

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de los catalizadores de vanadio-fósforo-oxígeno (VPO) con diferentes relaciones de P/V = 0.9, 1.0 y 1.1, así como, el estudio de la fase cristalina presente en los catalizadores por difracción de rayos X (DRX), la distribución de la población de sitios ácidos por temperatura programada de desorción del amoníaco (TPD NH₃), microcalorimetría y titulación potenciométrica con n-butilamina (*n*BTA), además, la evaluación de las propiedades ácido-base con la descomposición del 2-propanol, los tipos de enlaces o grupos funcionales identificados por espectroscopia IR, el estado de oxidación del vanadio mediante titulación redox, el área específica por fisisorción de nitrógeno, la pérdida de peso junto con la naturaleza endo-exotérmica durante la calcinación por medio del análisis termogravimétrico y diferencial (ATG-ATD), siendo, evaluados por último en la deshidrogenación oxidativa (DHOX) de propano. El método de preparación de los catalizadores tipo VPO máxicos, se realizó por medio orgánico, el cual llevó a la formación de la fase cristalina (VO)₂P₂O₇. Los materiales presentaron una pérdida de peso del 13 % durante el tratamiento termogravimétrico (23-700 °C) y no se observó efecto alguno en el área específica (32.6 m²/g) en los VPO con relación P/V=0.9, aunque ésta se ve favorecida por el incremento del contenido de fósforo (P/V=1.1), obteniéndose áreas específicas de 38.7 m²/g. Además, se corroboró la existencia del vanadio tetravalente en la fase del pirofosfato de vanadio, de acuerdo a los espectros IR (V=O, PO₃, P-O-P, O-P-O), la titulación redox y DRX. Por otro lado, todos los VPO presentaron en mayor proporción sitios ácidos fuertes con respecto a los sitios ácidos débiles y medios, aunque la acidez fuerte disminuyó por el aumento de la temperatura de calcinación. El material con un mejor desempeño catalítico balanceado fue el VPO con P/V = 1.1 calcinado a 400 °C, obteniendo una conversión máxima del 92 % y selectividad a propileno del 8.82 %.

Una vez evaluados los vanadatos de fósforo máxicos, se decidió soportar sobre TiO₂ (comercial) el VPO con mejor desempeño en la DHOX de propano para

estudiar el efecto del soporte, asimismo, la interacción de la fase activa y la naturaleza de dicho soporte. En general, los VPO soportados en óxidos de titanio modifican las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica con respecto a los VPO máscicos. Se observó que existe una fuerte interacción entre la fase activa y el soporte cuando el contenido de VPO es bajo (5VPO/TiO₂; 5 % en peso de VPO), lo que provoca la disminución de la selectividad hacia propileno con respecto al tiempo de reacción, contrario a lo observado con el catalizador 40VPO/TiO₂ (40 % en peso de VPO). Teóricamente, la baja área del soporte pudiera llevar a una alta dispersión de especies VO_x sobre el TiO₂ generando altas conversiones y bajas selectividades de la olefina. Asimismo, el consumo de oxígeno débilmente adsorbido en la red del catalizador soportado este llevando a un cambio de fase en el VPO después de reacción, además, de la pérdida de grupos funcionales, orientando la reacción hacia productos oxigenados u oxidación total.

Abstract

In this work the synthesis of vanadium-oxygen-phosphorous catalysts with different molar ratios is presented ($P/V = 0.9, 1.0$ and 1.1), as well as, the study of the crystalline phase presented on the catalysts was characterized by means of X-ray diffraction, the distribution of acid sites by means of ammonia temperature programmed desorption, microcalorimetry and potentiometric titration with n-butylamine. Also it was presented the evaluation of acid-base properties by means of 2-propanol decomposition, the kind of bonds or functional groups were identified by means of IR spectroscopy, oxidation state of vanadium was analyzed by redox titration, specific areas were measured by nitrogen physisorption, the weight loss with the endo-exothermic nature was determined by thermal analysis (TGA-DTA). The catalysts were tested in oxidative dehydrogenation of propane. The synthesis of this catalysts was carried out in a organic medium which allowed the formation of the crystalline phase $(VO)_2P_2O_7$. A weight loss of 13 % was showed by the materials during the thermal treatment and with $P/V = 0.9$ ratio there was not an effect on the specific area of the VPO's ($32.6 \text{ m}^2/\text{g}$), although this parameter was improved by means of an increase in phosphorous content ($P/V = 1.1$) obtaining specific areas of $38.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Besides, the existence of tetravalent vanadium was confirmed on the vanadium pyrophosphate phase by means of IR spectra ($V = O, PO_3, P-O-P, O-P-O$), redox titration and X-ray diffraction. On the other hand, all the VPO's showed a high amount of strong acid sites in relation with weak and medium acid sites, although strong acidity decreased with the increase of the calcination temperature. The best catalytic activity was presented by VPO ($P/V = 1.1$) calcined at $400 \text{ }^\circ\text{C}$, obtaining a maximum conversion of 92 % and selectivity towards propylene of 8.82 %.

After testing the masic phosphorous vanadates, it was decided to support the better VPO with the optimal behavior over commercial TiO_2 to study the support's effect, as well as the introduction of the active phase and the support nature too. It was observed that the VPO supported on titanium oxides modified the

physicochemical properties and the catalytic activity related to the masic VPO. Also, it was observed that there is a strong interaction between the active phase and the support when the VPO amount was low (5 VPO/TiO₂, 5 wt% of VPO). This fact causes the decrease of selectivity toward propylene on the reaction time; this behavior was not observed with 40VPO/TiO₂ (40 wt% of VPO) catalysts. The poor specific area on the support could result in a high dispersion of VO_x species over TiO₂ obtaining high conversions and low selectivities toward olefin. After reaction, consume of oxygen weakly adsorpted on the supported catalysts network caused a change phase in the VPO, also, the functional groups loss, conducting the reaction towards oxygenated products as well as total oxidation.