300 mg of sample were degassed in vacuum at 400 °C prior to nitrogen adsorption. Surface areas were calculated by BET method.

X-ray diffraction patterns were measured in Bragg-Brentano geometry in a PANalytical XPert PRO diffractometer with an XCelerator detector. Diffractograms were collected using Cu-K_α radiation.

Raman spectra were obtained in an inVia Renishaw spectrometer equipped with a Renishaw HPNIR laser, at an excitation wavelength of 514 nm. Power on the samples was of ca. 15 mW.

XPS studies were carried out on a Physical Electronics PHI VersaProbe II spectrometer using monochromatic Al-K_α radiation (49.1 W, 15 kV and 1486.6 eV) for analyzing the core-level signals of the elements of interest with a hemispherical multichannel analyzer. The energy scale of the spectrometer was calibrated using Cu 2p_{3/2}, Ag 3d_{5/2} and Au 4f_{7/2} photoelectron lines at 932.7, 368.2 and 84.0 eV, respectively. Under a constant pass energy mode at 23.5 eV condition, the Au 4f_{7/2} line was recorded with 0.73 eV FWHM at a binding energy (BE) of 84.0 eV. The X-ray photoelectron spectra obtained were analyzed using PHI SmartSoft software and processed using MultiPak 9.3 package. The binding energy values were referenced to adventitious carbon C 1s signal (284.8 eV). Shirley-type background and Gauss-Lorentz curves were used to determine the binding energies.

X-ray absorption measurements in the Ni K-edge were carried out at CLAES line at ALBA synchrotron (Barcelona, Spain). Spectra were collected from 8200 to 9175 eV. The optimum mass amount of each catalyst (i.e. the one to maximize signal-to-noise ratio; Ln(I₀/I₁) ≈ 1) was diluted in boron nitride and pressed into wafers. Spectra normalization was carried out in Athena software.

Temperature-programmed reduction in H₂ was performed in a Micromeritics Autochem 2910 device, which was equipped with a TCD detector. A mixture 10% H₂ in Ar was used to perform the reduction (total flow of 50 mL min⁻¹). Samples were heated up to 800 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹.

Scanning Electron Microscopy (SEM) images were collected in a JEOL 6300 Microscope, equipped with an Oxford LINK ISIS system to perform compositional analysis by energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

3. Results and discussion

3.1. Catalytic performance in the ODH of ethane

As Nb-promoted NiO samples are possibly the most efficient nickel

oxide catalysts for the ODH of ethane to ethylene [9], we wanted to know if supporting/diluting NiO on Nb₂O₅ by a wet impregnation method could have similar effect on the catalytic properties than standard Nb-promoted NiO catalysts. Thus, a set of NiO catalysts supported on Nb₂O₅ (NiO/Nb₂O₅ series) was synthesized with different NiO loadings and compared with Nb-promoted NiO catalysts (Ni-Nb-O series). On the other hand, NiO/TiO₂ catalysts have shown one of the most promising results in the ODH of ethane among all supported NiO systems [25]. Accordingly, series of promoted (Ni-Ti-O) and diluted (NiO/TiO₂) nickel oxide catalysts with different NiO loadings have been prepared and tested in the oxidative dehydrogenation of ethane.

The catalytic results in the ODH of ethane for diluted and promoted catalysts with different NiO contents are summarized in Tables 1 and 2, respectively. Fig. 1 shows the variation of the selectivity to ethylene (measured at an ethane conversion of ca. 10%) as a function of NiO-loading for Nb- and Ti-containing catalysts, prepared by evaporation (promoted series) or by impregnation (diluted series).

Considering Nb-containing materials, the catalytic behavior differs for Nb-promoted and Nb₂O₅-diluted catalysts (Fig. 1A). In the case of promoted series, the selectivity to ethylene gradually increases with NiO-loading, reaching a maximum of 90% at NiO-loadings of 92 wt%. On the other hand, Nb₂O₅-diluted materials present much lower ethylene selectivity (in the 48–64% range) regardless of the amount of NiO loaded. Nevertheless, the selectivity to ethylene in the ODH of ethane notably increases by both synthetic approaches, compared to unmodified NiO ($S_{\text{ethylene}} = 33.3\%$).

A different trend is observed for Ti-promoted and TiO₂-diluted catalysts (Fig. 1B). In both cases a high selectivity to ethylene can be reached, either by promoting with Ti (92Ni-Ti-O, ca. 90% selectivity to ethylene) (Table 1), or by diluting nickel oxide with TiO₂ (20NiO/TiO₂, ca. 90% selectivity to ethylene) (Table 2). The variation of the selectivity to ethylene with NiO-loading in Ti-promoted series follows a similar trend than that observed in Nb-promoted materials, i.e. the selectivity

Table 1
Catalytic results in the ODH of ethane obtained by supported/diluted NiO/TiO₂ and NiO/Nb₂O₅ catalysts prepared by wet impregnation^a.

Catalyst	Surface area (m ² g ⁻¹)	NiO (wt. %)	Ethane conversion (%)	Selectivity to ethylene (%)	Ethylene productivity ^c
NiO	15.4	100	7.5	33.3	339
92NiO/TiO ₂	40.2	92	15.5	64.2	1360
80NiO/TiO ₂	51.4	80	16.3	75.5	1683
50NiO/TiO ₂	46.6	50	15.9 ^b	87.0	946
20NiO/TiO ₂	50.4	20	11.9 ^b	89.3	726
5NiO/TiO ₂	52.2	5	6.4 ^b	84.7	371
TiO ₂	55.4	0	1.9 ^b	55.4	72.0
98NiO/Nb ₂ O ₅	n.a.	98	20.5	58.6	1642
92NiO/Nb ₂ O ₅	39.9	82	21.1	58.8	1696
80NiO/Nb ₂ O ₅	n.a.	80	18.7	63.4	1621
50NiO/Nb ₂ O ₅	61.2	50	13.4	59.7	1094
20NiO/Nb ₂ O ₅	65.0	20	10.1	59.2	817
5NiO/Nb ₂ O ₅	n.a.	5	3.2	48.3	211
Nb ₂ O ₅	66.4	0	0.6 ^b	0	0

^a At 450 °C and a contact time, W/F, of 2 g_{cat} h mol_{C₂H₆}⁻¹.

^b At 450 °C and a contact time, W/F, of 4 g_{cat} h mol_{C₂H₆}⁻¹.

^c Formation rate of ethylene as g_{C₂H₄}/kg_{cat} h.

Table 2
Catalytic results in the ODH of ethane obtained over Ti- and Nb-promoted NiO catalysts^a.

Catalyst	Surface area (m ² g ⁻¹)	NiO wt. %	Ethane conversion (%)	Selectivity to ethylene (%)	Ethylene productivity ^c
NiO	15.4	100	7.5	33.3	339
98Ni-Ti-O	n.d	98	17.2 ^b	68.4	804
92Ni-Ti-O	122	92	14.0	88.1	1686
80Ni-Ti-O	n.d	80	17.6	84.3	2028
50Ni-Ti-O	129	50	17.5 ^b	79.9	955
20Ni-Ti-O	58.9	20	6.2 ^b	83.7	354
97Ni-Nb-O	n.a.	97	21.4	74.3	2174
92Ni-Nb-O	157	92	18.5	86.2	2180
80Ni-Nb-O	n.a.	80	13.3	86.3	1569
50Ni-Nb-O	107	50	4.1	87.5	491
20Ni-Nb-O	31.6	20	0.9	90.8	112

^a At 450 °C and a contact time, W/F, of 2 g_{cat} h mol_{C₂H₆}⁻¹.

^b At 450 °C and a contact time, W/F, of 4 g_{cat} h mol_{C₂H₆}⁻¹.

^c Formation rate of ethylene as g_{C₂H₄}/kg_{cat} h.

progressively increases with NiO in the catalysts, attaining its maximum value at NiO loading of 92 wt% (Table 1) (Fig. 1B). On the contrary TiO₂-diluted nickel oxide materials displayed a different trend, in which the selectivity to ethylene progressively increases, reaching a maximum at NiO-loadings of 20 wt% (Fig. 1B). In this way, 20NiO/TiO₂ sample shows a selectivity comparable to the one obtained with the best Ti-promoted catalysts (92Ni-Ti-O). Then, both the synthesis procedures (i.e. evaporation or impregnation) and NiO-loading have an important effect on the nature of active sites available in each series of catalysts.

One of the key aspects in the development of effective catalysts for the ODH of ethane is to study the evolution of the selectivity to the olefin when the conversion of ethane increases. This is a crucial point when the aim is achieving high yields to ethylene in ethane ODH, since ethylene tends to react on non-selective sites to give carbon oxides in most of the catalytic systems reported in literature.

Fig. 2 shows the evolution of the selectivity to ethylene with the ethane conversion (at 450 °C) for representative diluted and promoted NiO catalysts (Fig. 2A and B, respectively). Unmodified NiO shows a very low selectivity to ethylene (ca. 35%), being CO₂ the main reaction product. The non-detection of CO in the output stream has been reported to be due to the relatively low reactivity of ethylene over these catalysts (i.e. a low tendency of NiO-based materials to ethylene deep oxidation) [30]. The fact that ethylene selectivity does not substantially decrease when increasing ethane conversion (even on this non-selective unmodified NiO catalyst) would be in line with this assumption. However, nickel oxide has been also reported to be a highly efficient catalyst in the oxidation of CO to CO₂, which is able to perform at much lower reaction temperatures than those applied in the present study [31,32].

When nickel oxide is dispersed using TiO₂ and Nb₂O₅ as diluters, the selectivity to ethylene in the ODH of ethane increases drastically, up to 60–70% in the less selective catalysts, and up to 90% selectivity in the most selective ones (i.e. 20 NiO/TiO₂) (Fig. 2A). More importantly, the selectivity to ethylene remains almost constant in all cases when ethane conversion increases. We can tentatively ascribe this effect to the absence of those non-selective sites that deeply oxidize ethylene to CO₂. This behavior is also observed in Nb- and Ti-promoted catalysts with high NiO-loadings (92Ni-Nb-O and 92Ni-Ti-O samples), which are the most selective catalysts within promoted series. On the contrary, a

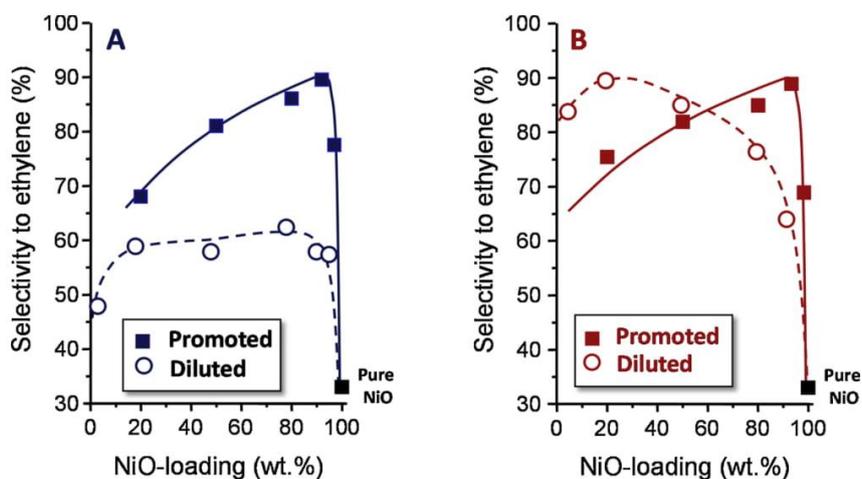


Fig. 1. Selectivity to ethylene in the ODH of ethane as a function of NiO-loading for promoted/diluted NiO catalysts: A) xNb-Ni-O and xNiO/Nb₂O₅-series; B) xTi-Ni-O and xNiO/TiO₂-series. Reaction conditions in text.

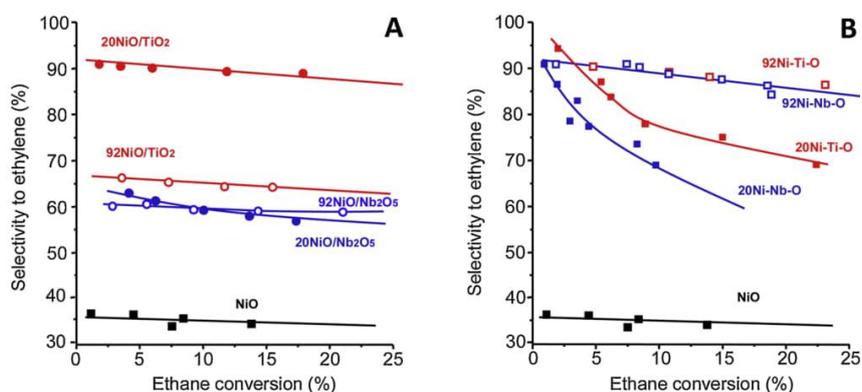


Fig. 2. Variation of the selectivity to ethylene with ethane conversion during the ODH of ethane for selected diluted (A) and promoted (B) NiO catalysts. Reaction conditions in text. Temperature = 450 °C.

decrease in the selectivity to ethylene when ethane conversion increases is observed on those promoted catalysts with low NiO-loadings. In this case, the decreasing trend indicates ethylene decomposition, due to the consecutive transformation of the olefin to carbon oxides.

The formation rate of ethylene (STY) has also been determined on these catalysts (Figure S1). The variation of STY with NiO-loading follows the same trend regardless of the synthetic procedure and the promoter/diluter used. Thus, the productivity increases drastically even at very low amounts of diluter/promoter, likely due to the observed increase of the selectivity to ethylene (even at NiO loadings near 100 wt %). According to the different physicochemical features observed along NiO-based catalyst series, the fact that the catalytic activity does not vary proportionally with NiO content in the materials can be explained in terms of the different surface areas and NiO particle size, which would lead to different amounts of exposed active sites, as it will be discussed below. Overall, it has been observed that the catalytic performance strongly depends on both the preparation method (diluted or promoted catalysts) and on the nickel content.

High selectivity to ethylene can be obtained using Ni-Ti catalysts prepared either by impregnation (diluted NiO/TiO₂ catalysts) or by evaporation of solutions (promoted Ni-Ti-O). However, while achieving similar selectivity to ethylene, different NiO-loadings are required depending on the synthetic approach chosen. Thus, much lower NiO

loadings are needed in the case of diluted catalysts (20 wt% NiO) than in the case of Ti-promoted NiO (92 wt% NiO). It must be noted that NiO-loading must not be too high, in order to avoid ethane total oxidation, but neither too low, in order to prevent the ethylene decomposition into CO₂. As similar selectivity vs conversion profiles are observed in the optimal catalysts of each series, similar or equivalent Ni-Ti interactions must be taking place. The optimal Ni-loading is different in each case (for promoted and diluted catalysts), likely because an important part of TiO₂ support cannot interact with nickel oxide (i.e. the presence of non-accessible bulk Ti sites).

In the case of Ni-Nb materials, the catalytic behavior highly differs depending on the preparation method. Thus, when using promoted Ni-Nb-O catalysts with the appropriate composition, a high selectivity to ethylene can be attained. On the contrary, the selectivity to ethylene on NiO/Nb₂O₅ catalysts hardly exceeds 60%. Then it seems that the interaction between nickel oxide and niobium is different in diluted and promoted catalysts. The reason for the poor catalytic performance of diluted NiO/Nb₂O₅ mainly arises from the low initial selectivity to ethylene, due to the direct decomposition of ethane into carbon dioxide. In promoted Ni-Nb-O catalysts the selectivity achieved is high, but the amount of nickel must be controlled in order to avoid both ethylene decomposition (if nickel content is too low) and ethane total oxidation (if nickel content is too high).

3.2. Physicochemical characterization of promoted and diluted NiO catalysts

Surface areas of both diluted and promoted catalysts were determined by BET method from N_2 -adsorption isotherms (Table 1). Unmodified NiO presents low surface area ($15 \text{ m}^2/\text{g}$). In the case of diluted catalysts, two supports/diluters with similar surface area were used to deposit NiO (i.e. TiO_2 and Nb_2O_5 , with surface area of 55 and $66 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively). When nickel is added by impregnation to both metal oxides, a progressive decrease in the surface area is observed as the nickel content increases (Table 1) (Fig. S2).

On the other hand, promoted catalysts (prepared by evaporation of solutions) show higher surface areas (over $100 \text{ m}^2/\text{g}$) than diluted catalysts (Table 2) (Fig. S1). BET surface areas increase ten-fold even at low promoter contents (8 wt%, i.e. 92 wt% NiO loading), and decreases with the amount of Ni loaded (Table 2) (Fig. S2).

XRD patterns of diluted and promoted NiO-based catalysts are depicted in Figure S3 and Figure S4, respectively (see Supporting Information). In the case of NiO/ TiO_2 (Fig. S3, A) and NiO/ Nb_2O_5 (Fig. S3, B) series, all the materials show Bragg reflections corresponding to NiO cubic phase (Fm3m, ICSD No: 184626), together with the characteristics diffraction signals of the corresponding diluter oxide used in each case, i.e. TiO_2 -P25 (showing a mixture of anatase and rutile-type phases) [33], and a highly distorted niobium oxide [34] (Fig. S3). On the other hand, promoted Ni-Nb-O and Ni-Ti-O catalysts present different structural features in comparison with diluted series, showing a comparable trend regardless of whether Nb or Ti are incorporated as promoters (Fig. S4, A and Fig. S4, B; respectively). At low promoter contents (NiO contents in the 0–80 wt% range), either for Ti-promoted or Nb-promoted series, the

catalysts display the only presence of diffraction lines corresponding to NiO (Fig. S4, A; patterns a to d). At higher promoter concentrations (NiO wt% of 50 and 20%) additional features appear in the diffraction patterns. In the case of Nb-promoted catalysts, broad diffraction peaks are found at ca. $2\theta = 20\text{--}40^\circ$, which suggest the presence of amorphous niobium oxide [35] (Fig. S4, A; patterns d and f). For Ni-Ti-O series, TiO_2 -anatase diffraction signals (JCPDS: 84-1286) are found at these promoter contents (NiO wt% of 50 and 20%) (Fig. S4, B; patterns e and f). All these observations suggest a limit in the incorporation of both Ti and Nb within nickel oxide framework, after which simple titanium and niobium oxides are found as secondary phases. Nevertheless, according to broad features observed in the diffraction patterns, the presence of other Ni-promoter mixed oxide phases cannot be ruled out, as it will be discussed below.

Focusing on the possible effects of the promoter/diluter on the structural characteristics of NiO, we have calculated both average crystallite size (by using Scherrer equation) and a -parameter (by profile fitting). The results for both promoted and diluted catalysts are summarized in Table S1. A decrease in the crystallite size of NiO ($d_{\text{NiO}} = 25 \text{ nm}$) is observed in all cases. This fact can be deduced from NiO line broadening found for all promoted and diluted materials. Interestingly, promoted catalysts show a smaller particle size ($d = 6.5\text{--}9.9 \text{ nm}$), i.e. broader diffraction peaks, than diluted catalyst ($d = 12.4\text{--}15.1 \text{ nm}$). Also, a slight increase in NiO a lattice parameter is observed in all modified NiO materials (Table S1). Again, the effect is more significant in Ni-Nb-O and Ni-Ti-O promoted series. Thus, the use of promoters seems to modify the original crystal framework and morphological characteristics of NiO in a higher extent than diluters do.

To get further insights into promoter/diluter-NiO interactions,

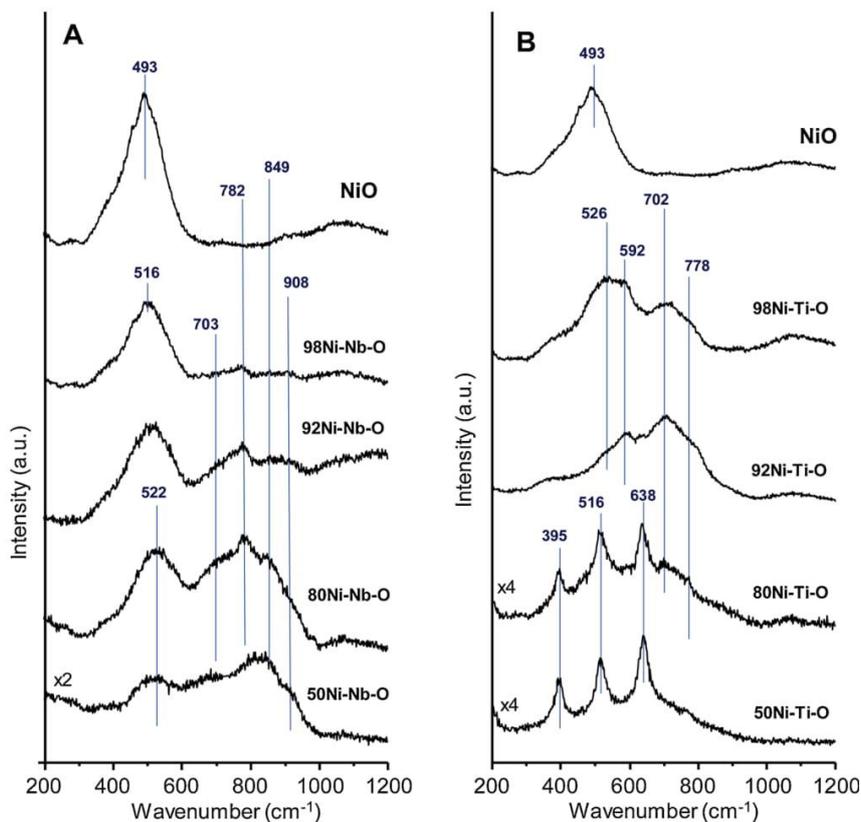


Fig. 3. Raman spectra of Nb- (A) and Ti- (B) promoted NiO catalysts.

selected samples were analyzed by Raman spectroscopy. Fig. 3 displays Raman spectra of promoted Ni-Ti-O and Ni-Nb-O catalysts (Fig. 3A and B, respectively). Unpromoted/undiluted NiO shows a main Raman band centered at 493 cm^{-1} , associated to Ni-O deformation modes [36] (Fig. 3, spectrum a). The original position of this band is shifted to higher frequencies (up to ca. 520 cm^{-1}) when Nb and Ti are added as promoters, even at low promoter concentrations (Fig. 3, spectra b and c). At higher promoter contents, Raman signals associated to the presence of Nb_2O_5 (band centered at 703 cm^{-1}) [37] and TiO_2 -anatase (bands at 395 , 516 and 638 cm^{-1}) [38] are also observed for Ni-Nb-O and Ni-Ti-O catalysts, respectively (Fig. 3, spectra d and e). Interestingly, additional features appear in the $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ range in both Nb and Ti-promoted materials. In the case of Nb-promoted series, the spectra of the catalysts display bands at 782 and 849 cm^{-1} , ascribed to the presence of Ni-Nb-O mixed phases [39] and a signal at 908 cm^{-1} , attributed to Nb=O stretching vibrations [40] (Fig. 3A). In the same way, Ti-promoted catalysts present Raman bands centered at 702 and 770 cm^{-1} , which can be also assigned to mixed Ni-Ti-O oxide, specifically to an ilmenite NiTiO_3 -type phase [41] (Fig. 3B). Moreover, applying a higher heat-treatment temperature (i.e. 700°C), this ilmenite-type phase is clearly identified by X-ray diffraction (JCPDS: 33-0960) (Fig. S5).

In the case of diluted-NiO catalysts, both NiO/ TiO_2 and NiO/ Nb_2O_5

present common features in the Raman spectra, which are different than those found in promoted NiO catalysts (see Fig. S6 in Supporting Information). In this sense, both series show always Raman band corresponding to NiO (ca. 493 cm^{-1}), which is not shifted regardless the diluter content used. In addition, they displayed characteristic Raman signals of each diluter added, i.e. a highly distorted Nb_2O_5 (700 cm^{-1}) (Fig. S6, A) and TiO_2 -P25 (395 , 515 and 638 cm^{-1}) (Fig. S6, B).

To evaluate possible modifications in the nature of nickel and oxygen surface species, selected catalysts were characterized by XPS. Fig. 4 shows the Ni $2p_{3/2}$ core level spectra of diluted and promoted catalysts. All the spectra show the typical NiO features, displaying a main peak in the $853\text{--}854\text{ eV}$ range, which shows line-broadening, which is generally considered a new peak (ca. 1.5 eV over the main signal), known as satellite I (Sat I). This Sat I has been reported to appear due to the presence of a wide variety of defects, such as Ni^{3+} species [42], Ni^{2+} -OH sites or Ni^{2+} vacancies [43]. In addition to Sat I, another broad shake-up satellite (Sat 2) appears at ca. 7 eV over the main peak, which is generally attributed to ligand-metal charge transfer [43–45].

According to the complex nature of the NiO system, derived principally from its non-stoichiometric nature, it is difficult to discriminate among all the species that actually contribute to the XPS spectra in each case. Nevertheless, a decrease in the relative intensity of the main peak

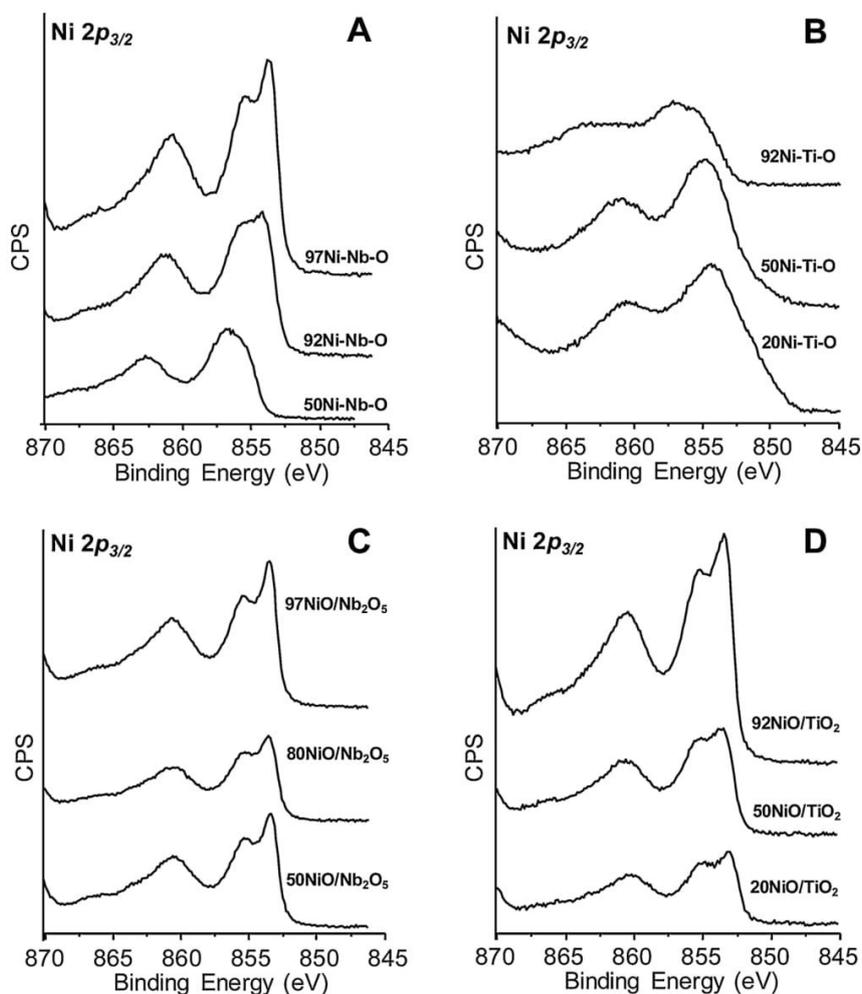


Fig. 4. Ni $2p_{3/2}$ core level spectra of promoted and diluted NiO catalysts. A) Ni-Nb-O series. B) Ni-Ti-O series. C) NiO/ Nb_2O_5 series. D) NiO/ TiO_2 series.

with respect to Sat I is observed along all the series of promoted and diluted NiO catalysts (Fig. 4). This effect is more evident in Ni-Nb-O and Ni-Ti-O materials than in the case of diluted NiO/Nb₂O₅ and NiO/TiO₂, suggesting that promoters are able to modify the chemical nature of surface nickel species in a higher degree than diluters.

Fig. 5 displays the corresponding O 1s core level spectra of promoted and diluted NiO catalysts. The spectra of unpromoted/undiluted NiO presents two contributions, appearing at binding energy values of 529.4 and 531.1 eV, which can be assigned to nucleophilic and electrophilic surface oxygen species, respectively (Fig. S7) [46].

The effect of nucleophilic and electrophilic oxygen sites constitutes one of the central points in selective oxidation [47]. In this way, nucleophilic lattice oxygen (i.e. O²⁻) has been reported to be responsible for the partial oxidation of the substrate, meanwhile electrophilic oxygen species (likely O- or adsorbed O₂) are prone to deep oxidation [48]. In this case, there exists a general trend among all analyzed diluted and promoted catalysts. Thereby, the XPS signal at B.E = 531.1 eV, corresponding to electrophilic oxygen species, decreases for the most selective catalysts (Fig. 5) (Table S2 and Figs. S8 and S9 in Supporting Information). Conversely, diluted NiO/Nb₂O₅ catalysts show the highest relative intensity of this signal, and the lowest selectivity to ethylene from all the series.

Surface Ni content for diluted and supported materials was calculated from XPS spectra (Table S2). For promoted catalysts and TiO₂-supported series, surface Ni concentrations increases proportionally

with Ni-loading in the samples. However, Nb₂O₅-supported samples show high surface Ni contents, regardless of the amount of Ni loaded in the synthesis. We analyzed selected samples from NiO/TiO₂ and NiO/Nb₂O₅ series by SEM-EDX (Figs. S10 and S11). While TiO₂-supported NiO catalysts show a homogeneous Ni-content in all cases, Nb₂O₅-supported catalysts present a highly heterogeneous Ni-concentration all along the samples.

Hence, both diluters and promoters would act as modifiers of the O²⁻ sub-lattice, by eliminating the more electrophilic species, and improving the selectivity to ethylene in the ODH of ethane. The extent of this interaction will mainly depend on the nature of the support /diluter. Nb⁵⁺ and Ti⁴⁺ can be considered as high valence dopants within the pristine NiO framework, then pushing Ni to its lower oxidation state, i.e. Ni²⁺, thus decreasing the number of electrophilic oxygen species [28]. On the other hand, when using diluters instead of promoters, this will depend fundamentally on the ability of the diluter (TiO₂-P25 and Nb₂O₅) to interact with NiO.

With the aim of gaining additional information about the chemical nature of nickel species, selected catalysts were analyzed by X-ray absorption spectroscopy (XAS). Specifically, we have focused our attention into XANES features in XAS spectra, which are highly dependent on the electronic properties of the absorbing atom. Fig. 6 displays XANES region of the XAS spectra in the Ni K-edge of unmodified NiO (i.e. unselective in the ODH of ethane) and 20NiO/TiO₂ and 92Ni-Nb-O samples (i.e. the most selective catalysts in the ODH of ethane). For comparison,

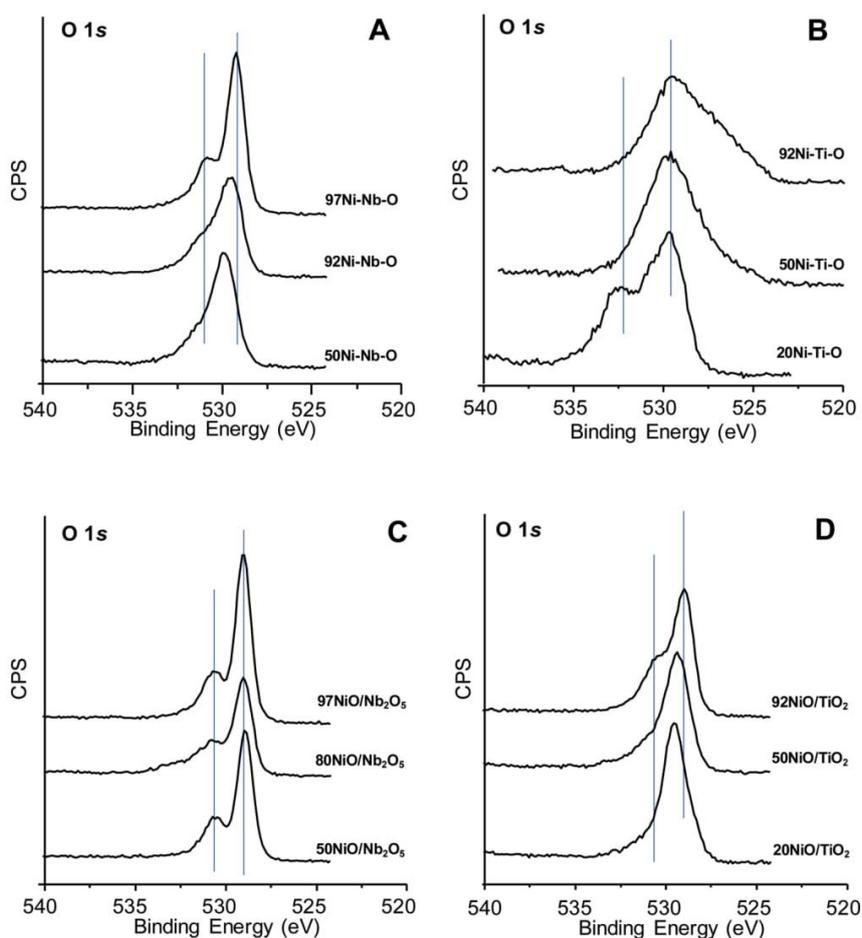


Fig. 5. O 1s core level spectra of promoted and diluted NiO catalysts. A) Ni-Nb-O series. B) Ni-Ti-O series. C) NiO/Nb₂O₅ series. D) NiO/TiO₂ series.

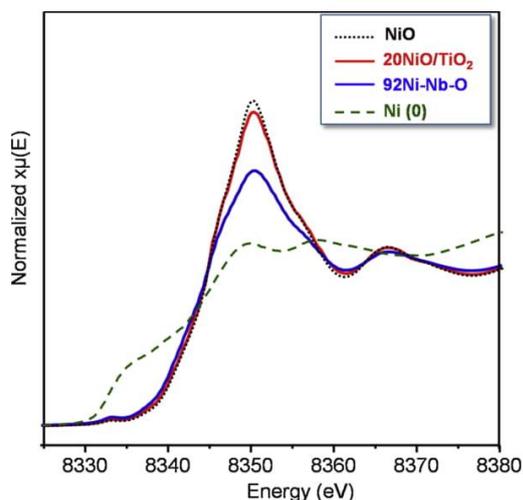


Fig. 6. XANES region of XAS spectra in the Ni K-edge of the most selective (sample 92Ni-Nb-O sample) and diluted (20NiO/TiO₂ sample) catalysts. For comparison, unmodified NiO and metallic nickel are also presented.

the XAS spectrum corresponding to metallic Ni is also included in this figure. A decrease in the “white line” intensity is observed for both 20NiO/TiO₂ and 92Ni-Nb-O samples, with respect to unselective NiO catalyst, likely due to a decrease in the average oxidation state of Ni atoms in modified catalysts [49]. More interestingly, it can be observed that the drop of the intensity is more drastic for promoted 92Ni-Nb-O than in the case of supported 20NiO/TiO₂. This goes in line with the previous observations, in which the modification of Ni species in NiO highly depends on the synthetic procedure chosen, although both diluters and promoters are able to improve the catalytic performance of NiO in the ODH of ethane.

According to these results, we can conclude that: i) promoters modify surface Ni sites in a higher extent than diluters, but; ii) both promoters and diluters are capable of eliminating the electrophilic oxygen species, which are responsible for total oxidation to carbon oxides. The main difference among diluted and promoted NiO-based catalysts is the

amount of diluter/promoter necessary to achieve the proper interaction with the active phase, which leads to highly efficient materials in the ODH of ethane. Thus, especially due to the specific synthesis conditions, in which a more homogeneous distribution of Nb⁵⁺ and Ti⁴⁺ species can be assumed, the use of promoters requires much lower promoter contents (ca. 10 wt.%, i.e. a NiO concentration in the catalyst of ca. 90 wt. %), with respect to diluted catalysts, in which the amount of diluter must be much higher (ca. 80wt.%, i.e. a NiO content of ca. 20 wt. %) to achieve a comparable catalytic behavior in the ODH of ethane (i.e. selectivity to ethylene of about 90%).

The effect of both promoters and diluters on the reducibility of NiO-based catalysts was studied by means of temperature programmed reduction in H₂ (TPR-H₂). Fig. 7 compares TPR-H₂ profiles of selected promoted and diluted NiO catalysts. The samples show generally two clear reduction peaks, which can be associated to the two-step reduction of Ni²⁺ sites: Ni²⁺ → Ni^{δ+} → Ni⁰ [50]. It can be seen that both Nb- and Ti-promoted catalysts substantially shift the maximum consumption of hydrogen to higher temperatures, with respect to unmodified NiO (Fig. 7, blue profiles).

This indicates a decrease in the reducibility of nickel species present in promoted catalysts. This is considerably different in the case of TiO₂-P25 and Nb₂O₅-diluted materials, in which the reducibility does not vary significantly, according to the small variations in the TPR-H₂ profiles with respect to pure NiO (Fig. 7, black profiles).

Then, the reducibility of the catalysts seems to be related to the nature of nickel rather than to the type of oxygen species. According to XPS and XAS results, nickel species in diluted NiO catalysts seem to be more similar to those in pure NiO. This way, the reducibility of those sites will be equivalent in both cases. However, the elimination of electrophilic oxygen species takes place by both synthetic strategies, i.e. by promotion with high valence dopants (i.e. Nb⁵⁺ and Ti⁴⁺), or by the use of the corresponding diluter oxides (i.e. TiO₂-P25 or Nb₂O₅).

4. General remarks

During this work we have tried to shed some light into NiO-promoter and NiO-support interactions in NiO catalysts for the ODH of ethane. To cope with the problem, we have followed two synthetic approaches, by which nickel oxide has been promoted with Ti and Nb, or supported on TiO₂ and Nb₂O₅.

A similar NiO-promoter interaction has been observed in the case of

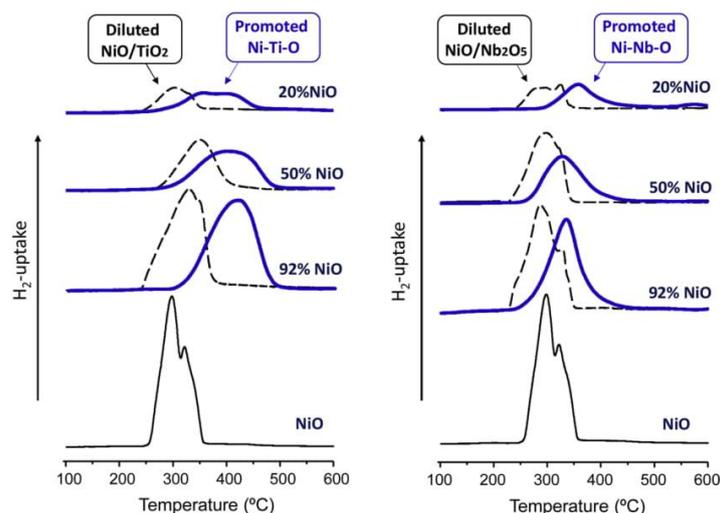


Fig. 7. TPR-H₂ profiles of promoted (blue) and diluted (black) NiO-based catalysts (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

Nb- and Ti-promoted catalysts. In this sense, XRD and Raman analyses suggest the isomorphic substitution of the promoter for Ni in nickel oxide framework, together with the formation of Ni-promoter mixed oxide phases, like ilmenite-type structure in the case of Ti-promoted NiO. A high interaction between nickel and both promoters can be also deduced from XPS and XAS studies, which suggest a decrease in the average oxidation state of nickel species and the elimination of electrophilic oxygen species (responsible for total oxidation of ethane). This leads to a decrease of the reducibility of the catalysts (as observed by TPR-H₂) and a drastic increase of the selectivity to ethylene (up to 90%) in the ODH of ethane at low promoter contents (92 wt. % of NiO).

On the other hand, TiO₂- and Nb₂O₅-diluted NiO materials show differences concerning the active phase-diluter interactions. Considering NiO/TiO₂ catalysts, they show the maximum selectivity to ethylene at low NiO-loading (i.e. high diluter contents). Then, a lower interaction with TiO₂ can be deduced with respect to Ti-promoted materials, although an outstanding performance in the ODH of ethane is achieved in both cases (ca. 90% selectivity to ethylene). This has been confirmed by XAS and XPS experiments. In this way, TiO₂ does not substantially modify the chemical nature of Ni sublattice, but it is able to eliminate the most electrophilic surface oxygen sites (non-selective sites). Consequently, the reducibility of diluted materials does not decrease so drastically with respect to pure NiO as it has been observed in Ti-promoted series.

Interestingly, Nb-diluted catalysts present low selectivity to ethylene in the ODH of ethane (48–68%). This behavior is observed regardless of the amount of NiO loaded. Their catalytic performance can be explained taking into consideration the low diluter-nickel interaction achieved. XPS measurements show that Nb₂O₅ is not able to eliminate non-selective electrophilic oxygen surface sites, associated to deep oxidation reaction path. In addition, the presence of Nb₂O₅ does not seem to modify the nature of surface Ni species.

5. Conclusions

Highly selective NiO-based catalysts for the ODH of ethane have been synthesized either by promoting NiO with Ti- or Nb- or by diluting NiO with TiO₂. However, Nb₂O₅-diluted NiO catalysts have not reached a satisfactory catalytic performance.

The catalytic behavior of promoted NiO catalysts seems to be dependent on the ability of the high valence dopants to be incorporated in the pristine NiO lattice. Thus, just low amounts of promoters are needed to eliminate non-selective active sites. On the other hand, in the case of diluted NiO catalysts, the modification of NiO mainly depends on the ability of the support to interact with nickel oxide particles. In this case, TiO₂ gives rise to a proper diluter-NiO interaction, although high TiO₂ contents are required to achieve an optimal catalytic performance. Conversely, Nb₂O₅ has not shown good properties as a NiO diluter, being unable to eliminate a large proportion of non-selective sites.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the DGICYT in Spain (CRTI2018-099668-B-C21 and RTI2018-099668-B-C22 and MAT2017-84118-C2-1-R projects). Authors from ITQ also thank Project SEV-2016-0683 for supporting this research. D.D. thanks MINECO and Severo Ochoa Excellence Program for his fellowship (SVP-2014-068669).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.063>.

References

- [1] A. Boulamanti, J.A. Moya, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 1205.

- [2] T. Ren, M. Patel, K. Blok, *Energy* 31 (2006) 425–451.
 [3] T. Ren, M.K. Patel, K. Blok, *Energy* 33 (2008) 817–833.
 [4] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113–131.
 [5] J.M. López Nieto, B. Solsona, Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions, in: J.C. Védrine (Ed.), *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, 2018, pp. 211–286.
 [6] J.M. Lopez Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoj, *Chem. Commun.* (2002) 1906–1907.
 [7] T.T. Nguyen, B. Deniau, M. Baca, J.-M.M. Millet, *Top. Catal.* 59 (2016) 1496–1505.
 [8] Y. Liu, US Patent US6355854 B1 (2001), assigned to Symyx Technologies Inc.
 [9] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 237 (2006) 162–174.
 [10] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 237 (2006) 175–189.
 [11] B. Solsona, J.M. López Nieto, P. Concepción, A. Dejoj, F. Ivars, M.I. Vázquez, *J. Catal.* 280 (2011) 28–39.
 [12] H. Zhu, D.C. Rosenfeld, M. Harb, D.H. Anjum, M.N. Hedhili, S. Ould-Chikh, J.-M. Basset, *ACS Catal.* 6 (2016) 2852–2866.
 [13] B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M. López Nieto, *Catal. Today* 180 (2012) 51–58.
 [14] H. Zhu, H. Dong, P. Laveille, Y. Saih, V. Caps, J.-M. Basset, *Catal. Today* 228 (2014) 58–64.
 [15] H. Zhu, D.C. Rosenfeld, D.H. Anjum, S.S. Sangaru, Y. Saih, S. Ould-Chikh, *J. Catal.* 329 (2015) 291–306.
 [16] B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J.M. López Nieto, *J. Catal.* 295 (2012) 104–114.
 [17] D. Delgado, B. Solsona, A. Ykrelef, A. Rodríguez-Gómez, A. Caballero, E. Rodríguez-Aguado, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 25132–25142.
 [18] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 322 (2015) 118–129.
 [19] B. Savova, S. Loridant, D. Filkova, J.M.M. Millet, *Appl. Catal. A Gen.* 390 (2010) 148–157.
 [20] Z. Skoufa, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *Catal. Today* 192 (2012) 169–176.
 [21] H. Zhu, S. Ould-Chikh, D.H. Anjum, M. Sun, G. Biauxque, J.-M. Basset, V. Caps, *J. Catal.* 285 (2012) 292–303.
 [22] Z. Zhang, G. Zhao, R. Chai, J. Zhu, Y. Liu, Y. Lu, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 4383–4389.
 [23] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 231 (2005) 159–171.
 [24] B. Solsona, P. Concepción, J.M. López Nieto, A. Dejoj, J.A. Cecilia, S. Agouram, M. D. Soriano, V. Torres, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 3419–3429.
 [25] R. Sanchis, D. Delgado, S. Agouram, M.D. Soriano, M.I. Vázquez, E. Rodríguez-Castellón, B. Solsona, J.M. López Nieto, *Appl. Catal. A Gen.* 536 (2017) 18–26.
 [26] Z. Zhang, J. Ding, R. Chai, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, *Appl. Catal. A Gen.* 550 (2018) 151–159.
 [27] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, *J. Catal.* 270 (2010) 67–75.
 [28] J.M. López Nieto, B. Solsona, R.K. Grasselli, P. Concepción, *Top. Catal.* 57 (2014) 1248–1255.
 [29] D. Delgado, R. Sanchis, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, A. Caballero, B. Solsona, J.M. López Nieto, *Catal. Today* 333 (2019) 10–16.
 [30] C.A. Gärtner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, *ChemCatChem* 5 (2013) 3196–3217.
 [31] S.W. Han, D.H. Kim, M.-G. Jeong, K.J. Park, Y.D. Kim, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 992–998.
 [32] M.-G. Jeong, I.H. Kim, S.W. Han, D.H. Kim, Y.D. Kim, *J. Mol. Catal. A Chem.* 414 (2016) 87–93.
 [33] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. A* 216 (2010) 179–182.
 [34] T. Murayama, J. Chen, J. Hirata, K. Matsumoto, W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 4250–4257.
 [35] A. Fernández-Arroyo, D. Delgado, M.E. Domine, J.M. López Nieto, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5495–5499.
 [36] R.E. Dietz, G.I. Parisot, A.E. Meixner, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2302–2310.
 [37] J.M. Jehng, I.E. Wachs, *Chem. Mater.* 3 (1991) 100–107.
 [38] X. Wang, J. Shen, Q. Pan, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1578–1582.
 [39] E. Rojas, J.J. Delgado, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 3173–3182.
 [40] L.J. Burcham, J. Datka, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6015–6024.
 [41] M.A. Ruiz Preciado, A. Kassiba, A. Morales-Acevedo, M. Makowska-Janusik, *RSC Adv.* 5 (2015) 17396–17404.
 [42] P. Salagre, J.L.G. Fierro, F. Medina, J.E. Sueiras, *J. Mol. Catal. A Chem.* 106 (1996) 125–134.
 [43] J.C. Védrine, G. Hollinger, D. Tran Minh, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1515–1520.
 [44] V. Biju, M. Abdul Khadar, *J. Nanopart. Res.* 4 (2002) 247–253.
 [45] M.A. van Veenendaal, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2459–2462.
 [46] V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, A. Knop-Gercke, R.W. Mayer, R. Schlögl, *Kinet. Catal.* 44 (2003) 432–440.
 [47] R.K. Grasselli, Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis, *Top. Catal.* 21 (2002) 79–88.
 [48] J. Haber, Mechanism of heterogeneous catalytic oxidation, in: R.A. Sheldon, R. A. van Santen (Eds.), *Catalytic Oxidation: Principles and Applications*, World scientific, 1995, pp. 17–51.
 [49] J. Rabeah, J. Radnik, V. Briois, D. Maschmeyer, G. Stochniol, S. Peitz, H. Reeker, C. La Fontaine, A. Brückner, *ACS Catal.* 6 (2016) 8224–8228.
 [50] W. Shan, M. Luo, P. Ying, W. Shen, C. Li, *Appl. Catal. A Gen.* 246 (2003) 1–9.

SUPPORTING INFORMATION

Oxidative dehydrogenation of ethane on diluted or promoted nickel oxide catalysts: influence of the promoter/diluter

D. Delgado¹, B. Solsona^{2,*}, R. Sanchis², E. Rodriguez-Castellón³, J.M. López Nieto^{1,*}

¹ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain. Email: jmlopez@itq.upv.es

² Departament d'Enginyeria Química, Universitat de València, C/ Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain. Email: benjamin.solsona@uv.es

³ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain.

Preparation of supported 20NiO/TiO₂ catalyst:

- 3.891 g of Ni(NO₃)₂·6H₂O (from Sigma-Aldrich), 5.060 g of H₂C₂O₄·2H₂O (from Sigma-Aldrich) and 50 ml of ethanol were introduced in a 250 ml beaker. This mixture was heated up to 60°C under vigorous stirring in a hot-plate prior to the addition of 4 g of TiO₂ (Degussa P25, mainly anatase with low amount of rutile). Then the mixture was stirred at 60°C until a paste was obtained. This paste was introduced (typically in the afternoon) into a furnace (Mettler) at 120°C. The dried material was collected (typically the next morning) and crashed in a mortar until powder was obtained. This powder was introduced into a crucible and then calcined in static air in a non-tubular oven (Carbolite CWG1100) at 500°C for 2h. The set for the heating ramp was 15°C/min. Then the furnace was switched off and then the sample was left cooling down inside the oven until the temperature returned to ca. 25 °C.

The remaining catalysts were prepared in the same way, by adjusting the amount of the chemicals in agreement with the NiO-loading. In the case of NiO/Nb₂O₅ catalysts, Nb₂O₅ was used instead of TiO₂.

Preparation of 20Ni-Ti-O catalyst:

-3.891 g of Ni(NO₃)₂·6H₂O (from Sigma-Aldrich), 5.060 g of H₂C₂O₄·2H₂O (from Sigma-Aldrich), 11.412 g of titanium ethoxide C₈H₂₀O₄Ti (ACROS) and 50 ml of ethanol were introduced in a 250 ml beaker. This mixture was heated up to 60°C under vigorous stirring in a hot-plate until a paste was obtained. This paste was introduced (typically in the afternoon) into a furnace (Mettler) at 120°C. The dried material was collected (typically the next morning) and crashed in a mortar until powder was obtained. This powder was introduced into a crucible and then calcined in static air in a non-tubular oven (Carbolite CWG1100) at 500°C for 2h. The set for the heating ramp

was 15°C/min. Then the furnace was switched off and then the sample was left cooling down inside the oven until the temperature returned to ca. 25 °C.

The remaining catalysts were prepared in the same way, by adjusting the amount of the chemicals in agreement with the NiO-loading. The Ni-Nb-O catalysts were prepared similarly but using niobium oxalate monooxalate adduct $C_{10}H_5NbO_{20}$ (ABCR) instead of titanium ethoxide $C_8H_{20}O_4Ti$ (ACROS).

Catalytic tests for the oxidative dehydrogenation of ethane:

Reactivity tests were carried out in a tubular isothermal flow quartz reactor. The reactor was surrounded by a tubular oven, which supplies the heat necessary to reach the desired temperature. The length of the reactor was 300 mm with an inner diameter of 8 mm. The quartz reactor is equipped with a sheath to introduce a thermocouple in order to control the temperature of the catalytic bed. The length of the catalytic bed was kept constant (10 mm) by diluting the catalysts with silicon carbide. This helps to avoid heat transfer problems and hot spots. The thermocouple was placed in the middle of the catalytic bed, but was often moved in order to measure the temperature along the whole catalytic bed. In the worst cases a difference of 1°C was observed along the catalytic bed. The catalysts were sieved in order to have a particle size between 0.25 and 0.50 mm. In a typical experiment the reactor temperature was initially increased up to 350°C. The reaction temperatures studied ranged from 350 to 450°C, especially at 450°C. The feed consisted of a mixture of $C_2H_6/O_2/He$ with a molar ratio of 3/1/26. Total flows (from 25 to 100 ml/min) and the catalyst weights (20-250 mg) were varied in order to achieve different contact times.

The following table shows the main experimental details:

Experimental data	
Material of the reactor	Quartz
Length of reactor	300 mm
Distance between the top and the catalytic bed of the reactor	170 mm
Inner diameter of the reactor	8 mm
Catalytic bed length	10 mm
Catalyst particle size	0.25-0.50 mm
Diluter employed	Silicon carbide
Feed C ₂ H ₆ /O ₂ /He (constant in all experiments)	3/1/26 molar ratio
Reaction Temperature studied	350-450°C (mainly 450°C)
Total flows	25-100 ml/min
Catalyst weight employed	20-250 mg

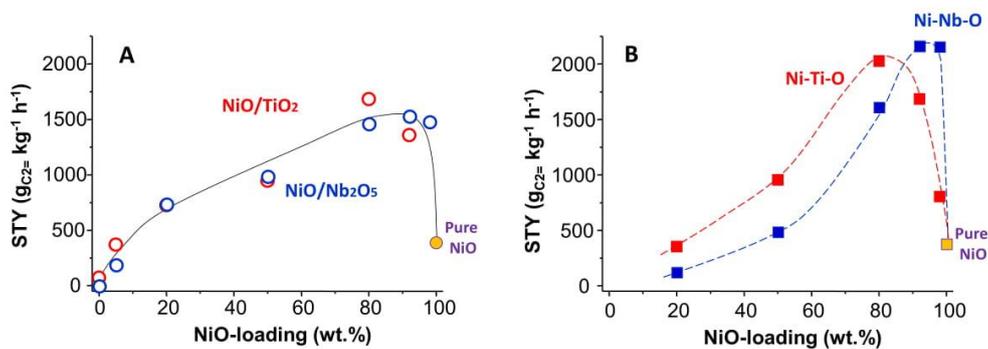


Figure S1. Ethylene Space Time Yield as a function of NiO-loading for diluted (A) or promoted (B) NiO catalysts.

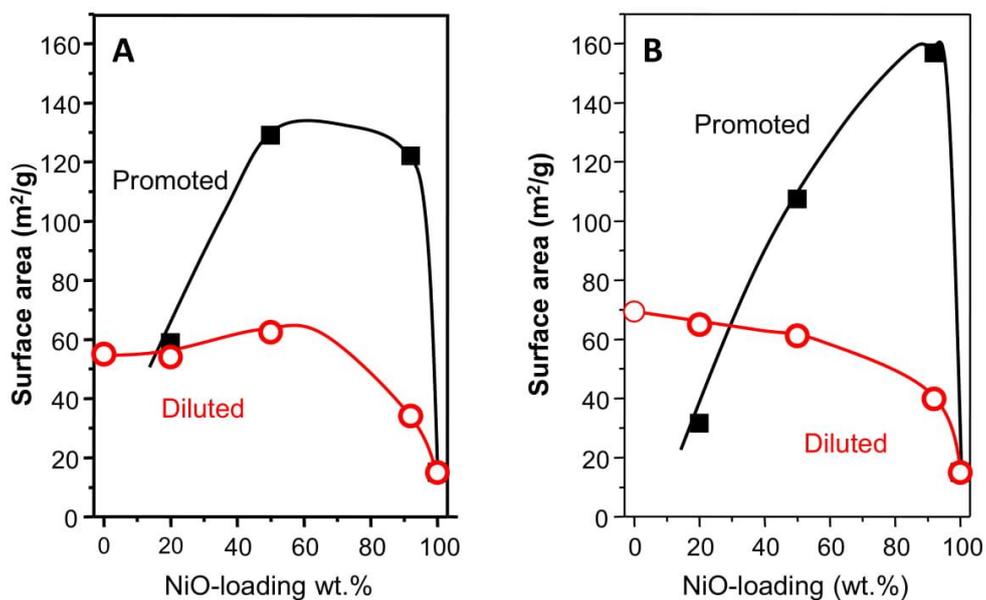


Figure S2. Variation of BET surface area with NiO-loading for promoted and diluted NiO catalysts.

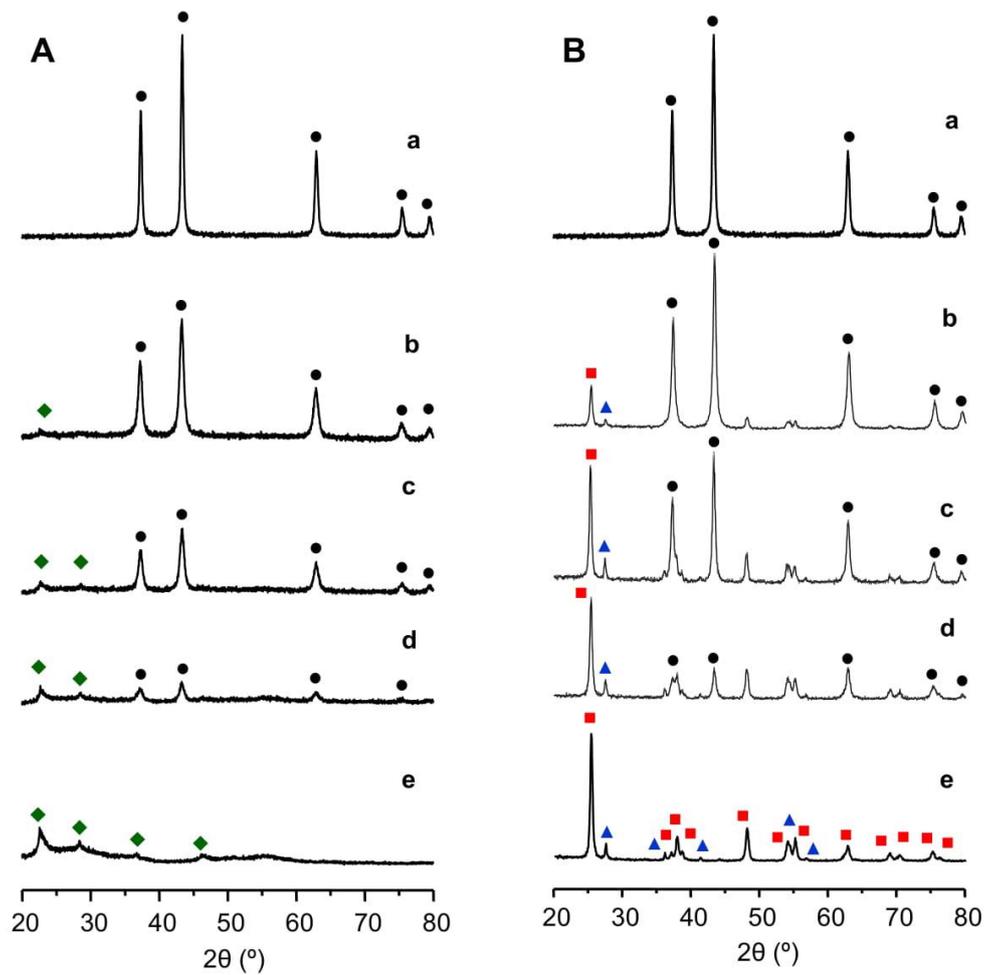


Figure S3. XRD patterns of Nb₂O₅- (A) and TiO₂-P25- (B) diluted NiO catalysts. a) NiO; b) 80NiO/Nb₂O₅, 80NiO/TiO₂; c) 50NiO/Nb₂O₅, 50NiO/TiO₂; d) 50NiO/Nb₂O₅, 20NiO/TiO₂; e) Nb₂O₅, TiO₂. Symbols: (●) NiO; (◆) Nb₂O₅; (▲) TiO₂-rutile; (■) TiO₂-anatase

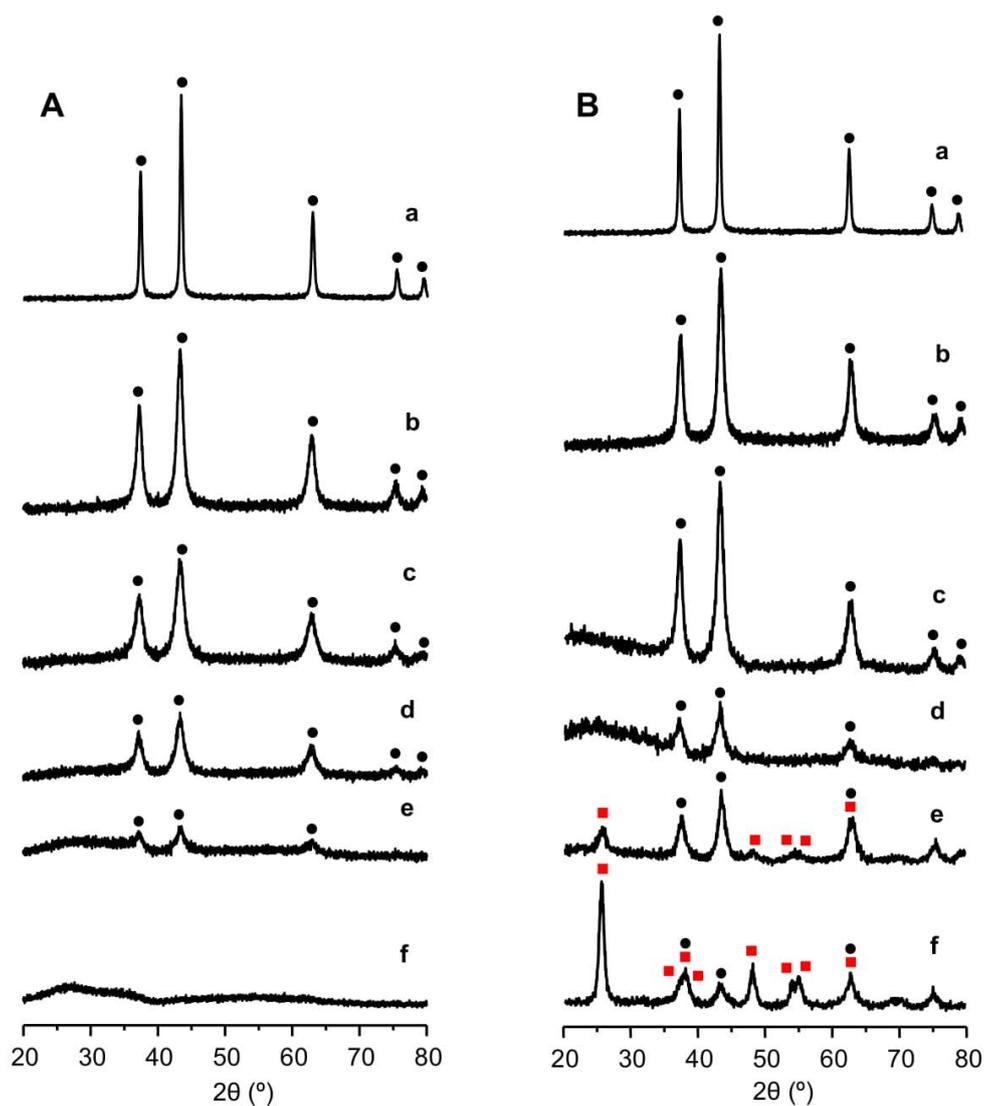


Figure S4. XRD patterns of Nb- (A) and Ti- (B) promoted NiO catalysts. a) NiO; b) 97Ni-Nb-O, 98Ni-Ti-O; c) 92Ni-Nb-O, 92Ni-Ti-O; d) 50Ni-Nb-O, 50Ni-Ti-O; e) 20Ni-Nb-O, 20Ni-Ti-O. Symbols: (●) NiO; (■) TiO₂-anatase.

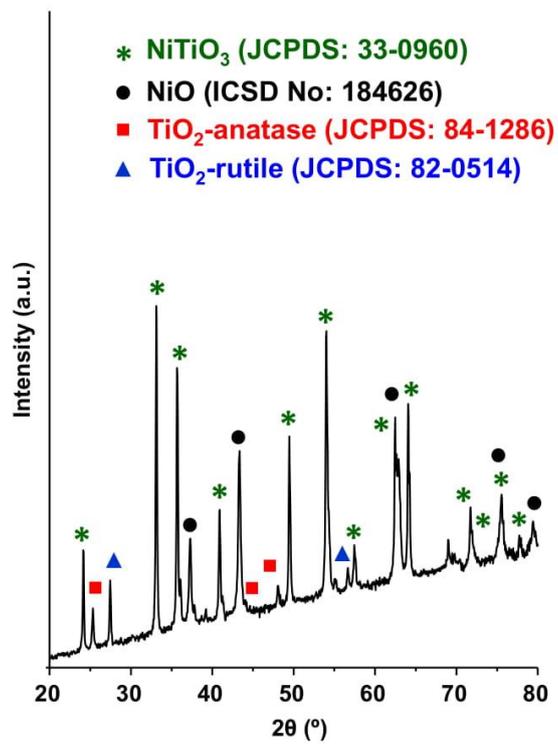


Figure S5. XRD pattern of 50Ni-Ti-O sample calcined at 700 °C for 4 h.

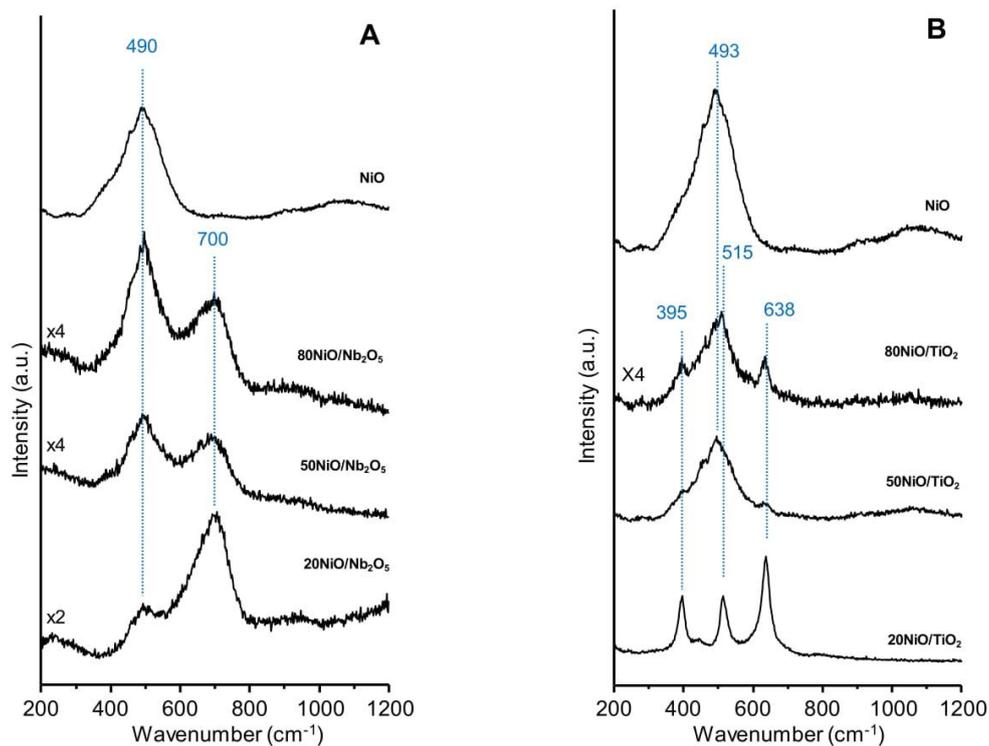


Figure S6. Raman spectra of Nb₂O₅- (A) and TiO₂- (B) diluted NiO catalysts.

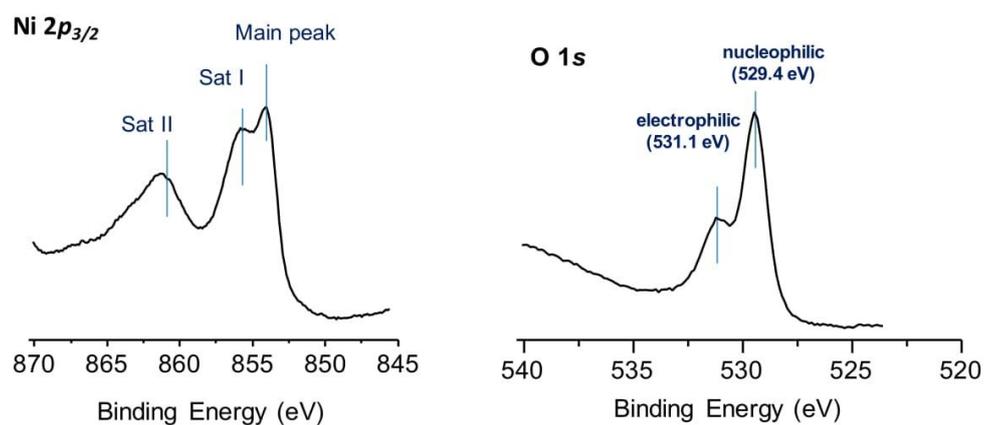


Figure S7. Ni 2p_{3/2} and O 1s core level XPS spectra of unmodified NiO catalyst.

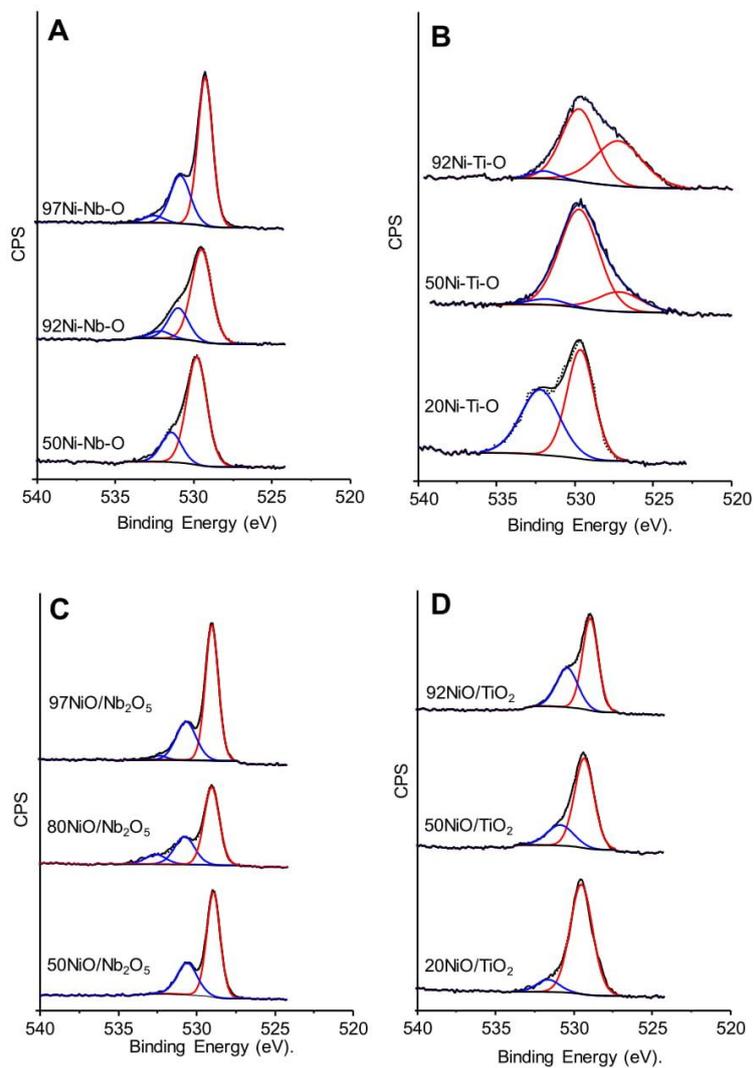


Figure S8. Deconvoluted O 1s core level spectra of promoted and diluted NiO catalysts.

A) Ni-Nb-O series. B) Ni-Ti-O series. C) NiO/Nb₂O₅ series. D) NiO/TiO₂ series.

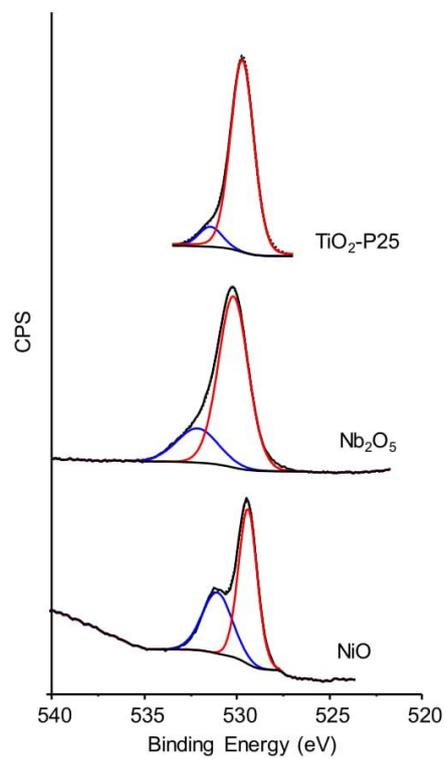


Figure S9. Deconvoluted O 1s core level spectra of NiO, Nb₂O₅ and TiO₂-P25.

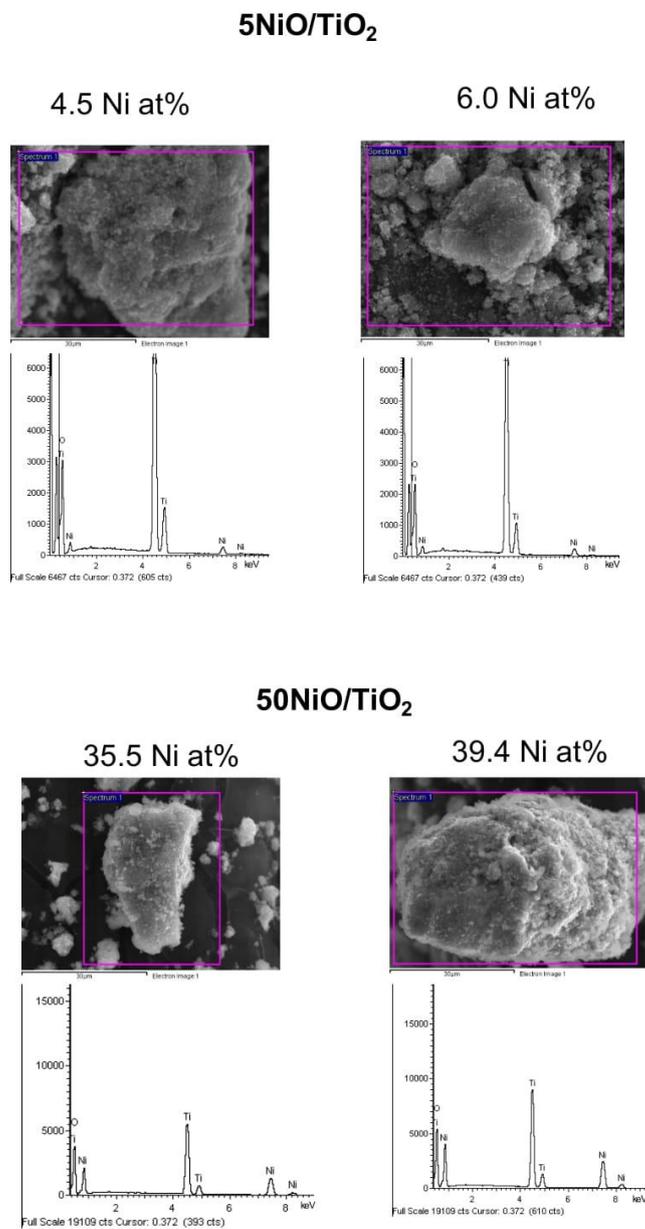


Figure S10. Scanning electron microscopy images and their corresponding EDX analyses of selected TiO₂-supported NiO catalysts.

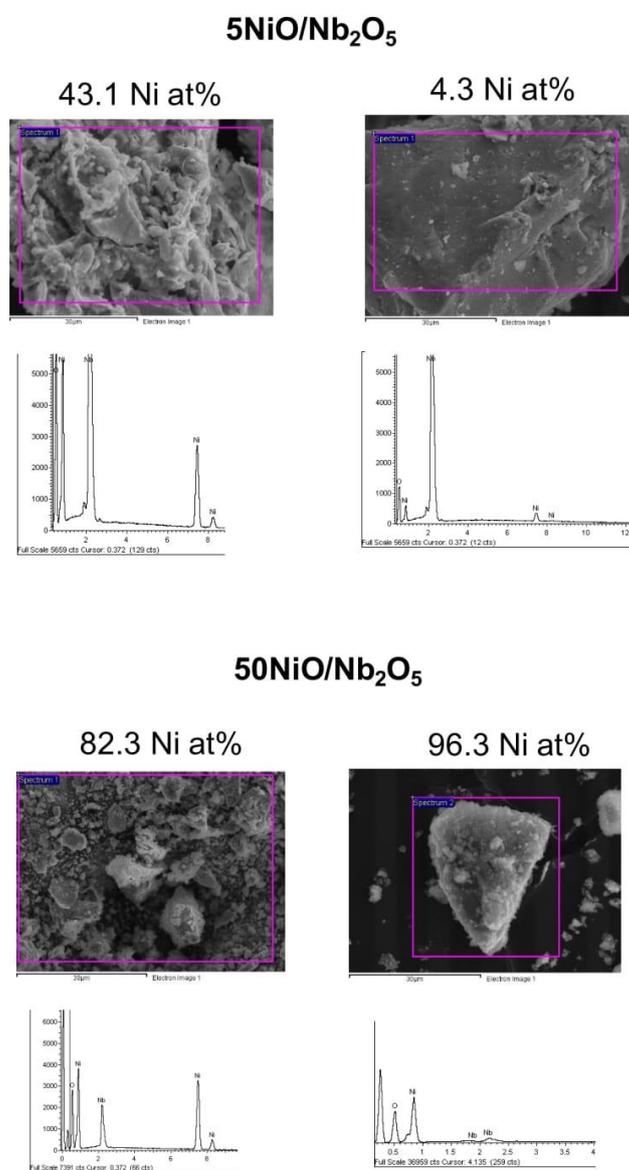


Figure S11. Scanning electron microscopy images and their corresponding EDX analyses of selected Nb₂O₅-supported NiO catalysts.

Referencias:

- [1] **Heracleous, E., Lemonidou, A.A.** J. Catal. 237 (2006) 162-174.
- [2] **Liu, Y.** US Patent US6355854 B1 (2001), assigned to Symyx Technologies Inc.
- [3] **Yao, Y. F. Y., Kummer, J. T.** J. Catal. 28 (1973)124-138.
- [4] **Chen, T., Li, W., Yu, C., Jin, R., Xu, H.** Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 1847-1852.
- [5] **Heracleous, E., Lee, A.F., Wilson, K., Lemonidou, A.A.** J. Catal. 231 (2005) 159-171.
- [6] **Schuurman, Y., Ducarme, V., Chen, T., Li, W., Mirodatos, C., Martin, G.A.** Appl. Catal. A: Gen. 163 (1997) 227-235.
- [7] **Lin, X., Hoel, C.A., Sachtler, W.M.H., Poepelmeier, K.R., Weitz, E.** J. Catal. 265 (2009) 54-62.
- [8] **Lin, X., Poepelmeier, K.R., Weitz, E.** Appl. Catal. A: Gen. 381 (2010) 114-120.
- [9] **Solsona, B., López Nieto, J.M., Concepción, P., Dejoz, A., Ivars, F., Vázquez, M.I.** J. Catal. 280 (2011) 28-39.
- [10] **Solsona, B., Concepción, P., Demicol, B., Hernández, S., Delgado, J.J., Calvino, J.J., López Nieto, J.M.** J. Catal. 295 (2012) 104-114.
- [11] **Zhang, Z., Zhao, G., Liu, Y., Lu, Y.** Microp. Mesop. Materials 288 (2019) 109609
- [12] **Zhu, H., Rosenfeld, D. C., Anjum, D.H., Sangaru, S. S., Saih, Y., Ould-Chikh, S., Basset, J.-M.** J. Catal. 329 (2015) 291-306.
- [13] **Zhu, H., Dong, H., Laveille, P., Saih, Y., Caps, V., Basset, J.M.** Catal. Today 228 (2014) 58-64.
- [14] **Delgado, D., Solsona, B., Ykrelef, A.,Rodríguez-Gómez, A.,Caballero, A., Rodríguez-Aguado, E., Rodríguez-Castellón, E., López Nieto, J.M.** J. Phys. Chem. C 121 (2017) 25132-25142.
- [15] **Heracleous, E., Lemonidou, A.A.** J. Catal. 270 (2010) 67-75.
- [16] **López Nieto, J.M., Solsona, B., Grasselli, R.K., Concepción, P.** Top. Catal. 57 (2014) 1248-1255.
- [17] **Solsona,B.,Concepción, P., Hernández, S., Demicol, B., López Nieto,J.M.** Catal. Today 180 (2012) 51- 58.
- [18] **Park, J. L., Balijepalli, S. K., Argyle, M. D., Stowers, K. J.** Industrial & Engineering Chemistry Research 57 (15)(2018) 5234-5240.

- [19] **Zhu, H., Rosenfield, D.C., Harb, M., Anjum, D.H., Hedhili, M.N., Ould-Chikh, S., Basset, J.M.** ACS Catal. 6 (2016) 2852-2866.
- [20] **Popescu, I., Heracleous, E., Skoufa, Z., Lemonidou, A., Marcu, I.-C.** PCCP 16 (2014) 4962-4970
- [21] **Bentaleb, F., Che, M., Dubreuil, A.-C., Thomazeau, C., Marceau, E.** Catal. Today 235 (2014) 250-255.
- [22] **Solsona, B., Concepción, P., López Nieto, J. M., Dejoz, A., Cecilia, J. A., Agouram, S., Soriano, M. D., Torres, V., Jiménez-Jiménez, J., Rodríguez Castellón, E.** Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 3419-3429.
- [23] **Gärtner, C.A., van Veen, A.C., Lercher, J.A.** ChemCatChem. 5 (2013) 3196-3217.
- [24] **Han, S.W., Kim, D.H., Jeong, M.G., Park, K.J., Kim, Y.D.** Chem. Eng. J. 283 (2016) 992-998.
- [25] **Jeong, M.G., Kim, I.H., Han, S.W., Kim, D.H., Kim, Y.D.** J. Mol. Catal. A 414 (2016) 87-93
- [26] **Shan, W., Luo, M., Ying, P., Shen, W., Li, C.** Appl. Catal. A: Gen. 246 (2003) 1-9
- [27] **Zhang, L., Lin, J., Chen, Y.** J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 2075-2078.
- [28] **Medina, F., Salagre, P., Fierro, J.L.G., Sueiras, J.E.** J. Catal. 142 (1993) 392-405
- [29] **Sa, J., Kayser, Y., Milne, C.J., Abreu Fernandes, D.L., Szlachetko, J.** Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 7692-7696
- [30] **van Sawatzky, V.M.A.** Phys Rev. Lett. 70 (1993) 2459-2462.
- [31] **Salagre, P., Fierro, J.L.G., Medina, F., Sueiras, J.E.** J. Mol. Catal. A: Chem. 106 (1996) 125-134.
- [32] **Solsona, B., López Nieto, J.M., Agouram, S., Soriano, M.D., Dejoz, A., Vázquez, M.I., Concepción, P.** Top. Catal. 59 (2016) 1564-1572
- [33] **Tomellini, M.** J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84 (1988) 3501-3510
- [34] **Vedrine, J.C., Hollinger, G., Tran, M.D.** J. Phys. Chem. 82 (1978) 1515-1520.
- [35] **Allen, G.C., Harris, S.J., Jutson, J.A., Dyke, J.M.** Appl. Surf. Sci. 37 (1989) 111-134.
- [36] **Gonzalez-Elipe, A.R., Holgado, J.P., Alvarez, R., Munuera, G.** J. Phys. Chem. 96 (1992) 3080-308.
- [37] **Biju, V., Abdul Khadar, M.** J. Nanopart. Res. 4 (2002) 247-253.

6. Discusión.

6.1. Discusión. Oxidación total: Eliminación de compuestos orgánicos volátiles.

Como se ha dicho con anterioridad, la eliminación de compuestos orgánicos volátiles por oxidación total empleando catalizadores es una de las opciones más eficientes y en ocasiones, dependiendo de las condiciones de emisión y de los compuestos a eliminar, la que da lugar a los mejores resultados de eliminación. Los catalizadores más habituales suelen contener metales nobles, típicamente paladio o platino [1,2], dispersos sobre soportes, monolitos, mallas... Los metales nobles cuentan con el inconveniente principal de su alto precio por lo que sería muy interesante cambiar la formulación de los catalizadores, reemplazando metales nobles por otros metales no nobles [3,4]. En este sentido, los catalizadores basados en óxido de hierro presentan velocidades de reacción razonablemente altas y, sobre todo, su disponibilidad es muy elevada y su precio muy bajo. De hecho, las sales férricas presentan un precio en el mercado dos o tres órdenes de magnitud inferiores a sales comparables de platino, oro o paladio.

Catalizadores másicos de óxido de hierro

Catalizadores de α -Fe₂O₃

Inicialmente, se probó un catalizador comercial de óxido de hierro (α -Fe₂O₃) para la eliminación por oxidación total de propano y tolueno. Para activar la molécula de propano, en las condiciones de reacción empleadas, se requerían 200°C para propano y 300°C en el caso del tolueno. Para lograr una conversión completa, sin embargo, se necesitaban en ambos casos temperaturas superiores a 400°C. Con el objetivo de mejorar estas prestaciones se prepararon catalizadores másicos de óxido de hierro, manteniendo la misma fase de α -Fe₂O₃, pero incrementando el área superficial y modificando las propiedades superficiales. En la Figura 6.1 se muestra de una manera esquemática la mejora observada con los catalizadores preparados siguiendo diferentes estrategias.

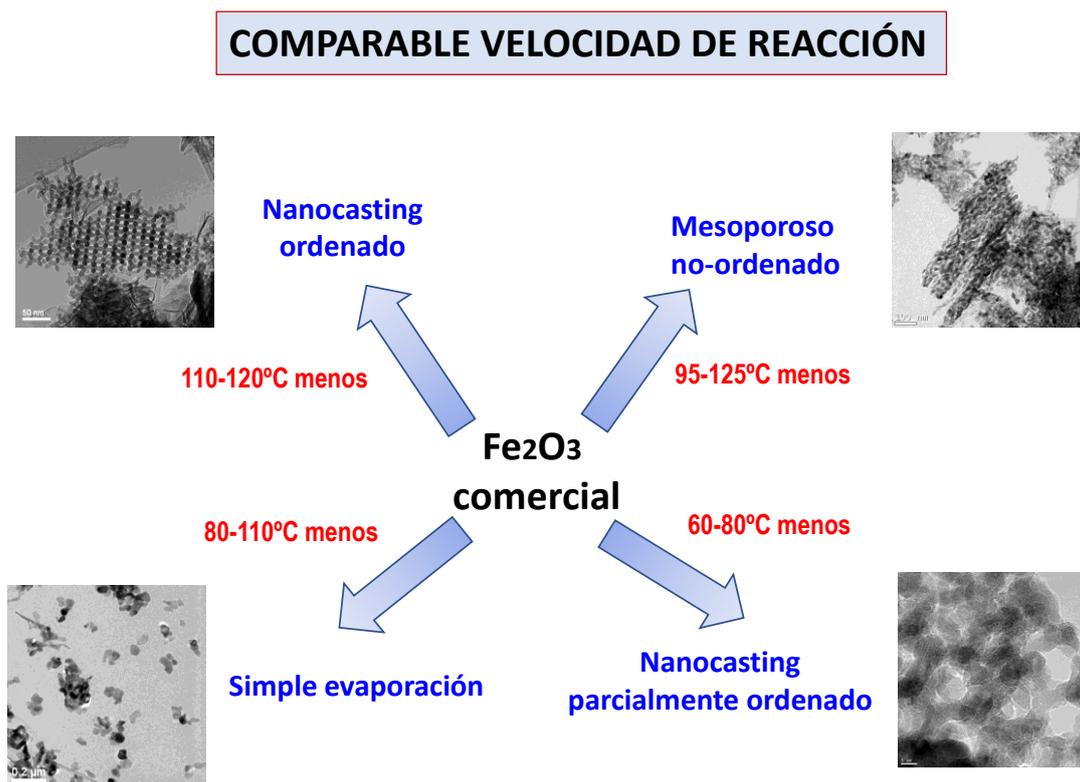


Figura 6.1. Esquema sobre las mejoras obtenidas con las diferentes preparaciones de catalizadores de Fe₂O₃ con respecto al Fe₂O₃ comercial

El primer catalizador que se sintetizó se preparó de una manera simple por evaporación de una disolución de nitrato de hierro y posterior calcinación. Con este catalizador se consiguió aumentar el área superficial por un factor de 8 respecto de la muestra comercial pero la actividad catalítica se incrementó mucho más. Aunque es difícil de estimar debido a la gran diferencia de reactividad con este catalizador tan simple la actividad catalítica se multiplicó por 100-150. Si con esta muestra tan sencilla se observan mejoras tan importantes, la síntesis de óxidos de hierro con mayores áreas y con una mayor concentración de irregularidades en la superficie produciría notables mejoras adicionales.

El uso de ácido oxálico en la síntesis de óxido de hierro consiguió multiplicar el área superficial por 20 y la actividad catalítica en la oxidación total de propano y tolueno por 300-500. Esta muestra es mesoporosa y está formada por dominios que consisten en agregados de nanopartículas de óxido de hierro dejando poros, sin ningún orden.

Hay otras estrategias para aumentar el área superficial. Así, se decidió sintetizar catalizadores de óxido de hierro de alta área mediante la técnica denominada “*nanocasting*”. Esta técnica permite la síntesis de óxidos metálicos ordenados mesoporosos con la estructura de los poros de “*hard templates*” silíceos. En este caso, se usó la KIT-6 como soporte mesoporoso silícico puesto que presenta poros interconectados permitiendo que la réplica del óxido metálico no se desmorone. Controlando el método de preparación se sintetizaron dos muestras con diferente grado de orden. Así, se preparó un catalizador medianamente ordenado que aumentaba la superficie específica respecto del óxido comercial por un factor de 15 y la actividad catalítica por un factor de 50. Más interesante todavía es el caso del óxido de hierro altamente ordenado que aún siendo calcinado a 500°C, alcanzó un área superficial muy elevada de 208 m²/g. Con este material se conseguía multiplicar el área por 60 y la actividad catalítica por 300-500.

Como se ha indicado anteriormente, con diferentes rutas sintéticas se consigue incrementar el área superficial. Sin embargo, la reactividad se incrementa mucho más que la que correspondería a ese mayor número de centros activos superficiales. Por tanto, otros factores también influyen en esa mejora.

Un aspecto importante que se ha observado es que, de entre los catalizadores mejorados no comerciales, el orden de reactividad depende del hidrocarburo alimentado. En el caso de la oxidación de propano el catalizador más eficiente fue el preparado con ácido oxálico, mientras que en la oxidación de tolueno el catalizador mesoporoso ordenado de alta área presentó la mayor reactividad.

Centrándonos en la oxidación de propano, la reducibilidad de los centros de óxidos de hierro se ha mostrado como la característica principal que determina el comportamiento catalítico. Así, se puede observar una clara correlación entre actividad específica (actividad normalizada por el área) y la temperatura tanto del onset como del máximo de reducción en los ensayos de reducción a temperatura programada (Figura 6.2). Los catalizadores menos reducibles fueron los preparados mediante *nanocasting*, tanto el parcial como el altamente ordenado. De acuerdo con esta baja reducibilidad, la actividad específica fue también baja.

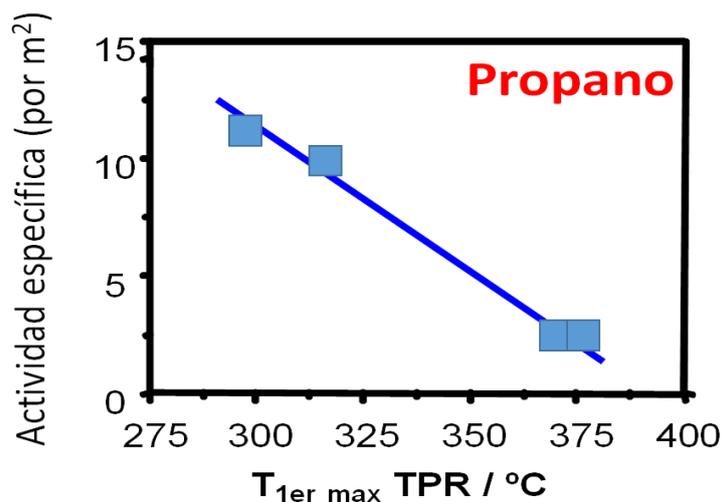


Figura 6.2. Influencia de la temperatura de reducción (máximo del primer pico observado por TPR) sobre la actividad específica de los diferentes óxidos de hierro en la oxidación total de propano.

Hay un elevado número de artículos en los que se demuestra que la oxidación de alcanos en óxidos metálicos tiene lugar predominantemente a través de un mecanismo Mars Van-Krevelen que involucra el oxígeno de la red mediante un ciclo redox (mecanismo de oxidación – reducción) [5]. El ciclo comenzaría por la adsorción del alcano en la superficie del catalizador y la reducción del óxido metálico. El hidrocarburo adsorbido en la superficie reacciona con el oxígeno de red del catalizador cercano a la superficie, produciéndose la reducción momentánea de la especie metálica. Después, en una segunda etapa, el catalizador (el centro activo metálico del catalizador) es reoxidado por el oxígeno gaseoso alimentado. De acuerdo con este mecanismo el oxígeno que entraría a formar parte de la molécula de CO₂ producida por combustión de propano provendría de la red del catalizador. De hecho, se realizaron ensayos en ausencia de oxígeno alimentando propano y helio sobre el catalizador altamente ordenado preparado por *nanocasting*. Estos ensayos se llevaron a cabo en una atmósfera purgada de oxígeno y se pudo observar la formación de CO₂ y también de propileno, aunque en menor medida. La concentración de ambos productos disminuía con el tiempo pero tras una hora de reacción todavía se podían apreciar trazas de ambos compuestos. Por tanto, se pudo comprobar de una manera cualitativa que la formación de CO₂ empleaba átomos de oxígeno del propio catalizador y, por tanto, la oxidación de propano sobre catalizadores de óxido de hierro tiene lugar, al menos parcialmente, a

través de un mecanismo redox Mars- Van Krevelen. Indicar que los catalizadores preparados por precipitación y el sintetizado con ácido oxálico presentan una mayor proporción en la superficie de especies de oxígeno de red O_{α} que los preparados por *nanocasting* (75-78%). No se puede descartar que esta mayor concentración de especies oxígeno de red facilite la re-oxidación y el ciclo redox y por tanto la velocidad de reacción.

Por otra parte, en la oxidación de tolueno se observó un orden de reactividad diferente entre los distintos óxidos de hierro. Así, en este caso, la muestra más activa por masa de catalizador fue el catalizador altamente ordenado de mayor área superficial. Si se tiene en cuenta la actividad específica (por m^2) no se pudo establecer ninguna correlación con la reducibilidad estimada por TPR (Figura 6. 3).

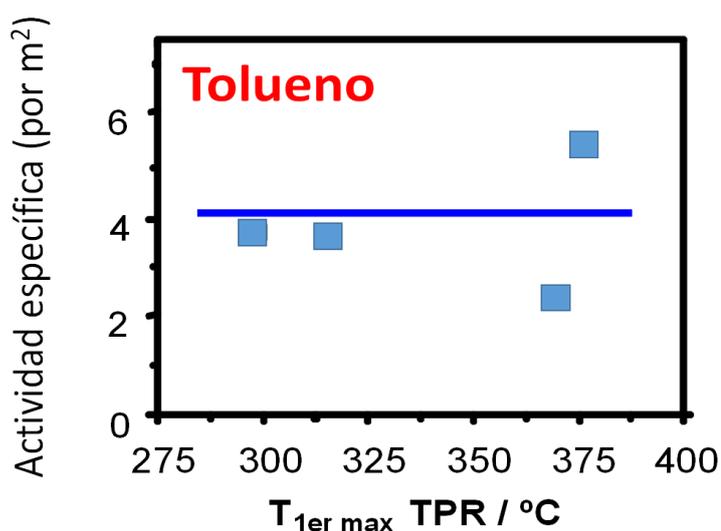


Figura 6. 3. Influencia de la temperatura de reducción (máximo del primer pico observado por TPR) sobre la actividad específica de los diferentes óxidos de hierro en la oxidación total de tolueno.

Esta falta de correlación podría deberse a que la reducción no es la etapa limitante en el ciclo redox si no la re-oxidación de los centros metálicos. En la oxidación de alcanos ligeros en catalizadores basados en óxidos metálicos a temperaturas superiores a 250°C una vez que tiene lugar la adsorción del hidrocarburo y la reducción del óxido metálico, la re-oxidación posterior suele ser considerablemente más rápida. Sin embargo, a temperaturas inferiores la re-oxidación suele ser la etapa limitante. Otra posibilidad es que la oxidación de tolueno tenga lugar mediante otro mecanismo, como

el Rideal-Eley, en el que un compuesto adsorbido reacciona con otro reactivo que no ha sido adsorbido en la superficie del catalizador. Por lo tanto, en este caso, la actividad catalítica dependería más del área superficial y de la concentración relativa de defectos de oxígeno. De hecho ya se ha propuesto en la literatura científica que la oxidación de tolueno en catalizadores de óxido de hierro simples transcurre a través del mecanismo Rideal-Eley [6]. Este mecanismo podría explicar la mayor actividad de la muestra con mayor área superficial. Así, en el catalizador preparado por *nanocasting* con mayor área superficial se ha observado que la cantidad relativa de especies $O\beta$ es elevada. Estas especies pueden relacionarse con la presencia de oxígenos de baja coordinación y también a defectos de oxígeno, lo que podría favorecer una mayor adsorción de tolueno en la superficie del catalizador y, por tanto, incrementar la actividad catalítica. Indicar que no se realizaron ensayos con tolueno y helio en ausencia de oxígeno debido a la baja concentración de tolueno que se emplea, lo que dificulta la posible detección de CO_2 .

Catalizadores de Fe_3O_4 y Fe_3O_4/Fe_2O_3

Una vez que se comprobó que el uso de procedimientos de síntesis de Fe_2O_3 más elaborados da lugar a una importante mejora en el comportamiento catalítico en la oxidación total de compuestos orgánicos volátiles, se plantearon diferentes métodos de preparación utilizando rutas sintéticas que no fueran agresivas. Así, se sintetizaron una serie de catalizadores de óxidos de hierro máxicos en condiciones supercríticas así como muestras preparadas por métodos hidrotermales y solvotermales. Dependiendo del método de preparación, presentaron como fases cristalinas Fe_2O_3 , Fe_3O_4 o una mezcla de Fe_2O_3/Fe_3O_4 . Estos catalizadores se probaron en la eliminación de tolueno por oxidación total.

Inicialmente, se prepararon dos muestras en agua supercrítica en régimen continuo a 200 o 450°C que dieron lugar a la formación de la espinela Fe_3O_4 , como única fase en la muestra de 200°C y predominante en la de 450°C. En ambos casos las partículas de los catalizadores presentan una morfología esférica con cavidades cerradas, dando lugar a áreas superficiales entre 20 y 30 m^2/g .

También se sintetizó un catalizador por métodos hidrotermales en condiciones subcríticas en un autoclave cerrado. Este catalizador presenta una superficie específica de 20 m²/g y como única fase el Fe₂O₃. La morfología de las partículas de este catalizador es esférica con la presencia de un número importante de cavidades abiertas.

Finalmente se prepararon dos catalizadores por métodos solvotermales en condiciones subcríticas. En un caso se empleó etilenglicol en la síntesis y en otro polietilenglicol/etilenglicol, dando lugar a áreas superficiales de 18 y 55 m²/g, respectivamente. Con etilenglicol el aspecto de las partículas del catalizador era similar a moras con algunas cavidades internas. La única fase cristalina detectada fue Fe₃O₄. En el caso de usar polietilenglicol/etilenglicol el aspecto de las partículas se asemejaban a flores con un importante número de cavidades abiertas. Fe₃O₄ es la principal fase cristalina detectada aunque la presencia de Fe₂O₃ también es importante.

En cuanto a la reactividad, los catalizadores preparados en agua supercrítica presentaron velocidades de reacción inferior a las de los sintetizados por métodos hidrotermales y solvotermales. Si eliminamos el factor área, es decir se considera la actividad normalizada por el área del catalizador, también se pudo observar la misma tendencia (Figura 6.4). Por tanto, los catalizadores preparados en agua supercrítica son menos activos porque presentan una reactividad intrínseca de los centros activos inferior a la de los otros métodos.

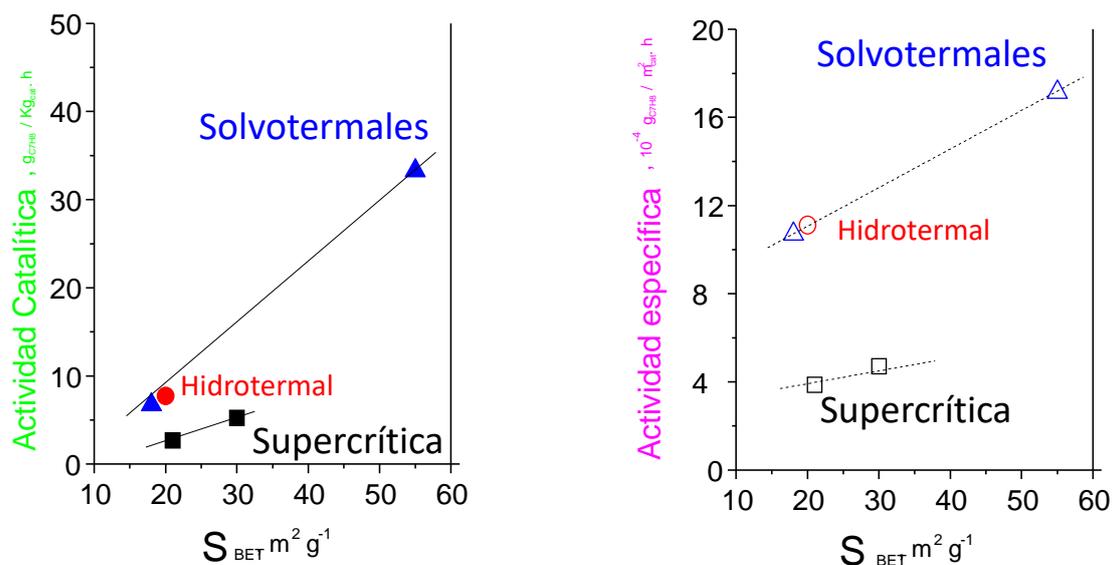


Figura 6.4. Actividad catalítica y actividad normalizada por el área del catalizador frente al área superficial, para los catalizadores preparados en agua supercrítica, por métodos hidrotermales y solvotermales.

El catalizador más activo, tanto por gramo de catalizador como por m^2 , resultó ser el preparado por métodos solvotermales con polietilenglicol/etilenglicol que es el que presenta la mayor área superficial. Indicar que este catalizador solvotermal es ligeramente más reactivo que el catalizador altamente ordenado preparado por *nanocasting*, a pesar de poseer un área superficial considerablemente menor (55 vs 208 m^2/g).

De acuerdo con los resultados de caracterización se han obtenido óxidos de hierro con diferentes tipos de cavidades dependiendo del método de síntesis. Así, se generan cavidades internas cuando el método de preparación conlleva el uso de agua supercrítica, mientras que las cavidades abiertas se generan cuando se utilizan métodos de preparación subcríticos, especialmente en condiciones solvotermales. De acuerdo con los resultados catalíticos la presencia de cavidades tiene diferentes efectos positivos sobre el rendimiento del catalizador. Mientras que las cavidades internas parecen aumentar la cantidad de vacantes de oxígeno, las cavidades abiertas hacen aumentar la actividad intrínseca de los centros activos. Así, a diferencia de los catalizadores que sólo presentaban Fe_2O_3 como fase cristalina se observa que los catalizadores más activos (mayor actividad intrínseca) son aquellos que presentan una mayor concentración de especies de oxígeno superficiales de red (O_α) y estas predominan en los catalizadores con cavidades abiertas.

Por otra parte, la naturaleza de la fase cristalina parece modificar el comportamiento catalítico. Así, para los catalizadores preparados usando condiciones subcríticas o supercríticas, los catalizadores con la actividad más alta fueron aquellos que presentan algo de Fe_2O_3 además de Fe_3O_4 mientras que los que sólo tienen Fe_3O_4 fueron menos activos. Aparentemente, hay un efecto sinérgico entre Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , puesto que los catalizadores formados por mezclas de estas fases presentan una actividad específica superior a la de los catalizadores formados por las fases puras (sólo Fe_3O_4 o sólo Fe_2O_3) (Figura 6.5).

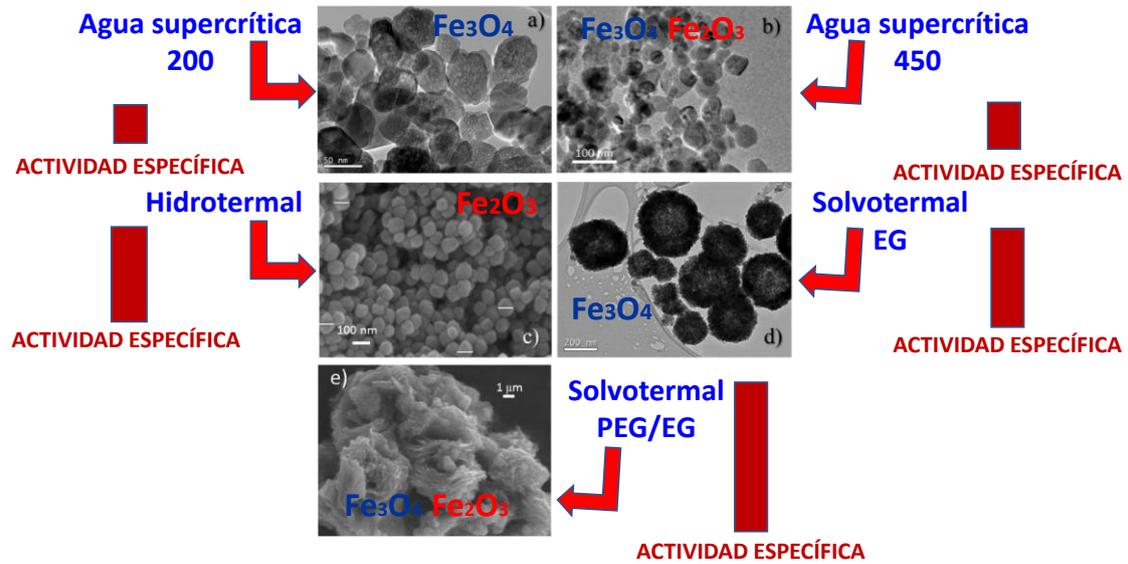


Figura 6.5. Microcopia electrónica de barrido (SEM), mostrando las diferentes fases Fe_3O_4 y Fe_2O_3 y la actividad específica para los catalizadores de óxido de hierro preparados por el proceso; a) agua supercrítica a 200°C , b) agua supercrítica a 450°C , c) hidrotérmico, d) solvotérmico con etilenglicol y e) solvotérmico con polietilenglicol/etilenglicol.

Además de presentar una actividad catalítica elevada, estos catalizadores mostraron una gran estabilidad cuando se probaron en diferentes ciclos consecutivos o en unas condiciones fijas durante varias horas. Desafortunadamente, la presencia de agua en la alimentación se mostró negativa para la actividad catalítica. Así, la adición de 4-10% de agua a la alimentación supuso un desplazamiento de aproximadamente 25°C hacia mayores temperaturas de la curva Conversión/Temperatura. Como aspecto positivo, indicar que la adición de CO_2 en pequeñas cantidades a la alimentación no afectó negativamente a la conversión de tolueno.

Los dos catalizadores más activos, el preparado hidrotérmicamente y el preparado solvotérmicamente con polietilenglicol/etilenglicol, se caracterizaron después de su uso en la reacción, mostrando escasas diferencias con respecto a las muestras frescas, lo que explica la alta estabilidad catalítica.

Catalizadores soportados de óxido de hierro

Los catalizadores máxicos de óxido de hierro preparados de una manera adecuada se han mostrado altamente activos y, especialmente, muy estables, al ciclarlos o con el tiempo, en la eliminación por oxidación total de dos compuestos orgánicos volátiles representativos, el propano y el tolueno. Una estrategia sencilla y habitual para mejorar las propiedades físicas, aumentar la reactividad o disminuir la cantidad de metal a emplear es soportar los centros activos, en este caso los óxidos de hierro, sobre un material adecuado. De esta manera se pueden obtener especies de hierro dispersas sobre la superficie del soporte. Estas especies de hierro soportadas pueden tener propiedades catalíticas muy diferentes a las de los óxidos de hierro puros. En el presente trabajo, los catalizadores soportados se emplearon en la oxidación total de tolueno.

Para soportar el óxido de hierro, inicialmente se empleó el soporte standard, una sílice de 180 m²/g, y se emplearon tres contenidos diferentes de hierro (4.4, 8.5 y 15.6 % en peso de Fe). Utilizando estos catalizadores en la oxidación total de tolueno la actividad por gramo de catalizador aumentó con el contenido de hierro, desplazándose la curva conversión/temperatura de reacción a la izquierda, es decir a menores temperaturas. Por ejemplo, la temperatura de reacción para la cual se obtiene un 50% de conversión es en el caso del catalizador con un 4.4% de Fe de 250°C, 240°C para el de 8.5% y 225°C para el del 15.6%. Si tenemos en cuenta el contenido de hierro, la actividad catalítica por gramo de hierro presente en el catalizador presenta valores similares, si bien aumenta ligeramente con el contenido de hierro. Indicar que con estos catalizadores la conversión completa de tolueno se obtiene en el mejor de los casos a 275°C.

Con el objetivo de mejorar la dispersión de hierro sobre un soporte, se empleó un material más elaborado como soporte. Los minerales arcillosos presentan estructuras laminares de alta versatilidad que pueden utilizarse como absorbentes, intercambiadores de iones o catalizadores. Las características fisicoquímicas de estos minerales arcillosos pueden mejorarse mediante la inserción de polioxocaciones que conducen a arcillas intercaladas con pilares (PILC) o mediante la inserción de un catión voluminoso y la posterior formación de pilares entre capas adyacentes obteniendo, de

esa manera, una heteroestructura arcillosa porosa (PCH). Aquí se propuso el uso de una heteroestructura arcillosa porosa como soporte. La síntesis de PCH genera estructuras con porosidad ajustable, alta área superficial y buena estabilidad térmica y mecánica por lo que estas estructuras presentan una gran potencialidad para ser utilizadas como soporte. El soporte (PCH) se ha preparado a partir de bentonita, con elevada proporción de montmorillonita. El mineral base se extrajo de la “Sierra de Níjar” y fue suministrado por Minas de Gador S.A.

El soporte PCH empleado presentó una superficie específica de $644 \text{ m}^2/\text{g}$ y está formado fundamentalmente por sílice con una muy baja proporción de alúmina. Sobre este soporte se depositaron también tres contenidos diferentes de hierro (4.4, 8.5 y 15.6 % en peso de Fe). Usando estos catalizadores en la eliminación de tolueno la actividad por gramo de catalizador aumentó con el contenido de hierro. Así, el catalizador con un 15.6% de hierro obtuvo la mayor actividad catalítica y el del 4.4% la menor. Por ejemplo, la temperatura de reacción para la cual se obtiene un 50% de conversión es en el caso del catalizador con un 4.4% de Fe de 195°C , 180°C para el de 8.5% y 170°C para el del 15.6%. Si tenemos en cuenta el contenido de hierro, la actividad catalítica por gramo de hierro es similar para los tres catalizadores ($45\text{-}65 \text{ g}_{\text{tol}} \text{ kg}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 160°C). Indicar que con estos catalizadores la conversión completa de tolueno se obtiene en los catalizadores con más hierro a apenas 200°C .

Si se comparan los catalizadores con un mismo contenido de hierro y diferente soporte se puede observar una gran diferencia en el comportamiento catalítico. Los catalizadores soportados sobre la heteroestructura presentan una velocidad de reacción muy superior a la obtenida con los soportados sobre sílice. Así, con PCH los más activos alcanzan un 50% de conversión de tolueno a una temperatura de reacción de 175°C mientras que los homólogos con sílice apenas un 1%.

Para explicar los resultados se caracterizaron los catalizadores. De acuerdo con los resultados de DR-UV-Vis., XRD y XPS el nivel de dispersión del hierro sobre el PCH es muy superior al de la sílice (Figura 6.6). Sobre el soporte PCH especies FeOx aisladas y poco aglomeradas y, en menor medida, pequeños clusters de Fe_2O_3 son las especies

predominantes. Sin embargo, sobre sílice predominan los pequeños clusters y las nanopartículas de óxido de hierro con baja interacción con el soporte.

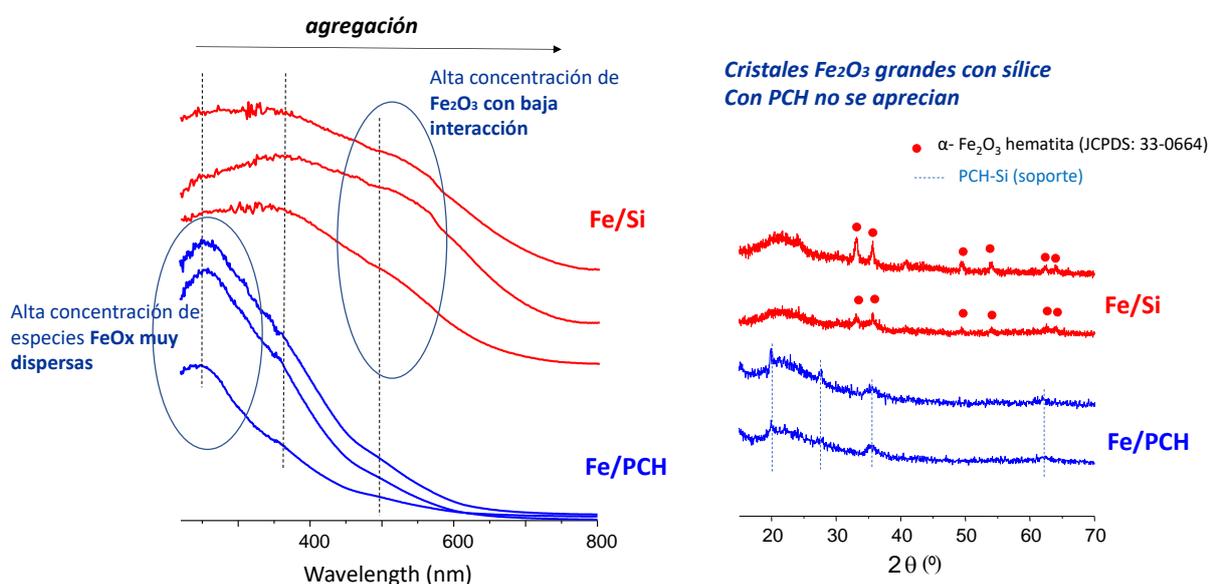


Figura 6.6. Dispersión del óxido de hierro sobre el PCH y sílice convencional (DR-UV-Vis. y DRX).

Por tanto, puede concluirse que la actividad catalítica varía con el nivel de dispersión de las especies de hierro, de manera que, a mayor dispersión mayor actividad. Estos valores aunque concuerdan con algunos previos de la literatura científica sobre catalizadores basados en óxidos de hierro, contrastan con los resultados obtenidos con otros óxidos metálicos, como los óxidos de cobalto o manganeso o incluso con platino, paladio o iridio, en los que los catalizadores más activos son aquellos que presentan una baja interacción soporte-metal.

La Figura 6.6 muestra resultados de caracterización, las fases de óxido de hierro que presentan, así como su relación con la dispersión de las especies de óxido de hierro.

La estabilidad de estos catalizadores también se estudió en profundidad así como las características del catalizador tras su uso. Por ejemplo, con el catalizador con un 8.5%Fe soportado sobre la heteroestructura PCH a una temperatura de reacción de 180°C se ha observado una conversión de tolueno de 60-65% que no ha sufrido apenas variaciones durante 12 h. Esta estabilidad está relacionada con las escasas modificaciones de los catalizadores durante la reacción; si el catalizador usado se compara con el catalizador fresco, no se pueden observar diferencias apreciables como

lo demuestra la caracterización por difracción de rayos X, DR-UV-Vis y XPS. Adicionalmente, se realizó una prueba de estabilidad adicional en la oxidación de tolueno usando también el catalizador con un 8.5% Fe sobre la PCH. Así, se llevaron a cabo 12 ciclos usando la rampa de temperatura estándar. Una vez que se logró la conversión del 100% a 225°C, se apagó el horno y se mantuvo la alimentación. El reactor se enfrió hasta 50°C y luego se emprendió un ciclo posterior. La estabilidad observada fue excelente sin desviaciones importantes en comparación con el primer ciclo.

Uso de lodos férricos como catalizadores o soportes

Dadas las buenas propiedades del óxido de hierro como catalizador en reacciones de oxidación total de compuestos volátiles, se pensó que materiales residuales que contuvieran óxido de hierro podrían suponer una eficiente y barata alternativa catalítica. En particular, se probó como catalizador un lodo férrico extraído en el proceso de potabilización de aguas.

El origen de este lodo es el siguiente. Las disoluciones de cloruro férrico se utilizan como coagulantes o floculantes en operaciones de tratamiento de agua para el consumo humano. Este tratamiento produce grandes cantidades de sólidos tipo arcilla formados principalmente por montmorillonita con óxidos de hierro y de otros metales.

Durante la depuración de agua para consumo humano se generan una serie de residuos. Una de las etapas más importantes de este proceso implica la eliminación de partículas suspendidas y coloidales. Por tanto, es necesario tratar el agua con coagulantes, que desestabilizan los coloides y forman agregados que son fácilmente sedimentables. Ese tratamiento da como resultado agua clara con bajos niveles de turbidez. Concretamente, en la estación potabilizadora situada en la provincia de Málaga con la que se ha trabajado, se utiliza una disolución comercial de FeCl_3 al 40% como agente coagulante. El efluente se pretrata con KMnO_4 y NaClO , y luego se agrega la disolución comercial de FeCl_3 . Después del proceso de coagulación, decantación y secado se obtiene una gran cantidad de residuo seco (lodos férricos).

De acuerdo con la difracción de rayos X, este lodo presenta como fases principales la calcita, la nontrorita, el cuarzo y la hematita (Fe_2O_3). Además, debido a su origen, este lodo presenta unas características muy heterogéneas. En un análisis detallado por microscopía electrónica se pudieron detectar 3 morfologías diferenciadas con composiciones diferentes. En todas ellas se pudo observar la presencia de elevadas concentraciones de Si, Al y Fe. En una de ellas se observó una proporción de Fe muy alta (40% en átomos sin considerar oxígeno ni carbono) así como un 6.9% de Mn. La presencia de manganeso también puede resultar importante desde un punto de vista catalítico dada la alta reactividad que presentan los óxidos de manganeso.

Inicialmente, se probaron estos lodos, previamente activados térmicamente a 350 o 550°C, en la eliminación de propano y tolueno por oxidación total. Empleando condiciones estándar de reacción este material no presentó unas propiedades catalíticas óptimas. Sin embargo, empleando velocidades espaciales bajas se pudo activar los hidrocarburos a temperaturas mucho más bajas. Así, utilizando un tiempo de contacto 40 veces el estándar, se obtuvo similares conversiones que la obtenida por un catalizador de platino soportado sobre alúmina (usando el tiempo de contacto estándar). Como el lodo se produce continuamente y por tanto es muy económico, si se solventan los problemas asociados con un excesivo uso de catalizador, podría ser interesante como posible sustituto de un catalizador estándar de metal noble. Sin embargo, un factor de 40 parece muy elevado. En este sentido, se planteó la posibilidad de utilizar el lodo no como catalizador sino como soporte. Así, se depositó platino sobre el lodo y se probó en catálisis en la eliminación de hidrocarburos. Los resultados fueron excelentes puesto que este catalizador Pt/Lodo resultó ser más activo que el catalizador de referencia Pt/alumina (sintetizados en ambos casos de la misma manera y con el mismo contenido de metal noble) en la oxidación total de tolueno. De hecho, la curva conversión/temperatura de reacción se desplazó aproximadamente 20°C hacia la izquierda con el catalizador de Pt/Lodo respecto del catalizador Pt/alumina (Figura 6.7).

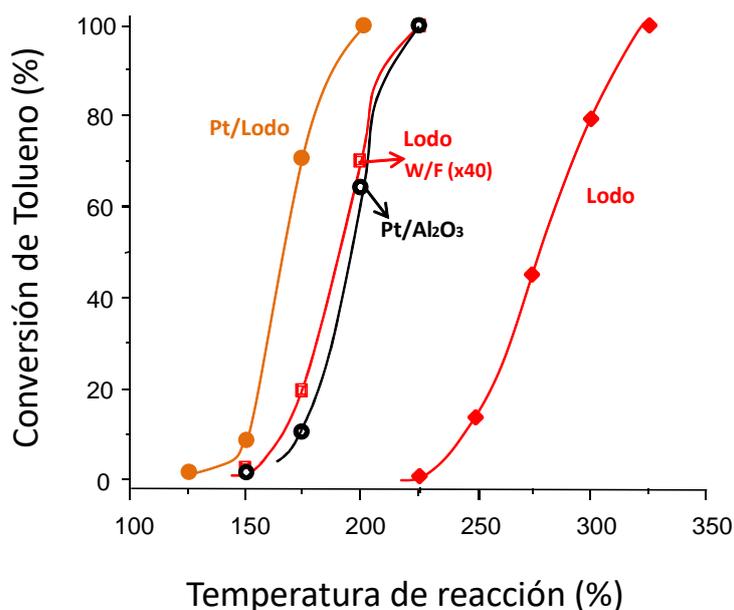


Figura 6.7. Conversión de tolueno frente a la temperatura de reacción en la oxidación total, para los catalizadores empleados (Lodo, Pt/Lodo y Pt/alumina). Condiciones de reacción en el capítulo correspondiente.

La explicación de esta mejora no es directa. La mayor actividad del Pt/Lodo comparado con Pt/alúmina puede deberse a la presencia de diferentes metales en el lodo. Así, la promoción de catalizadores de Pt/soporte mediante la adición de varios óxidos metálicos se ha descrito en la literatura científica [7]. Un contacto íntimo entre partículas de platino y las especies de metales suelen modificar las propiedades redox del catalizador, el estado de oxidación del platino y el tamaño de cristal del platino [8]. En el presente trabajo se ha observado el mismo estado de oxidación de platino sobre lodo o sobre alúmina. Sin embargo, a pesar de que ambos catalizadores presentan el mismo contenido de platino se ha comprobado que en la superficie del catalizador la concentración de Pt es superior sobre alúmina que sobre lodo. Así, el platino estaría más disperso sobre la alúmina que sobre el lodo, lo cual puede afectar la reactividad de los centros catalíticos, de manera que la fuerza de los enlaces Pt-O sería mayor cuando el soporte es la alumina [9]. El mejor comportamiento catalítico de Pt/Lodo comparado con el de Pt/alúmina también podría estar relacionado con la mesoporosidad del lodo dado que el platino se encuentra principalmente en los mesoporos, tal vez permitiendo una mejor difusión de reactivos y productos. Además, los lodos presentan óxidos

metálicos que son bastante reactivos, como el óxido de hierro y los óxidos de manganeso, a diferencia de la alúmina que es poco activa.

Curiosamente, los lodos recogidos en diferentes tiempos de la depuradora, con un intervalo de 13 meses (lodo inicial, a los 4 meses y los 13 meses) presentan un comportamiento catalítico uniforme.

Además, tanto el lodo férrico como el Pt depositado sobre el lodo presentan una alta estabilidad catalítica alta, manteniendo el mismo rendimiento catalítico durante al menos 30 h. Esta elevada estabilidad catalítica se puede explicar en base a las escasas modificaciones observadas de área específica, fases cristalinas y composición superficial tras ser usados en reacción.

La presencia de agua y de CO₂ en la alimentación supuso un comportamiento distinto dependiendo del hidrocarburo alimentado. Así, se observó una caída de la actividad catalítica en la transformación de tolueno. Contrariamente, se obtuvo una mejora de la conversión si lo que se alimentaba era propano. La adsorción competitiva o la modificación de los centros activos al variar la alimentación podría explicar este comportamiento que, por otra parte, es bastante habitual en catálisis. Es también muy interesante indicar que se observó una mejora en la conversión de tolueno cuando se alimentaban simultáneamente tolueno y propano.

6.2. Discusión.Oxidación selectiva: Deshidrogenación oxidativa de etano a eteno.

Como se ha mencionado a lo largo del presente trabajo, las olefinas ligeras, y particularmente el etileno, son las materias primas más importantes en la industria petroquímica aunque se obtienen mediante el problemático proceso denominado pirólisis con vapor (steam cracking). Este proceso requiere unas temperaturas de operación altas y un gran aporte energético [10, 11].

La deshidrogenación oxidativa de etano a etileno es una alternativa que eliminaría muchos de los problemas de la pirólisis con vapor. Esta reacción se ha estudiado en la bibliografía empleando catalizadores de distinta naturaleza, siendo los más interesantes aquellos que pueden trabajar a temperaturas de reacción relativamente bajas. Entre este grupo de catalizadores destacan los basados en óxido de níquel. Aunque el óxido de níquel puro presenta baja formación de etileno y alta de óxidos de carbono, si se promueve con otros elementos (como el Nb o el Sn) se pueden alcanzar elevadas selectividades a etileno [12, 13, 14]. Aunque menos estudiados que los catalizadores de NiO promovidos, los catalizadores de óxido de níquel soportados sobre materiales adecuados suponen otra alternativa simple muy interesante. De esta manera se logra, aparte de mejorar las características físicas del catalizador (propiedades térmicas y mecánicas) dispersar el óxido de níquel sobre un soporte y cambiar las propiedades físico-químicas del níquel, lo que produce un importante incremento en la formación de la olefina [15].

Catalizadores de NiO soportados sobre materiales con diferentes características

Inicialmente se realizó un estudio de una serie de catalizadores de óxido de níquel soportados sobre óxidos metálicos standard. Los soportes empleados en el estudio fueron: i) MgO (soporte con propiedades básicas), ii) SiO₂ (soporte standard), iii) TiO₂ (anatasa pura), iv) TiO₂ (una mezcla de rutilo y anatasa de área relativamente alta), v) un soporte arcilloso con titanio que ya se había descrito como altamente selectivo (heteroestructura de arcilla con pilares de sílice y óxido de titanio).

En cuanto a actividad catalítica el catalizador que presentó el menor valor por centro activo (normalizada por contenido de níquel) es el soportado sobre MgO. Así, las velocidades de reacción observadas son, al menos, un orden de magnitud inferior (120 vs $1150-10941 \text{ gC}_2\text{H}_6 \text{ kgNiO}^{-1} \text{ h}^{-1}$) al de los otros catalizadores. El catalizador sin soportar y los soportados sobre sílice y los dos TiO_2 presentan velocidades de reacción similares por gramo de catalizador. Sin embargo, como el catalizador sin soportar tiene un 100% de óxido de níquel, su actividad por centro activo de níquel es considerablemente inferior. Finalmente, el catalizador con la mayor reactividad fue el soportado sobre la arcilla pilareada PCH-Ti. De estos resultados se puede concluir que, en general, soportar el óxido de níquel supone una mejora en cuanto a la capacidad de activar la molécula de etano, excepto en el caso de MgO. La mayor actividad de los catalizadores soportados respecto del catalizador de NiO másico puede deberse a la reducción en el tamaño de cristal de NiO observado. De hecho, se puede observar una razonable correlación entre ellos (Figura 6.8).

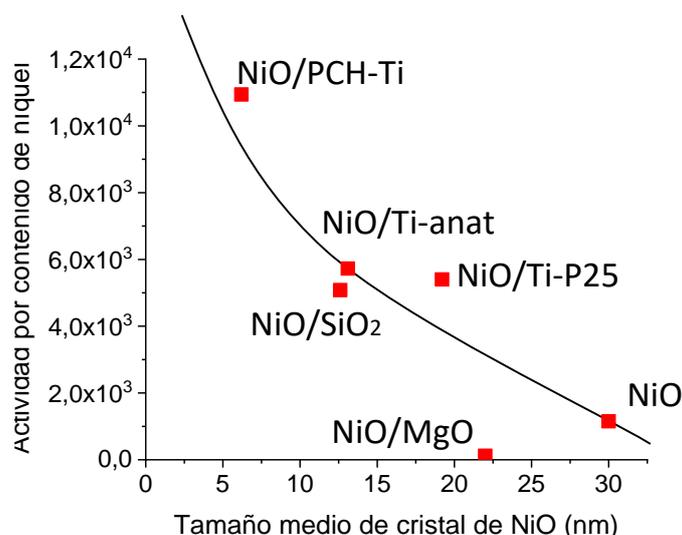


Figura 6.8. Relación entre el tamaño de cristal de NiO y la actividad catalítica normalizada por el contenido de NiO. Notas: Actividad catalítica a 450 °C y conversiones inferiores al 5% en $\text{gC}_2\text{H}_6 \text{ kgNiO}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Tamaño medio de cristal estimado por DRX mediante la ecuación de Scherrer.

La arcilla pilareada con Ti presenta la mayor área superficial de entre los soportes empleados, lo que provoca una mayor dispersión del óxido de níquel sobre la superficie del soporte y un menor tamaño de cristal. Más centros activos, a igualdad de todo lo demás, dará lugar a una mayor actividad catalítica.

Sin embargo, el catalizador soportado en MgO parece presentar una actividad catalítica especialmente baja que no se correspondería con su tamaño de cristal. Una mayor adsorción de etano en la superficie básica del MgO puede ser la responsable de la ralentización de la reacción. Otros factores como la concentración de oxígenos electrofílicos, la interacción níquel-soporte o la actividad del propio soporte también deben desempeñar un papel muy importante en la activación de la molécula de etano por lo que la correlación actividad/tamaño de cristal no es tan evidente.

Haciendo una estimación aproximada del número de centros activos de NiO (considerando el soporte inerte, las partículas de NiO esféricas y homogéneas y toda la superficie externa disponible) se puede obtener la reactividad de cada centro activo. El catalizador más activo por centro correspondería al NiO/Ti-P25, seguida por los otros catalizadores con titanio NiO/PCH-Ti y NiO/Ti-anat. A continuación se encontraría el soportado en sílice (NiO/SiO₂) y el másico. El catalizador soportado en MgO presentaría, con diferencia, la menor reactividad por centro activo.

En cuanto a la selectividad a etileno, los resultados son muy diferentes dependiendo del catalizador empleado, variando del 20% en el caso del catalizador soportado en MgO hasta el 90% en el caso del catalizador con TiO₂ P25 (rutilo+anatasa).

Es interesante indicar que soportar el NiO no siempre da lugar a incrementos en la formación de etileno. De hecho, el catalizador másico de NiO es algo más selectivo que los soportados sobre MgO o SiO₂. Sin embargo, la adición de un soporte que contiene Ti ha supuesto un incremento muy importante. Esta variación observada de la selectividad no está relacionada con el tamaño de cristal de NiO. Así, la Figura 6. 9 relaciona el tamaño de cristal medio del NiO con la selectividad a etileno y puede observarse que la tendencia no es clara.

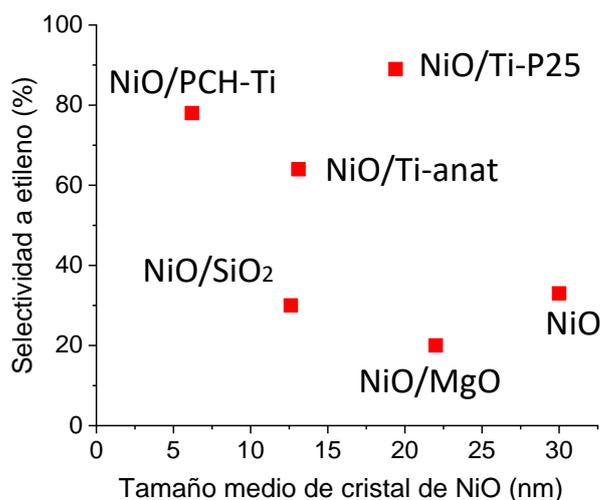


Figura 6. 9. Relación entre el tamaño de cristal de NiO y la selectividad a etileno. Notas: Selectividad a etileno para una conversión del 10% y 450°C. Tamaño medio de cristal estimado por DRX mediante la ecuación de Scherrer. Otras condiciones de reacción en el texto.

Un menor tamaño de cristal podría suponer una mayor interacción níquel-soporte, si las características del soporte fueran homogéneas. Sin embargo, comparar diferentes soportes es altamente complejo pues las interacciones Ni-Si, Ni-Mg o Ni-Ti presentan características muy distintas. El óxido de silicio se caracteriza por presentar una baja SMSI (strong metal-support interaction) lo que da lugar, aún presentando superficies específicas altas, a una baja interacción de la sílice con el metal depositado. En este caso, soportar sobre sílice la única mejora desde un punto de vista catalítico que ha producido ha sido aumentar la actividad por centro de níquel, probablemente relacionado con la disminución del tamaño de partícula y el aumento en el número de centros disponibles. Sin embargo, la selectividad a etileno apenas ha variado (incluso ha caído ligeramente) respecto del catalizador másico debido, probablemente, a esa baja interacción.

La reducibilidad de los catalizadores puede ser una característica muy importante determinante tanto de la actividad catalítica como de la selectividad a la olefina. La deshidrogenación oxidativa de etano sobre catalizadores de óxido de níquel siguen un mecanismo redox donde la etapa limitante es la reducción del hidrocarburo alimentado, por lo que una mayor reducibilidad estaría fuertemente relacionada con una mayor reactividad. De acuerdo con los perfiles de reducción observados en los

ensayos de TPR no se aprecian grandes diferencias, excepto en el caso de NiO/PCH-Ti que presenta una menor reducibilidad, en consonancia con el menor tamaño de cristal. Por tanto, no se aprecia una clara correlación entre la actividad y la reducibilidad. Los perfiles de reducción no presentan en todos los casos rasgos comunes por lo que una comparación directa no es posible. En un estudio de la reducibilidad por XANES (Figura 6.10) se pudo observar que los catalizadores NiO sin soportar y NiO/SiO₂, que son los menos selectivos a etileno, presentan la cinética de reducción más rápida entre los catalizadores estudiados. Sin embargo, entre los catalizadores con Ti no se ve tampoco la relación inversa selectividad/reducibilidad. Con muchos matices se podría afirmar que cinéticas de reducción lentas favorecen selectividades a etileno altas. Probablemente, esta lenta reducción del óxido de níquel en los catalizadores más selectivos asegura un suministro de oxígeno más controlado, evitando así la oxidación total de etano a CO₂.

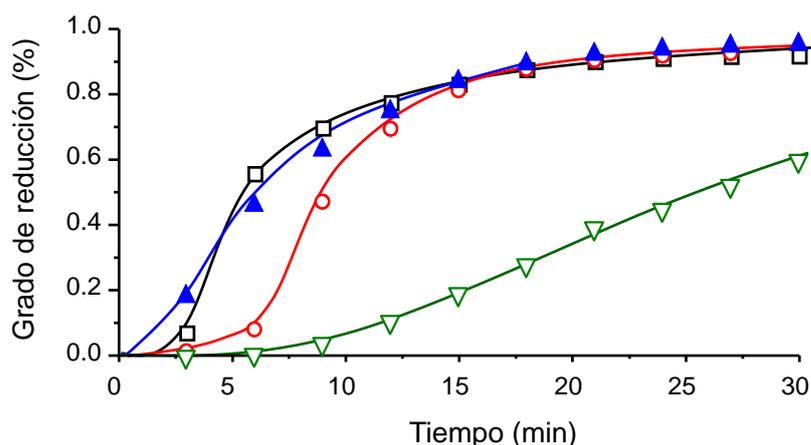


Figura 6.10. Curvas cinéticas de reducción en H₂ calculadas por ajustes lineales de los espectros XANES (en la región de Ni K-edge). Condiciones de reducción: T=450 °C; H₂/He, 25/25 (mL min⁻¹). Símbolos: NiO (▲), NiO/SiO₂ (■), NiO/PCH-Ti (▼), NiO/Ti-P25 (●). Un grado de reducción 0 implica un estado de oxidación de níquel de 2 (Ni²⁺) y un grado de reducción 1 implica un estado de oxidación 0 (Ni⁰).

Un estudio detallado por espectroscopía EXAFS nos permitió determinar el número de coordinación del níquel en la primera y en la segunda esfera de coordinación (Figura 6. 11). Especialmente, se puede ver una clara tendencia entre la selectividad a etileno y el número de coordinación en la segunda esfera (Ni-Ni), de manera que, la formación de la olefina aumenta a medida que disminuye el número de coordinación Ni-Ni. Los menores números de coordinación se observaron en los catalizadores con

soportes que contienen Ti, lo que sugiere una interacción alta entre NiO y TiO₂. Este número de coordinación está relacionado con la concentración de vacantes de Ni y/o O. Así, de acuerdo con la bibliografía, la adición de promotores o soportes al NiO hace disminuir la concentración de oxígeno sobreestequiométrico. Esta disminución en la concentración de oxígeno está en consonancia con la disminución en el número de coordinación observado y, por tanto, con el aumento en la cantidad de vacantes de oxígeno (respecto del NiO másico standard).

El oxígeno no estequiométrico se ha descrito como altamente reactivo en la activación no-selectiva de etano, por lo que su eliminación provocaría una mayor selectividad a la olefina. Efectivamente, en los catalizadores cuyo soporte contiene titanio, al disminuir el número de coordinación y disminuir la concentración de oxígeno, la selectividad a etileno aumenta de una manera importante. La Figura 6. 11 también refleja la escasa interacción entre el NiO y la sílice en el catalizador NiO/SiO₂, ya que los números de coordinación apenas varían respecto del catalizador sin soportar. Por tanto, la baja interacción níquel-silice es probablemente el factor determinante en la baja selectividad a etileno observada con el catalizador NiO/SiO₂.

La naturaleza de las especies de Ni superficiales de estos catalizadores también se ha estudiado mediante XPS, extrayéndose conclusiones análogas a las obtenidas por EXAFS. Ambas técnicas sugieren el papel importante de los defectos, probablemente relacionados con la eliminación de oxígeno en exceso (oxígeno de carácter electrofílico), en el comportamiento catalítico de los catalizadores.

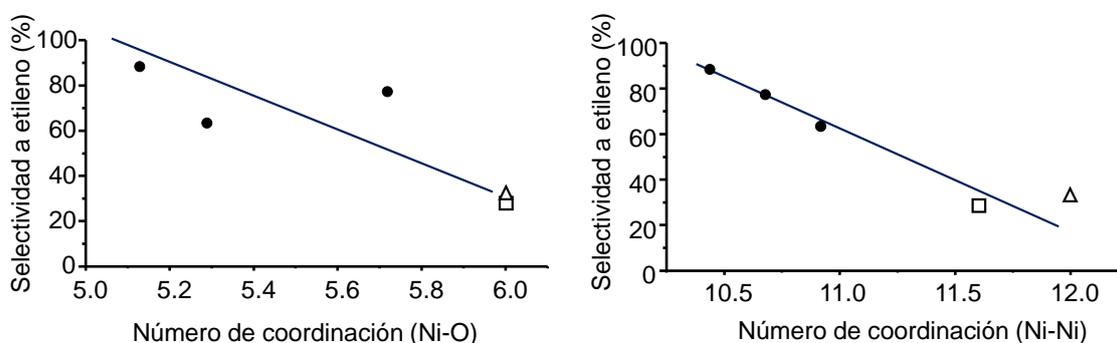


Figura 6. 11. Variación de la selectividad a etileno con el número de coordinación Ni-O o Ni-Ni determinados por espectroscopía EXAFS. Nota: Selectividad a etileno a 450°C y una conversión de etano del 10%. Símbolos: Catalizadores con Ti (●), NiO sin soportar (△), NiO/SiO₂ (□).

Catalizadores de óxidos de níquel soportados sobre diferentes óxidos de titanio

Como se ha visto anteriormente, los catalizadores de óxido de níquel más eficientes en la formación de etileno son los soportados en materiales con titanio. Por ello, se decidió estudiar el comportamiento catalítico en la deshidrogenación oxidativa de etano de catalizadores de óxido de níquel soportados en óxidos de titanio de distinta naturaleza. Los tres soportes empleados presentan como fase de TiO_2 mayoritariamente la anatasa:

- TiO_2 anatasa de baja área suministrada por Sigma Aldrich ($11 \text{ m}^2/\text{g}$)
- TiO_2 mayoritariamente anatasa de área intermedia, Degussa (P25, $55 \text{ m}^2/\text{g}$)
- TiO_2 anatasa nanocrystalina de alta área, suministrado por Chempur ($150 \text{ m}^2/\text{g}$)

Con los soportes de área intermedia y alta se han alcanzado elevados valores de selectividad a etileno (90% para conversiones de aprox el 10-15%). Sin embargo la selectividad a etileno depende fuertemente del contenido de níquel en el catalizador. Así, el contenido de NiO óptimo con el óxido de titanio de área intermedia se encuentra en torno al 20% mientras que en el caso del soporte de área elevada se encuentra en el 50% (Figura 6. 12).

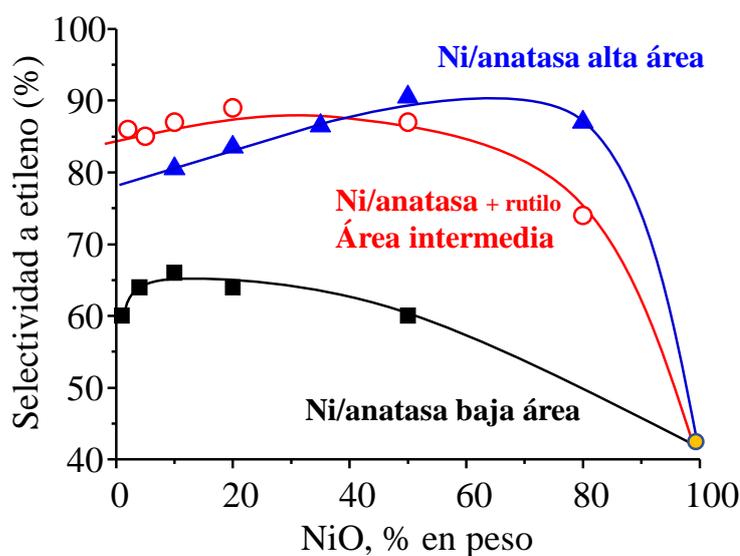


Figura 6. 12. Selectividad a etileno frente al contenido de níquel en los catalizadores soportados en TiO_2 .

Contenidos inferiores al máximo dan lugar a selectividades a etileno ligeramente inferiores pero todavía altas (>80%). Esta menor selectividad está relacionado quizás con especies de Ni altamente dispersas sobre el soporte y fundamentalmente a centros activos y no selectivos del propio soporte. De hecho, aunque con escasa reactividad relativa respecto de los centros de níquel, el soporte óxido de titanio presenta una cierta actividad en la activación de etano dando lugar a la formación mayoritaria de óxidos de carbono.

Contenidos de óxido de níquel superiores al óptimo produce una caída bastante acusada de la selectividad a etileno. En este caso, la menor selectividad se relaciona con la presencia de partículas de óxido de níquel con baja o nula interacción con el soporte. Como el óxido de níquel sin modificar es muy tendente a la formación de óxidos de carbono, la selectividad a etileno baja cuando hay un excesivo contenido de níquel (Figura 6.13).

Contenido de NiO

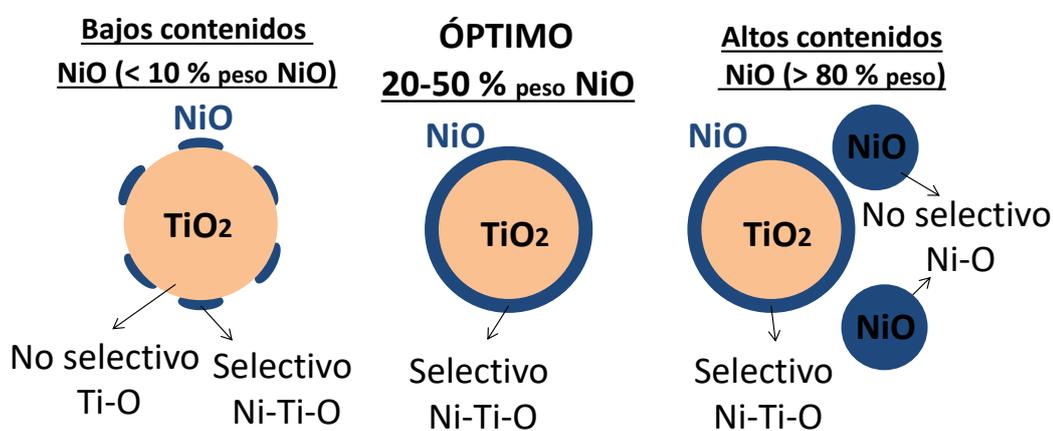


Figura 6.13. Influencia del contenido de níquel en catalizadores de NiO soportados en TiO₂ sobre la selectividad a etileno.

Por tanto, es evidente que la interacción Ni-Ti es muy positiva para alcanzar altos rendimientos a etileno, evitando la formación de óxidos de carbono. Sin embargo, en este punto quedan dos aspectos importantes para dilucidar:

- ¿por qué el óptimo en el contenido de níquel es diferente dependiendo del soporte?

- ¿por qué los catalizadores soportados en el óxido de titanio de baja área presentan menores selectividades a etileno?

En cuanto al óptimo en el contenido de níquel, que soportes de alta área requieran mayores contenidos de metal en su superficie que soportes de área menor puede resultar razonable si se piensa en términos de dispersión y de monocapa. Así, un soporte de mayor área dispersará mejor un óxido metálico y requerirá mayor concentración de dicho óxido que un soporte de área menor. La Figura 6.14 representa la selectividad a etileno para los distintos soportes en función de la masa de NiO por m² de área de soporte. Es decir, se ha representado la selectividad en función de recubrimiento de la superficie (proporcional al número de monocapas teóricas de NiO). Puede observarse como independientemente del soporte el máximo de selectividad se encuentra en rangos similares (en torno a 0.01 gNiO/m², es decir 5-10 monocapas teóricas). Idealmente, especies aisladas de Ni sobre el soporte requieren 0.12 g para un soporte de 100 m² para alcanzar la monocapa. Si lo que se desea es obtener la máxima interacción Ni-Ti sin formar cristales de NiO, a priori el mejor comportamiento se correspondería con un contenido de níquel correspondiente a la monocapa. Sin embargo, en estos catalizadores se forman nanocristales de NiO (los cuales están modificados por su contacto con el TiO₂) y no esas especies aisladas de níquel. Además, el método de preparación empleado es el de impregnación simple que conlleva una heterogeneidad muy elevada. Por estos dos factores, el máximo de selectividad se encuentra para valores superiores al de la monocapa, en concreto para 5-10 monocapas teóricas.

De acuerdo con lo dicho anteriormente, la microscopía electrónica nos muestra como los catalizadores óptimos presentan bajas concentraciones tanto de TiO₂ libre como de NiO sin interactuar con el soporte. De todos modos, de acuerdo con los resultados de TEM (y dependiendo tanto de la carga de óxido de níquel como del soporte de TiO₂ empleado), la distribución de óxido de níquel y óxido de titanio no es la de un catalizador típico de NiO con soporte de TiO₂ (es decir, soporte de TiO₂ y, sobre

él, un variable número de capas de óxido de níquel). De hecho, podemos ver una mezcla heterogénea de: i) aglomeraciones de tipo “core/Shell” con partículas de TiO₂ en el interior y partículas de NiO en el exterior; ii) partículas de NiO libres; iii) partículas de TiO₂ libres; y iv) algunas aglomeraciones de partículas con especies de Ni dispersas sobre el óxido de titanio.

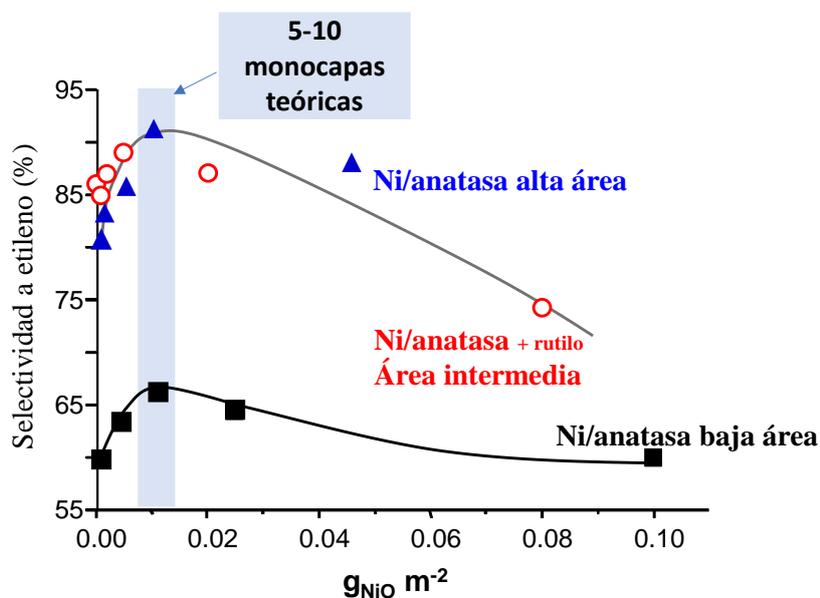


Figura 6.14. Selectividad a etileno para los distintos soportes en función de la masa de NiO por m² de área de soporte

Es interesante destacar que en el caso de la anatasa de baja área el máximo se encuentra para un valor de NiO muy bajo (aprox. 4% de NiO) que también concuerda con las 5-10 monocapas teóricas de óxido de níquel (considerando especies altamente dispersas). Aunque no se ha podido encontrar una causa evidente, la baja selectividad a etileno observada en los catalizadores soportados sobre la anatasa de baja área puede estar relacionada con una baja interacción entre las partículas de NiO y las de TiO₂, tal como puede observarse por microscopía, y que puede dar lugar a la masiva presencia simultánea de cristales de NiO y de TiO₂ libres con apenas interacción entre ellos.

Indicar que con uno de los catalizadores más eficientes (20% de NiO sobre el óxido de titanio de área media) se ha alcanzado, sin llevar a cabo una optimización rigurosa, un rendimiento a etileno del 42% a una temperatura de 450°C, que no está lejos del 50-60% a temperaturas por encima de 700°C que se consigue en el proceso industrial de pirólisis con vapor cuando se emplea etano como reactivo.

Catalizadores de óxido de níquel soportados vs catalizadores de óxido de níquel promovidos (Nb y Ti).

Hasta este punto se ha comprobado que tanto soportar como promover el óxido de níquel son dos buenas estrategias para mejorar la formación de la olefina en la deshidrogenación oxidativa de etano. Sin embargo, un estudio comparativo de ambas estrategias con un mismo elemento constituyente como promotor o soporte no se había realizado en la bibliografía. Por ello, se decidió estudiar el comportamiento catalítico de catalizadores de óxido de níquel interaccionando con Nb o con Ti. El Nb se ha seleccionado ya que es el promotor estándar más empleado en la literatura, mientras que el Ti se ha seleccionado puesto que en este trabajo se ha demostrado que el NiO soportado sobre TiO_2 es un catalizador altamente eficiente en esta reacción. Así, se han comparado catalizadores soportados/diluídos (NiO/TiO_2 y $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparados por impregnación húmeda del soporte) con catalizadores promovidos (Ni-Ti-O y Ni-Nb-O preparado por evaporación de disoluciones).

En la Figura 6. 15 se puede observar en el caso de los catalizadores con titanio que independientemente del método de preparación se pueden obtener altas selectividades a etileno (ca. 90%).

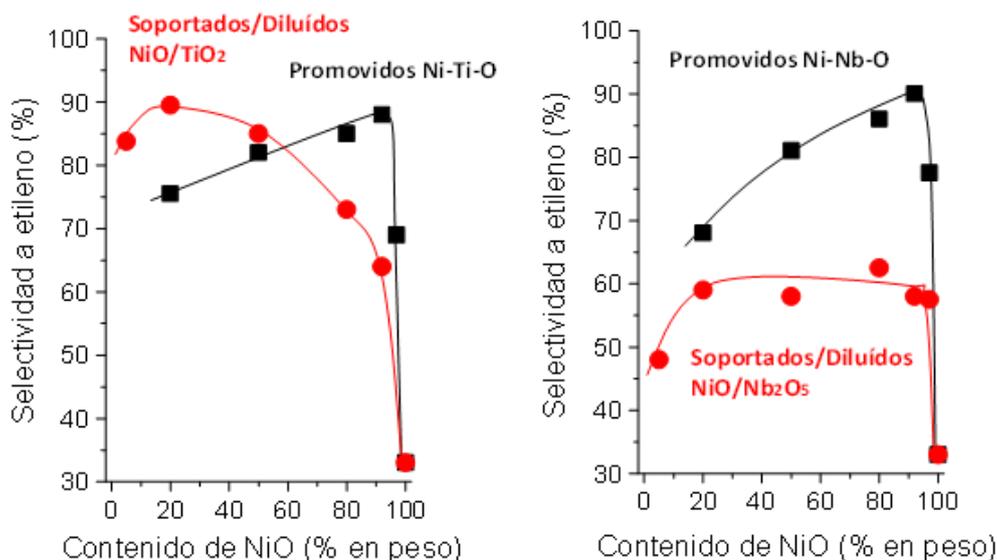


Figura 6. 15. Comparativa de selectividad a etileno frente al contenido de NiO entre catalizadores soportados/diluídos frente a promovidos para los diferentes soportes de Ti y Nb. 450°C y 10% de conversión.

Sin embargo, el contenido idóneo de NiO es muy diferente dependiendo del tipo de catalizador. Así, en los catalizadores soportados el óptimo se encontró para un 20% de NiO mientras que en el promovido se obtuvo para un 92% de NiO. Claramente, dependiendo del método la interacción Ni-Ti es diferente. En los catalizadores soportados una parte importante del soporte no puede interactuar con el óxido de níquel, puesto que hay centros no accesibles de TiO₂. Así, en el caso del catalizador óptimo soportado (20 % en peso de NiO) el óxido de titanio está recubierto por partículas de NiO, sin apenas cristales de NiO libres o áreas de TiO₂ no recubierto. Sin embargo, para ese contenido de NiO (20% en peso) en los catalizadores promovidos se observa (mapping por microscopía) que hay dos zonas diferenciadas: i) Ni y Ti distribuidos homogéneamente y ii) partículas libres de TiO₂. Esos centros de TiO₂ libres provocan una disminución de la selectividad a la olefina. Por otra parte, en el catalizador promovido óptimo (con un 92% en peso de NiO) el Ni y el Ti se encuentran homogéneamente distribuidos a pesar de la gran cantidad de NiO en exceso. En este caso el Ti entra a formar parte de la red del óxido de níquel y esto afecta positivamente al comportamiento catalítico. Sin embargo, para contenidos mayores de titanio (menores contenidos de NiO) una parte del titanio deja de incorporarse a la red del NiO (hay un límite en la incorporación de titanio) y se forman cristales de TiO₂. Por tanto, se puede obtener un óptimo catalítico tanto mediante una sustitución isomórfica del promotor en la red del NiO en los catalizadores promovidos como mediante un contacto íntimo entre NiO y TiO₂ en los catalizadores soportados (Figura 6.16). Dos mecanismos de interacción diferentes NiO-promotor vs NiO/soporte producen resultados catalíticos similares.

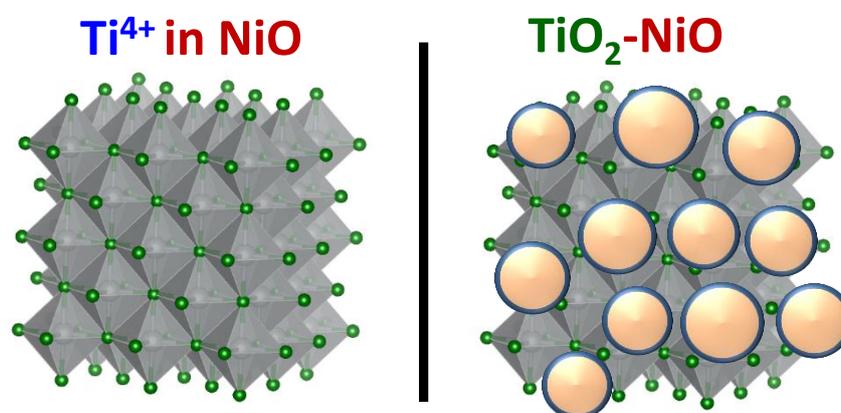


Figura 6.16. Mecanismos de interacción diferentes NiO-promotor vs NiO/soporte

En el caso de los catalizadores de Nb, no se observa la misma tendencia (Figura 6. 15). Así, los catalizadores Ni-Nb-O promovidos sí presentan un comportamiento similar al de los Ni-Ti-O promovidos, ya que el óptimo catalítico se da para el mismo contenido de promotor (92% de NiO) y el nivel de selectividad que se alcanza es también el mismo (aprox 90%). Sin embargo, en los catalizadores soportados/diluídos la selectividad máxima alcanzada apenas alcanza el 60% para el óptimo. Aparentemente, el NiO no interacciona fuertemente con el Nb₂O₅, lo cual evita un incremento notable de la formación de olefina.

Así, en los catalizadores promovidos se produce una sustitución isomórfica del promotor (Nb o Ti) por Ni en la estructura del óxido de níquel. En ambos casos se ha observado un comportamiento muy similar. Así, esta sustitución produce una disminución en el estado de oxidación promedio de las especies de níquel y la eliminación de oxígenos electrófilicos. Un exceso de estas especies de oxígeno se ha relacionado con la combustión de etano. De este modo, la selectividad a etileno obtenida con los catalizadores óptimos promovidos aumenta fuertemente respecto del NiO puro.

A diferencia de los catalizadores promovidos con Ti o Nb, los materiales de NiO soportados con TiO₂ o Nb₂O₅ muestran diferencias muy importantes tanto a nivel catalítico como en lo relativo a las interacciones fase activa-soporte. En los catalizadores de NiO/TiO₂ se obtiene una elevada selectividad a etileno optimizando el contenido del níquel, el cual es muy inferior al obtenido con catalizadores promovidos. En este caso, el TiO₂ no parece modificar sustancialmente la naturaleza química de la red del óxido de níquel, pero sí es capaz de eliminar los centros superficiales de oxígeno electrofílico (centros no selectivos), con lo que la selectividad a etileno mejora sustancialmente respecto del NiO puro. Sin embargo, los catalizadores soportados con Nb presentan una selectividad a etileno relativamente baja independientemente de la cantidad de NiO cargada. Su comportamiento catalítico se puede explicar en base a la baja interacción níquel-soporte conseguida. Así, por XPS se ha observado que el Nb₂O₅ es incapaz de eliminar los oxígenos electrofílicos, por lo que la selectividad a etileno aumenta sólo moderadamente respecto del NiO puro. Además, la presencia de Nb₂O₅ no parece

modificar la naturaleza de las especies superficiales de Ni, por lo que la interacción Ni-Nb es baja en este caso.

Breve comentario final

En este trabajo se han empleado por un lado catalizadores basados en óxidos de hierro para la eliminación de compuestos indeseables por oxidación total y, por otro lado, catalizadores basados en óxidos de níquel para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

En el caso de la eliminación de compuestos orgánicos volátiles por oxidación total el objetivo es diseñar un catalizador que, aparte de ser altamente estable y selectivo a CO₂, sea lo más reactivo posible. Es decir, que sea capaz de activar y eliminar por completo el compuesto indeseable a las menores temperaturas de reacción posible. En esta reacción, por tanto, los conceptos clave son la velocidad de reacción y la actividad catalítica. Entonces, ¿cómo debe ser la formulación de un catalizador ideal para este tipo de reacciones?

Se ha descrito en la bibliografía que entre los óxidos metálicos puros existe una correlación entre la actividad catalítica y la entalpía de formación del óxido metálico. Moro-oka y colaboradores [16, 17] demostraron para varios reactivos (propileno, isobutileno, acetileno, etileno y propano) que cuanto menor es el calor de formación del óxido del catalizador (dividido por el número de átomos de oxígeno en el óxido), mayor es la actividad en reacciones de oxidación total. Así, los óxidos metálicos de platino y de paladio resultaron ser los más activos, que se corresponden con los elementos que presentan los óxidos más inestables [18].

Los óxidos metálicos pueden ordenarse en función de la estabilidad que presentan sus óxidos [1]. Así, los metales que no forman óxidos estables permanecen como metales reducidos durante las reacciones de oxidación, si estas reacciones no tienen lugar a elevadas temperaturas. Este grupo de óxidos inestables está compuesto por los óxidos de metales nobles, como el paladio, platino, oro y rodio, que, en general, son los más reactivos para las reacciones de oxidación total. Entre los óxidos con una

estabilidad intermedia se pueden destacar los óxidos de hierro, cobalto y níquel. Estos óxidos presentan, en general, una actividad catalítica media-alta, pero inferior a la de los metales nobles. Finalmente, los óxidos más estables son los correspondientes a los alcalinos y alcalinotérreos (también tierras raras y actínidos), los cuales presentan la menor actividad catalítica.

Los óxidos de estabilidad intermedia, como el de hierro, pueden incrementar su reactividad siguiendo diversas estrategias, tal como se ha mostrado en el presente trabajo. Así, soportando el óxido de hierro sobre materiales adecuados, incrementando el área superficial, variando las características de la superficie o modificando las fases cristalinas se ha conseguido incrementar de una manera muy importante, varios órdenes de magnitud, la reactividad del óxido de hierro simple. También se ha podido comprobar que materiales férricos como los lodos pueden servir como soportes para el platino, dando lugar a reactividades superiores a las de catalizadores standard de Pt sobre alúmina.

Hay diferentes clasificaciones referidas a los catalizadores de óxidos metálicos. Una de las más representativas, que está relacionada con el comportamiento catalítico en reacciones de oxidación, incide en el diferente carácter conductor (conductividad eléctrica) de los óxidos metálicos. En este sentido, los óxidos metálicos se pueden clasificar en aislantes, semiconductores de tipo n y semiconductores de tipo p. En los óxidos metálicos de tipo n, la conductividad eléctrica surge por medio de electrones cuasi-libres que existen debido a un exceso de electrones en la red del óxido. Estos óxidos suelen presentar actividades catalíticas medio/bajas. En el caso de los semiconductores tipo p los óxidos metálicos son deficientes en electrones en la red y conducen por medio de "huecos" positivos. Estos óxidos son, en general, bastante reactivos. Por último, los materiales aislantes presentan muy baja reactividad debido a la estricta relación estequiométrica metal-oxígeno en la red y a la muy baja movilidad de sus electrones. El uso principal de estos óxidos aislantes es el de soporte de otros metales u óxidos metálicos [18]

Como se ha dicho anteriormente cuanto menos estable es el óxido metálico mayor reactividad presenta. Esto es así porque, al estar más reducida la superficie

metálica del catalizador, la adsorción de oxígeno es más fácil, y por tanto la reactividad es mayor. En los óxidos tipo p como el óxido de hierro, el óxido de níquel o el óxido de cobalto esta interacción con el oxígeno es intensa, formándose especies de oxígeno electrofílicas altamente reactivas tales como el O^- o el O_2^- . Por tanto, los óxidos tipo p presentan una reactividad media/alta. Esta interacción no ocurre en los óxidos tipo n, por lo que la reactividad es menor. Desafortunadamente, estas especies electrofílicas de oxígeno se han relacionado con la activación no selectiva de hidrocarburos, favoreciendo la formación de óxidos de carbono en detrimento de productos de deshidrogenación o de oxidación parcial [19].

En este sentido, el Fe_2O_3 , óxido tipo p, presenta una actividad catalítica relativamente elevada en reacciones de oxidación total no selectiva que, mediante una serie de estrategias mostradas en este trabajo, se ha podido incrementar. De una manera similar, el NiO es también un semiconductor tipo p y presenta una alta reactividad en la activación de hidrocarburos y, en nuestro caso particular, de etano. Sin embargo, su tendencia mayoritaria es hacia la formación de CO_2 . En este sentido, Haber [20-22] propone dos tipos de reacciones catalíticas con oxígeno: oxidación electrofílica y oxidación nucleofílica. En el caso de la oxidación electrofílica, ésta procede a través de la activación de oxígeno molecular alimentado en reacción. Este oxígeno electrófilico activa la ruptura de los enlaces C-C, lo que favorece la formación de productos de craqueo y óxidos de carbono (la oxidación total se ve altamente favorecida). Por el contrario, las especies de oxígeno nucleofílico tienden a atacar los enlaces C-H en la molécula orgánica previamente activada, manteniendo el mismo tamaño de hidrocarburo, lo que hace posible la inserción del oxígeno nucleófilo en el producto final. Por lo tanto, se prefiere el oxígeno nucleofílico para reacciones de oxidación selectivas y los electrofílicos en las reacciones de oxidación total. En la reacción selectiva estudiada en el presente trabajo, la deshidrogenación oxidativa de etano, se podría llegar a una conclusión similar relacionando la concentración de oxígeno nucleofílico con la formación de etileno. En esta reacción se favorecería el ataque sobre el enlace C-H pero el oxígeno nucleofílico se incorporaría a la molécula de agua, subproducto de reacción en la deshidrogenación oxidativa. En el presente trabajo se ha intentado mediante diferentes estrategias (soportar o promover el NiO con materiales adecuados) disminuir

la proporción de las especies de oxígeno electrofílicas, muy abundantes en el NiO, con el objetivo de minimizar la formación de óxidos de carbono y maximizar la formación de etileno a partir de etano. De hecho, se ha descrito en diversos trabajos [23] que los catalizadores más selectivos a etileno presentan una baja concentración de especies de oxígeno electrofílicas. Sin embargo, la necesidad de evitar totalmente la presencia de dichos oxígenos no está clara puesto que se ha propuesto [24] que esos oxígenos son indispensables ya que son los que activan la molécula de etano. Así, estas especies electrofílicas serían necesarias para la activación de la molécula de etano pero deberían estar aisladas (y por tanto en baja concentración) para evitar la transformación de etano en óxidos de carbono. Quizás por este motivo no se han podido sintetizar en la bibliografía, ni tampoco en el presente trabajo, catalizadores basados en óxidos de níquel con selectividades a etileno consistentes por encima del 95%.

En la Tabla 6.1 se muestran resultados representativos descritos en la bibliografía en la deshidrogenación oxidativa de etano sobre catalizadores basados en óxido de níquel y se comparan con los obtenidos en el presente trabajo. Puede observarse como soportando el óxido de níquel sobre un soporte adecuado, el TiO₂, se pueden obtener en cuanto a rendimientos a etileno resultados comparables a los del sistema catalítico de referencia basados en óxidos de níquel (NiO promovido por Nb), con valores por encima del 40%.

Tabla 6.1. Resultados representativos en la deshidrogenación oxidativa de etano sobre catalizadores basados en óxido de níquel.

Catalizador	C ₂ /O ₂ /inerte	T	W/F ^a	C ₂ conv. ^b	Y _{C₂} ^c	Productividad ^d		Referencia
	Relación molar	(°C)	(g s cm ⁻³)	(%)	(%)	por kg de catalizador	por kg de Ni	
NiNbO	9.1/9.1/81.8	400	0.54	66	46	319	375	[25]
NiNbTaTiO	80/5/15	275	-	15	13	-	-	[26]
NiTaNbO	50/10/40	300	3.1	16	13	85	100	[27]
NiWO	10/10/80	400	0.6	52	31	210	221	[28]
NiTiO	10/10/80	400	0.6	50	33	222	234	[28]
NiCeO	10/3.3/86.7	275	1.15	8	5	18	24	[29]
NiNbO/Al ₂ O ₃	9.1/9.1/81.8	400	0.6	27	19	131	438	[30]
NiO/Al ₂ O ₃	10/10/80	450	1.06	59	39	149	648	[31]
NiFe	0.5/0.5/99	400	0.48	50	26	-	-	[32]
50Ni/TiO ₂ P25	10/10/80	450	0.23	55	41	728	1456	Esta tesis
20Ni/TiO ₂ P25	10/10/80	450	0.23	41	30	518	2589	Esta tesis
20Ni/TiO ₂ P25	10/10/80	450	0.40	55	42	429	2144	Esta tesis
92Ni-Ti-O	10/10/80	450	0.15	55	37	1007	1095	Esta tesis

^a Pseudo-tiempo de contacto determinado por el cociente entre la masa del catalizador (g) y el caudal total de gas (cm³ s⁻¹).

^b conversión de etano.

^c rendimiento (per pass yield) de etileno.

^d productividad a etileno en g_{C₂H₄}/(kg_{cat}·h) ó g_{C₂H₄}/(kg_{Ni}·h).

Referencias:

- [1] **Golodets, G. I.** Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen, Elsevier, New York (1983).
- [2] **Everaert, K., Baeyens, J. J.** *Hazard. Mater.* B109 (2004) 113-139.
- [3] **Baldi, M., Sánchez-Escribano, V., Gallardo Amores, J.M., Milella, F., Busca, G.** *Appl. Catal. B* 17 (1998) L175-L182.
- [4] **Popova, M., Boycheva, S., Lazarova, H., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, A.** *Catal. Today* 357 (2020) 518-525.
- [5] **Mars, P., van Krevelen, D. W.** *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41-59.
- [6] **Hodnett, B. K.** Heterogeneous catalytic oxidation. John Wiley & Sons Inc (2000).
- [7] **Choudhary, T.V., Banerjee, S., Choudhary, V.R.** *Appl. Catal. A: Gen.*, 234 (2002) 1-23.
- [8] **García, T., Agouram, S., Taylor, S.H., Morgan, D., Dejoz, A., Vázquez, I., Solsona, B.** *Catal. Today* 254 (2015) 12-20.
- [9] **Garetto, T.F., Apesteguía, C.R.** *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 83-94.
- [10] **Gudgila, R., Leclerc, C. A.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 8438-8443.
- [11] **Lange, J. P., Schoonebeek, R. J., Mercera, P. D. L., van Breukelen, F. W.** *Appl. Catal., A* 283 (2005) 243-253.
- [12] **López Nieto, J.M., Solsona, B., Grasselli, R.K., Concepción, P.** *Top. Catal.* 57 (2014) 1248-1255.
- [13] **Popescu, I., Heracleous, E., Skoufa, Z., Lemonidou, A., Marcu, I.-C.** *PCCP* 16 (2014) 4962-4970.
- [14] **Delgado, D., Sanchis, R., Solsona, B., Concepción, P., López Nieto, J.M.** *Top. Catal.* 63 (2020) 1731-1742.
- [15] **Catani, R., Centi, G.** *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 1081-1083.
- [16] **Moro-Oka, Y., Morikawa, Y., Ozaki, A.** *J. Catal.* 7 (1967). 23-32.
- [17] **Moro-Oka, Y., Ozaki, A.** *J. Catal.* 5 (1966) 116-124.
- [18] **Spivey, J. J.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 2165-2180.
- [19] **Bielanski, A., Haber, J.** *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1990.

- [20] **Haber, J., Serwicka, E.** Polyhedron 5 (1986) 107-109.
- [21] **Haber, J., Serwicka, E.** React. Kinet. Catal. Lett. 35 (1987) 369-379.
- [22] **Bielanski, A., Haber, J.** Catal. Rev. Sci. Eng. 79 (1979) 1-31.
- [23] **Solsona, B., Concepción, P., Demicol, B., Hernández, S., Delgado, J.J., Calvino, J.J., López Nieto, J.M.** J. Catal. 295 (2012) 104-114.
- [24] **Skoufa, F., Heracleous, E., Lemonidou, A.A.** J. Catal. 322 (2015) 118-129.
- [25] **Heracleous, E., Lemonidou, A.A.** J. Catal. 237 (2006) 162-174.
- [26] **Liu, Y.** US Patent 7227049 B2 (2007); assigned to Celanese International Corporation
- [27] **Liu, Y., Cong, P., Doolen, R.D., Guan, S., Markov, V., Woo, L., Zeyss, S., Dingerdissen, U.** Appl. Catal. A: Gen 254 (2003) 59-66.
- [28] **Zhu, H., Dong, H., Laveille, P., Saih, Y., Caps, V., Basset, J.-M.** Catal. Today 228 (2014) 58-64.
- [29] **Solsona, B., Concepción, P., Hernández, S., Demicol, B., López Nieto, J.M.** Catal. Today 180 (2012) 51- 58.
- [30] **Heracleous, E., Lee, A.F., Wilson, K., Lemonidou, A.A.** J. Catal. 231 (2005) 159-171.
- [31] **Zhang, X., Liu, J., Jing, Y., Xie, Y.** Appl. Catal. A: Gen. 240 (2003) 143-150.
- [32] **Hurtado Cotillo, M., Unsihuay, D., Santolalla-Vargas, C.E., Paredes Doig, A., Sun Kou, R., Picasso, G.** Catal. Today 356 (2020) 312-321.

7. Conclusiones.

7.1. Conclusiones. Oxidación total: Eliminación de compuestos orgánicos volátiles.

Del estudio sobre la preparación y caracterización de materiales basados en óxidos de hierro, para ser empleados como catalizadores en la oxidación total de propano y tolueno se han extraído las siguientes conclusiones:

1. Se ha preparado un óxido de hierro mesoporoso con paredes cristalinas mediante *nanocasting* que condujo a una notable alta área superficial ($208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que afecta positivamente a la actividad catalítica en la oxidación total de dos COVs representativos: propano (como modelo de alcanos de cadena corta) y tolueno (como modelo para un compuesto aromático). Este catalizador aumenta la actividad catalítica entre 300-500 veces y reduce la temperatura de reacción necesaria para una conversión determinada 150°C en comparación con un óxido de hierro comercial.

Se han seguido diferentes métodos de preparación para sintetizar catalizadores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y se han observado diferencias no solo en el área superficial y la morfología, sino también en la concentración relativa de defectos de oxígeno para la adsorción de COV y en la reducibilidad. Así, el óxido de hierro mesoporoso con paredes cristalinas preparado por *nanocasting* muestra una mayor concentración relativa de defectos de oxígeno (por XPS) y una menor reducibilidad que un catalizador mesoporoso preparado por agregación de nanocristales de óxido de hierro utilizando los principios de la precipitación.

2. Se ha observado que la actividad catalítica de los catalizadores depende del hidrocarburo utilizado. Así, en el caso de la oxidación de tolueno, la actividad catalítica más alta se obtuvo con el óxido de hierro másico de alta área superficial preparado mediante *nanocasting*, siendo la actividad catalítica aproximadamente proporcional al área superficial de los catalizadores. Por el contrario, para la combustión de propano, este catalizador de *nanocasting* presenta una alta

actividad pero menor que la obtenida por un óxido de hierro mesoporoso formado por nanocristales agregados y esto está relacionado con la diferente capacidad de reducción. De hecho, en la oxidación de propano, se ha observado una relación directa entre la reducibilidad y la actividad catalítica normalizada por área superficial. Las diferencias entre la oxidación de tolueno y propano se han atribuido a diferentes mecanismos de reacción que tienen lugar. La oxidación total de propano sobre catalizadores de óxido de hierro tiene lugar, al menos parcialmente, a través de un mecanismo redox Mars- Van Krevelen, mientras que la oxidación total de tolueno tiene lugar posiblemente mediante otro mecanismo, como el Rideal-Eley.

3. En el caso de los óxidos de hierro porosos, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , que se han sintetizado por métodos hidrotermales y solvotermales, indicar que muestran una alta reactividad y estabilidad en la oxidación total de tolueno, similar a la obtenida con el óxido de hierro preparado por *nanocasting*. Un aspecto interesante de estos materiales es la formación de pequeñas cavidades. Mientras que cavidades internas se obtienen en condiciones de agua supercrítica, cavidades abiertas se obtienen utilizando métodos de preparación subcríticos, especialmente en condiciones solvotermales. La presencia de estas cavidades tiene diferentes efectos positivos sobre el rendimiento del catalizador en función de su naturaleza. Mientras que las cavidades internas solo parecen aumentar la cantidad de vacantes de oxígeno, las cavidades abiertas también aumentan la actividad intrínseca de los centros activos. Por tanto, el catalizador de mejor rendimiento, preparado solvotermalmente, presenta una morfología constituida principalmente por placas cuasi bidimensionales perforadas con cavidades internas, que permanecen prácticamente inalteradas tras su uso en reacción.

La naturaleza de la fase cristalina también parece modificar el rendimiento catalítico. Así, para los catalizadores preparados usando condiciones subcríticas o supercríticas, los catalizadores con mayor actividad son aquellos que presentan algo de Fe_2O_3 además de Fe_3O_4 mientras que aquellos con solo Fe_3O_4 son menos activos. Desafortunadamente, la presencia de agua en la alimentación es negativa para la

actividad catalítica. Sin embargo, la caída de la actividad no es drástica y la estabilidad observada después de varios ciclos de trabajo con agua es excelente. Los dos catalizadores más activos, se caracterizaron después de su uso en la reacción, mostrando diferencias muy sutiles con respecto a los catalizadores nuevos, que no tuvieron ningún impacto en el rendimiento catalítico.

4. En cuanto a los catalizadores soportados de óxido de hierro, las heteroestructuras de arcillas porosas (PCH) han demostrado ser eficientes soportes de óxido de hierro para catálisis ambiental. En la oxidación total de tolueno se observó una alta actividad catalítica de los catalizadores con óxido de hierro soportado en PCH silícico, al menos dos órdenes de magnitud mayor que la obtenida por un óxido de hierro másico comercial o la obtenida por óxido de hierro soportado en sílice convencional. Las especies de FeOx altamente aisladas, se han mostrado más reactivas que las especies de FeOx más agregadas y que los cristales de Fe₂O₃. Así, el uso de PCH como soporte de óxido de hierro favorece la formación de especies de FeOx aisladas. Indicar que con PCH los catalizadores más activos alcanzaron un 50% de conversión de tolueno a una temperatura de reacción de 175°C mientras que los homólogos con sílice apenas alcanzaron el 1% a esa temperatura. Indicar que estos catalizadores se han mostrado muy estables tras 12 horas de reacción o tras 12 ciclos completos. Esta estabilidad se ha relacionado con las escasas modificaciones de los catalizadores durante la reacción; si el catalizador usado se compara con el catalizador fresco, no se pueden observar diferencias apreciables como lo demuestra la caracterización por difracción de rayos X, DR-UV-Vis y XPS.
5. Un lodo férrico obtenido como residuo en una planta potabilizadora de agua se ha mostrado como un catalizador razonable y un excelente soporte de platino en la oxidación de propano y tolueno.
6. Aunque la actividad por masa de catalizador del lodo férrico no es comparable a la de los catalizadores comerciales basados en metales nobles, su bajo precio puede permitir el uso de cantidades mucho mayores de catalizador, lo que conduce a conversiones comparables. Este lodo férrico también se estudió como soporte para

el platino y mostrándose más eficiente que un catalizador análogo preparado con γ -Al₂O₃ como soporte (Pt / γ -alúmina), presentando una mayor conversión en la oxidación de tolueno.

La mayor actividad del Pt/Lodo comparado con Pt/alúmina puede deberse a la presencia de diferentes óxidos metálicos en el lodo, como el óxido de hierro o el óxido de manganeso que son de por sí activos en esta reacción. También puede deberse al diferente grado de dispersión del Pt o a la presencia de partículas de Pt en contacto con óxidos de metales con propiedades redox que de acuerdo con la bibliografía, se han mostrado como altamente reactivas en reacciones de oxidación total de hidrocarburos.

Finalmente, indicar que tanto el lodo como los catalizadores de platino soportados en el lodo han demostrado una excelente estabilidad catalítica durante al menos 30h.

7.2. Conclusiones. Oxidación selectiva: Deshidrogenación oxidativa de etano a eteno.

Del estudio de la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano para la obtención de etileno sobre catalizadores basados en óxido de níquel se han extraído las siguientes conclusiones:

1. El óxido de níquel sin promover o sin soportar es muy ineficiente en la deshidrogenación oxidativa de etano. El uso de óxidos como el MgO o el SiO₂ como soportes de NiO ha resultado ser muy insatisfactorio. El empleo de MgO no favorece la eliminación de oxígeno no estequiométrico, que es muy activo en la formación de óxidos de carbono. El SiO₂ apenas interacciona con el NiO por lo que la respuesta catalítica de los catalizadores de NiO soportados sobre sílice es muy similar a la del NiO sin soportar. Los catalizadores de NiO soportados sobre TiO₂ y, en general, sobre materiales con Ti presentan un excelente comportamiento catalítico debido a la elevada interacción entre el NiO y el Ti, así como a la eliminación de especies de oxígeno no selectivas.
2. El NiO soportado en TiO₂ puede ser tan eficiente en la deshidrogenación oxidativa de etano como los catalizadores más selectivos promovidos por NiO descritos previamente en la literatura científica, con la ventaja de requerir una menor cantidad de níquel en la composición del catalizador. En este trabajo, se han logrado rendimientos a etileno superiores al 40%, lo que podría mejorarse optimizando eleccionando condiciones de reacción. Empleando NiO soportado sobre TiO₂, se puede lograr una selectividad a etileno superior al 90% a conversiones de etano del 10-20% y esa selectividad disminuye sólo ligeramente al aumentar la conversión de etano. Dos TiO₂ de áreas media y alta se han mostrado como muy buenos soportes aunque el contenido óptimo de NiO es diferente para cada caso.

El diseño de estos catalizadores debe realizarse de manera que la presencia de cristales de NiO sin interactuar con el soporte y el número de centros de TiO₂ libre sea lo menor posible.

3. Finalmente, se realizó un estudio comparativo en el que catalizadores de NiO con Ti o Nb se sintetizaron usando diferentes métodos de preparación (catalizadores soportados y catalizadores promovidos).

El comportamiento catalítico de los catalizadores de NiO promovidos con Nb o Ti fue excelente. Este comportamiento parece depender de la capacidad de los dopantes de alta valencia para incorporarse en la red de NiO y eliminar especies de oxígeno no selectivas. En estos catalizadores sólo se necesitan pequeñas cantidades de promotor para eliminar los centros activos no selectivos. Sin embargo, en el caso de catalizadores de NiO soportados, la modificación de NiO depende principalmente de la capacidad del soporte para interactuar con las partículas de óxido de níquel. En este caso, el TiO_2 da lugar a una interacción adecuada soporte-NiO, aunque se requieren altos contenidos de TiO_2 para lograr un rendimiento catalítico óptimo. Por el contrario, el Nb_2O_5 no ha mostrado buenas propiedades como soporte de NiO, ya que no ha sido capaz de eliminar lo suficiente los centros de oxígeno electrofílicos no selectivos.

8. Apéndices.

8.1. Apéndice 1: Tablas.

Capítulo 1. Introducción

Tabla 1.1. Procedencia de los principales contaminantes.....	2
Tabla 1.2. Umbrales de consumo y límites de emisión de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.	6
Tabla 1.3. Idoneidad de varias tecnologías de reducción de COV para la concentración de COV.	10
Tabla 1.4. Clasificación de las tecnologías de control de emisiones de hidrocarburos para diferentes parámetros.....	11
Tabla 1.5. Reacciones de oxidación selectiva: comparación entre olefinas y alcanos como materia prima.	27
Tabla 1.6. Cuadro Comparativo entre las Tecnologías Existentes para el Proceso de Deshidrogenación de Propano.	33
Tabla 1.7. . Energías de enlace típicas para enlaces C-C y C-H.....	35
Tabla 1. 8. Resumen de los resultados catalíticos en sistemas con catalizadores multicomponente para la oxidación selectiva de alcanos C ₂ -C ₃	38

Capítulo 3. Experimental.

Tabla 3. 1. Datos experimentales para la reacción de oxidación total de COVs.	87
Tabla 3.2. Datos experimentales para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano.....	88
Tabla 3. 3. Condiciones de análisis para ambas reacciones de oxidación.....	91
Tabla 3. 4. Tiempos de retención y factores de respuesta en las condiciones del cromatógrafo de los compuestos estudiados.	92

Capítulo 4. Eliminación de hidrocarburos por oxidación total empleando catalizadores basados en óxidos de hierro.

Tabla 4.1. Reactivos típicos empleados para la síntesis de catalizadores con hierro, paladio y platino.	100
Tabla 4.2. Óxidos de hierro preparados en la oxidación de propano y tolueno.....	105
Tabla 4.3. Características fisicoquímicas de los catalizadores másicos de óxidos de hierro.	109
Tabla 4.4. Análisis XPS de óxidos de hierro másicos.	111
Tabla 4.5. Propiedades catalíticas de los catalizadores de óxido de hierro.....	117

Capítulo 5. DHO de etano a etileno empleando catalizadores basados en óxido de níquel.

Tabla 5.1. Características y comportamiento catalítico en la DHO de etano de catalizadores de NiO soportados.....	186
Tabla 5.2: Resultados de EXAFS y XPS de los catalizadores de NiO soportados.	198

Capítulo 6. Discusión.

Tabla 6.1. Resultados representativos en la deshidrogenación oxidativa de etano sobre catalizadores basados en óxido de níquel.....	282
---	-----

8.2. Apéndice 2: Figuras.**Capítulo 1. Introducción**

Figura 1.1. Técnicas de eliminación de COVs.	10
Figura 1.2. Siete pilares de la catálisis de oxidación selectiva propuestos por Grasselli..	23
Figura 1.3. Mecanismo Mars-Van Krevelen simplificado	24
Figura 1.4. Compuestos sintetizados a partir de etileno a nivel industrial (2016)	28
Figura 1.5. Evolución de la capacidad de las plantas de producción de etileno así como del consumo mundial.	29
Figura 1. 6. Esquema del proceso de producción de olefinas mediante pirólisis con vapor “steam cracking” de nafta.	30
Figura 1. 7. Posibles rutas para la obtención de etileno a escala industrial.	31
Figura 1.8. Posibles reacciones que tienen lugar en la DHO de etano usando catalizadores.	34

Capítulo 3. Experimental.

Figura 3. 1. Esquema del montaje experimental hidrotermal.	60
Figura 3.2. Síntesis de arcilla pilareada de Silicio (PCH-Si) y arcilla pilareada de Silicio y Titanio (PCH-Si/Ti).	64
Figura 3.3. Incorporación de níquel por impregnación.	64
Figura 3.4. Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de Brunauer	69
Figura 3. 5. Esquema del sistema de reacción empleado.	85
Figura 3. 6. Horno de las columnas para la reacción de oxidación de tolueno.....	90
Figura 3.7. Esquema del sistema de inyección (funcionamiento del cromatógrafo de gases).	91

Capítulo 4. Eliminación de hidrocarburos por oxidación total empleando catalizadores basados en óxidos de hierro.

Figura 4.1. Isotermas de adsorción para los catalizadores de óxido de hierro preparados por diferentes métodos.....	106
Figura 4.2. Distribución de poro del catalizador Fe-D.....	107
Figura 4.3. Patrones de DRX para catalizadores de óxidos de hierro. También se ha incluido el patrón DRX de bajo ángulo para Fe-D.	108
Figura 4.4. Reducción a temperatura programada de los catalizadores de óxido de hierro máxicos.	110
Figura 4.5. Espectros XPS Fe 2p para los catalizadores de óxido de hierro sintetizados (A) y deconvolución de la señal O1s (B).	112
Figura 4.6. Imágenes TEM típicas; (a,e) Fe-A, (b,f). Fe-B, (c,g) Fe-C y (d,h) Fe-D.....	113
Figura 4.7. Imágenes de alta resolución de partículas de α -Fe ₂ O ₃ , (a) Fe-C, (b) Fe-D. La figura insertada en (b) es el espectro correspondiente del EDX del área seleccionada.	115
Figura 4.8. Variación de la conversión de propano (a) y tolueno (b) con la temperatura de reacción para los catalizadores de óxido de hierro preparados de manera diferente.	116
Figura 4.9. Variación de la actividad específica para la oxidación de propano (determinada a 250°C) o la oxidación de tolueno (determinada a 175°C) con la temperatura máxima del primer pico en los perfiles de TPR.....	119
Figura 4.10. Pruebas de estabilidad: a) Variación de la conversión de propano con la temperatura de reacción para el catalizador Fe-B; y b) Variación de la conversión de tolueno con la temperatura de reacción para el catalizador Fe-D.	121

Capítulo 5. DHO de etano a etileno empleando catalizadores basados en óxido de níquel.

Figura 5.1. Selectividad a etileno frente a conversión de etano para un catalizador basado en óxido de níquel y este con diferentes cantidades de promotor.....	180
Figura 5.2. Esquema de reacción para la oxidación de etano sobre catalizadores basados en óxidos de níquel.....	181
Figura 5.3. Selectividad a etileno frente a la conversión de etano para u catalizador óptimo de NiO dopado.	182
Figura 5.4. Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano usando catalizadores de NiO soportados.....	188
Figura 5.5. Patrones de rayos X de los catalizadores de NiO soportados. a) NiO, b) NiO/SiO ₂ , c) NiO/PCH-Ti, d) NiO/Ti-anat, e) NiO/Ti-P25.	189
Figura 5.6. Influencia del tamaño de cristal del NiO sobre la actividad catalítica.	190
Figura 5.7. Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR) de los catalizadores de NiO soportados y sin soportar. a) NiO, b) NiO/SiO ₂ , c) NiO/PCH-Ti, d) NiO/Ti-anat, y e) NiO/Ti-P25.....	192
Figura 5.8. Espectros XANES normalizados de NiO y Ni puros.....	194
Figura 5.9. Evolución con el tiempo de los espectros XANES (en la región de Ni K-edge) durante la reducción en atmósfera de H ₂ de catalizadores de níquel: a) NiO, b) NiO/SiO ₂ , c) NiO/PCH-Ti, y d) NiO/Ti-P25.	195
Figura 5.10. Curvas cinéticas de reducción en H ₂ calculadas por ajustes lineales de los espectros XANES (en la región de Ni K-edge).....	196
Figura 5.11. Espectro de XPS (Ni 2p _{3/2} core level) de los catalizadores de NiO soportados y sin soportar. a) NiO, b) NiO/SiO ₂ , c) NiO/PCH-Ti, d) NiO/Ti-anat, y e) NiO/Ti-P25. ...	197
Figura 5.12. Relación entre la selectividad a etileno y el cociente Satélite I/Principal (Ni 2p _{3/2} core level por XPS).	200
Figura 5.13. Transformada de Fourier de los espectros EXAFS (región Ni K-edge) de los catalizadores de NiO soportados y sin soportar. Catalizadores: a) NiO, b) NiO/SiO ₂ , c) NiO/PCH-Ti, d) NiO/Ti-anat, and e) NiO/Ti-P25.....	201
Figura 5.14. Variación de la selectividad a etileno con el número de coordinación Ni-O o Ni-Ni determinados por espectroscopía EXAFS.	202

Capítulo 6. Discusión.

Figura 6.1. Esquema sobre las mejoras obtenidas con las diferentes preparaciones de catalizadores de Fe ₂ O ₃ con respecto al Fe ₂ O ₃ comercial	250
Figura 6.2. Influencia de la temperatura de reducción (máximo del primer pico observado por TPR) sobre la actividad específica de los diferentes óxidos de hierro en la oxidación total de propano.	252
Figura 6.3. Influencia de la temperatura de reducción (máximo del primer pico observado por TPR) sobre la actividad específica de los diferentes óxidos de hierro en la oxidación total de tolueno.	253
Figura 6.4. Actividad catalítica y actividad normalizada por el área del catalizador frente al área superficial, para los catalizadores preparados en agua supercrítica, por métodos hidrotermales y solvotermales.....	255
Figura 6.5. Micrografía electrónica de barrido (SEM), mostrando las diferentes fases Fe ₃ O ₄ y Fe ₂ O ₃ y la actividad específica para los catalizadores de óxido de hierro preparados por el proceso; a) agua supercrítica a 200°C, b) agua supercrítica a 450°C, c) hidrotermal, d) solvotermal con etilenglicol y e) solvotermal con polietilenglicol/etilenglicol.	257
Figura 6.6. Dispersión del óxido de hierro sobre el PCH y sílice convencional (DR-UV-Vis. y DRX).....	260
Figura 6.7. Conversión de tolueno frente a la temperatura de reacción en la oxidación total, para los catalizadores empleados (Lodo, Pt/Lodo y Pt/alumina).....	263
Figura 6.8. Relación entre el tamaño de cristal de NiO y la actividad catalítica normalizada por el contenido de NiO.	266
Figura 6. 9. Relación entre el tamaño de cristal de NiO y la selectividad a etileno.	268
Figura 6.10. Curvas cinéticas de reducción en H ₂ calculadas por ajustes lineales de los espectros XANES (en la región de Ni K-edge).....	269
Figura 6. 11. Variación de la selectividad a etileno con el número de coordinación Ni-O o Ni-Ni determinados por espectroscopía EXAFS.	270
Figura 6. 12. Selectividad a etileno frente al contenido de níquel en los catalizadores soportados en TiO ₂	271

Figura 6.13. Influencia del contenido de níquel en catalizadores de NiO soportados en TiO ₂ sobre la selectividad a etileno.	272
Figura 6.14. Selectividad a etileno para los distintos soportes en función de la masa de NiO por m ² de área de soporte	274
Figura 6. 15. Comparativa de selectividad a etileno frente al contenido de NiO entre catalizadores soportados/diluidos frente a promovidos para los diferentes soportes de Ti y Nb.....	275
Figura 6.16. Mecanismos de interacción diferentes NiO-promotor vs NiO/soporte...	276

