

CAPITULO III

Vanadio. Generalidades

1. El Vanadio y sus Compuestos

El vanadio es uno de los metales más abundantes, está extensamente distribuido en la corteza terrestre. Forma parte de aproximadamente 152 minerales diferentes.

Alrededor del 5% de la producción anual de vanadio es para catálisis. Los catalizadores de vanadio son usados en la manufactura de importantes químicos (por ej. ácido sulfúrico, anhídrido ftálico) y en la reducción de la contaminación ambiental. Es el metal más importante usado en catalizadores como óxidos metálicos (1).

El vanadio es un elemento químico de número atómico 23 situado en el Grupo V, Período 4 de la tabla periódica de los elementos, tiene la configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$. Los principales estados de oxidación son: +2, +3, +4 y +5, que se encuentran en forma de VO, V_2O_3 , VO_2 y V_2O_5 . Sin embargo el diagrama de fase del vanadio-oxígeno, también incluye óxidos de valencia mixtas conteniendo dos estados de oxidación, tales como V_6O_{13} con V^{+5} y V^{+4} y una serie de óxidos entre VO_2 y V_2O_3 (ej. V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11}), que contienen especies V^{+4} y V^{+3} (2). Estos óxidos de valencia mixta, se forman por defectos de vacancias de oxígenos en los respectivos óxidos superiores. Si el número de vacancias de oxígeno excede un cierto valor, las vacancias tienden a agruparse y formar los llamados planos de corte cristalográficos, como por ejemplo, las vacancias asociadas a lo largo de un plano reticular subsecuentemente son eliminadas por reorganización de unidades de coordinación de V-O (3). Por lo general tienen fórmula $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$.

El **vanadio (V) (d^0)**, puede estar presente en el entorno de coordinación tetraédrico (VO_4), pentaédrico (VO_5) y octaédrico (VO_6) y tiende a formar polioxoaniones (1).

El **vanadio (IV) (d^1)** también es estable y sobre todo está presente en estructuras de coordinación piramidal o pseudo-octaédrico como catión aislado.

Otros estados de oxidación tales como **vanadio (III) (d^2)** y **vanadio (II) (d^3)** son menos estables y solo están presentes bajo condiciones reductoras.

El **pentóxido de vanadio** es un óxido ácido color naranja rojizo, tiene ligera solubilidad en agua y es fácilmente soluble en ácidos. Se disuelve en hidróxido de sodio para dar soluciones incoloras, y en la región altamente alcalina ($\text{pH} > 13$), el ion principal es VO_4^{-3} .

En este óxido los iones vanadio están presentes en octaedros distorsionados. La estructura del V_2O_5 está constituida por bipirámides triangulares VO_5 distorsionadas, ya que cada átomo de vanadio y sus cinco vecinos más cercanos de oxígeno forman pirámides, las cuales comparten sus esquinas, creando cadenas dobles que están conectadas por sus bordes formando cadenas en zigzag. Como resultado, una unidad de óxido de vanadio consiste en un octaedro coordinado VO_6 con tres tipos diferentes de oxígenos que están monocoordinados ($V=O$ (O_1)), dicoordinados (O_2) y tricoordinados (O_3) a átomos de vanadio, con distancias de enlaces V-O diferentes (figura 1) (1, 4). El ion vanadio es ligeramente desplazado del plano basal hacia el vértice de la pirámide, creando un enlace $V=O_{(1)}$ fuerte y corto de 1,58 Å. La distancia $V-O_{(3)}$ en dirección opuesta es mucho más larga (2,79 Å). Las cuatro uniones $V-O_{(2)}$ en el plano basal tienen una longitud de 1,83 Å. Del estudio de la carga neta de los diferentes tipos de oxígenos, se observó que los mismos varían en orden decreciente en la forma $O_1 > O_2 > O_3$.

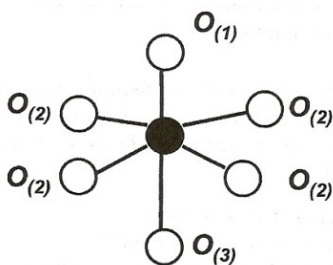


Figura 1: estructura molecular de V^{+5} en cristales V_2O_5 .

El V_2O_5 , es un catalizador poderoso y versátil utilizado ampliamente en los procesos industriales y de aplicación reciente en nanomateriales, mientras que los peroxovanadatos son oxidantes útiles de uso frecuente en la síntesis orgánica (5).

El **óxido VO_2** es de color azul oscuro, se obtiene por reducción moderada de V_2O_5 . Posee la estructura del rutilo distorsionada por la presencia de pares de átomos de vanadio unidos entre sí. El enlace $V=O$, es mucho más corto que los otros enlaces en la unidad VO_6 . Se disuelve en ácidos no oxidantes para dar VO^{+2} azul, el cual aparece en agua como una

bipirámide tetragonal de forma $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$. En medio alcalino, se transforma de color amarillo a marrón ($\text{V}_4\text{O}_9^{-2}$) o en pH altos a VO_4^{-4} (1).

El V_2O_3 es de color negro y se obtiene por reducción de V_2O_5 con hidrógeno o monóxido de carbono, pero es difícil obtenerlo puro, ya que tiene marcada tendencia a volverse deficiente de oxígeno sin cambios en la estructura. Tiene la estructura corindón y es básico, se disuelve en ácidos para dar soluciones del ion acuoso V^{+3} (azul) fuertemente reductoras.

El VO es de color gris, posee brillo metálico y buena conductividad eléctrica de naturaleza metálica. Puede disolverse en ácido minerales para dar soluciones de V^{+2} violetas sensibles al aire.

La estructura del V_6O_{13} está compuesta por octaedros deformados que se encuentran compartiendo bordes y esquinas. Éste óxido presenta tres átomos de vanadio y siete átomos de oxígeno que son diferentes entre sí (4).

En el V_3O_7 la coordinación de un tercio de los átomos metálicos es octaédrica (distorsionada) mientras que los restantes tienen solamente cinco átomos vecinos más próximos (6).

Los **minerales de vanadio** representan el más complicado de los sistemas, debido al estado de oxidación variable del vanadio, incluyendo V(III), V(IV), V(V). Algunos de los minerales identificados se listan en la tabla I (7).

Tabla I: Ejemplos de minerales de vanadio.

Mineral	Fórmula
Barnesita	$\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hewettite	$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Metahewettite	$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Huemulite	$\text{Na}_4\text{MgV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Hummerite	$\text{KMgV}_5\text{O}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Pascoite	$\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Rossite	$\text{CaV}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Metarossite	$\text{CaV}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Un vanadato es un compuesto que contiene un oxoanión de vanadio, en general, en su estado de máxima oxidación (+5). El ion más simple es el vanadato tetraédrico, ortovanadato, $(VO_4)^{-3}$, que está presente en, por ejemplo ortovanadato de sodio y en soluciones básicas fuertes de V_2O_5 (4). En la nomenclatura química, cuando “vanadato” forma parte del nombre del compuesto, está indicando que el compuesto contiene un anión con un átomo de vanadio central.

Algunos ejemplos de iones vanadatos son (8):

VO_4^{-3} "ortovanadato", tetraédrico.

$V_2O_7^{-4}$ "pirovanadato", tetraedros VO_4 compartiendo aristas.

$V_{10}O_{28}^{-6}$ "decavanadato", octaedros VO_6 compartiendo bordes y aristas (figura 2a).

$[VO_3]_n^{-n}$ “metavanadato” cadena lineal VO_3^- formada por tetraedros VO_4 compartiendo dos aristas (Ejemplo: $NaVO_3$, metavanadato de sodio) (figura 2b).

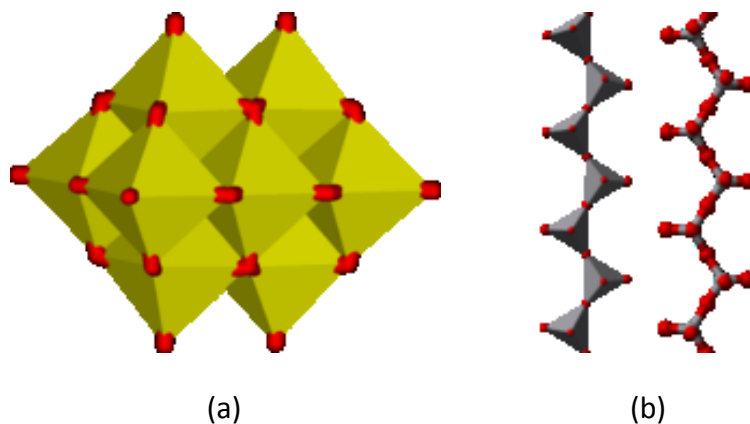


Figura 2: (a) ion decavanadato. (b) cadenas de metavanadatos

Así, el $Mn_2V_2O_7$ está compuesto por octaedros MnO_6 compartiendo bordes, formando capas $(MnO_3)_n$ conectadas entre sí por grupos divanadatos ($V_2O_7^{-4}$) situados a ambos lados de las cavidades en forma de panel. Todos los átomos de oxígenos de las capas $(MnO_3)_n$ están compartidos con grupos $V_2O_7^{-4}$, los cuales adoptan una conformación alternada con una fracción lineal V-O-V (9).

La polimerización de V(V) como $(VO_4)^{-3}$, en soluciones concentradas da lugar a tres tipos de aniones complejos (7). Si el pH está entre 9 y 13 se forman pirovanadatos $[(V_2O_7)^{-4}$, $(HV_2O_7)^{-3}$, $(H_2V_2O_7)^{-2}]$, para pH de 5 a 9 predominantemente se forman metavanadatos $[(V_3O_9)^{-3}$, $(V_4O_{12})^{-4}$, $(H_2V_3O_{10})^{-3}$, $(HV_3O_{10})^{-4}]$ y en soluciones más ácidas decavanadatos $[(V_{10}O_{28})^{-6}]$. Otros minerales de vanadio pueden precipitarse de la solución, tales como los hexavanadatos basados en polímeros $(V_6O_{16})^{-2}$ que contienen capas distorsionadas de VO_5 y VO_6 (10).

2. Caracterización

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X provee información de los estados de oxidación y del ambiente químico de un determinado átomo, debido a los cambios en las energías de enlace. La información es, sin embargo, limitada, ya que no puede discriminar entre diferentes estructuras de VO_x , otra desventaja son las condiciones de ultra vacío (que puede resultar en la reducción de las especies superficiales de vanadio en la cámara de medición). Por otro lado la técnica proporciona información sólo de la superficie del catalizador (1).

En base a estudios realizados se sabe que la energía de enlace del V2p aumenta con el estado de oxidación del catión vanadio. En la tabla II se muestran algunos valores de energías de enlace para V_2O_5 , VO_2 y V_2O_3 publicados por diferentes autores (9, 11-13).

Medidas de XPS realizadas por Chen y col. (14) mostraron un espectro con seis picos con energías de enlace de 514,7 eV correspondiente al $V^{+4}2p_{3/2}$; 516,8 eV $\rightarrow V^{+5}2p_{3/2}$; 520,9 eV $\rightarrow O\ 1s$ satélite del O^{-2} ; 524,3 eV $\rightarrow V^{+5}2p_{1/2}$; 529,7 eV $\rightarrow O\ 1s$ del O^{-2} y 532,5 eV $\rightarrow O\ 1s\ O^{\cdot}$.

Tabla II: Energías de enlaces para V2p y O1s para óxidos de vanadio

Material	Energía de Enlace (eV)	
	V2p _{3/2}	O1s
V ₂ O ₅	516,9 (11)	529,8
	517,0 (9)	529,8
	517,2 (12)	--
	517,7 (13)	530,5
VO ₂	515,7 (9)	530,0
	516,0 (12)	--
	516,2 (11)	529,9
V ₂ O ₃	515,2 (9)	530,0
	515,7 (11)	530,1
	515,9 (12)	--

La técnica de espectroscopía infrarrojo (IR) provee información sobre la estructura molecular de los catalizadores. Frederickson (15) obtuvo datos espectrales en base a estudios realizados sobre diferentes compuestos de vanadio, tales como óxidos, sales de vanadilos y vanadatos (deca, hexa, meta, piro y ortovanadatos) (Figura 3). Asignó la banda ubicada en la región de 1020 cm^{-1} del espectro del V₂O₅ al estiramiento del enlace V=O, el cual es considerablemente más corto que los otros enlaces de su estructura, y el hombro a 820 cm^{-1} lo atribuyó a las vibraciones de las cadenas poliméricas V-O-V. Mientras que las bandas obtenidas para el espectro del VO₂, no fueron tan intensas como las del pentóxido de vanadio. Para el V₂O₃ obtuvo un espectro pobre con una amplia y débil banda de absorción entre los 1000 y 900 cm^{-1} .

Las bandas características de vibración obtenidas por De Waal (16) en el espectro infrarrojo del NaVO₃ fueron: a 480 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico (V-O-V); a 836 y 911 cm^{-1} asignadas a estiramiento antisimétrico (VO₂) y 940 y 961 cm^{-1} al estiramiento simétrico (VO₂).

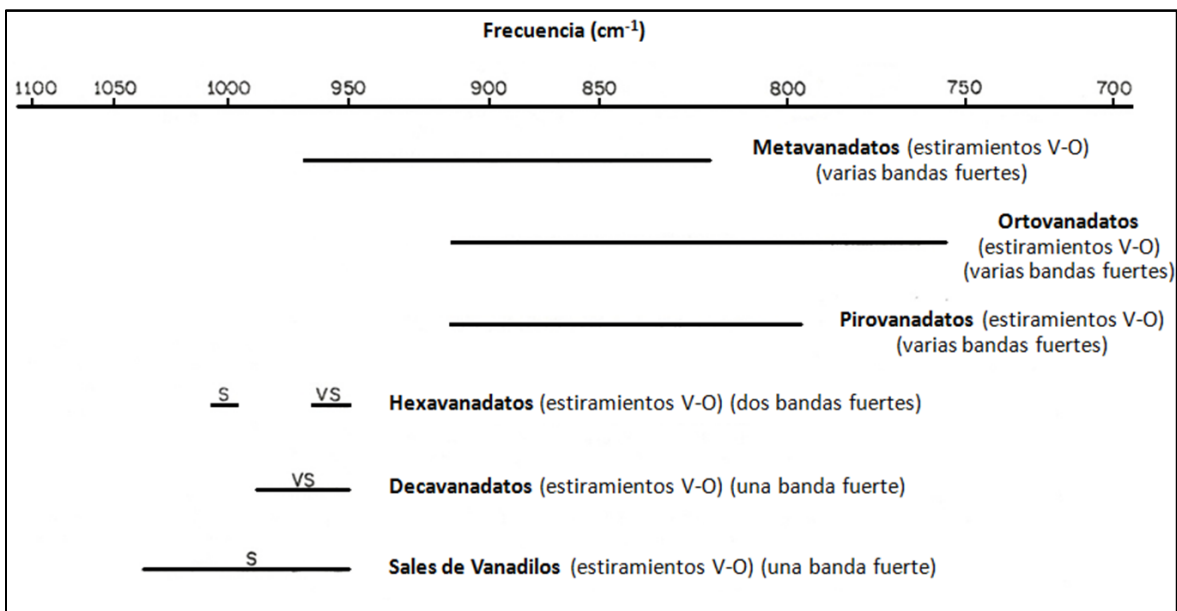


Figura 3: Absorción en el infrarrojo para compuestos de vanadio.

3. Óxidos de vanadio como catalizadores

La mayoría de los catalizadores de vanadio consisten en el óxido depositado sobre la superficie de un soporte. Los óxidos metálicos soportados tienen ventajas tales como mayor resistencia mecánica, mejor estabilidad térmica y mayor área superficial. Sin embargo, el comportamiento catalítico del óxido de vanadio soportado es modificado por la naturaleza del óxido del soporte y la carga del vanadio (17). En base a esto, durante la última década, los científicos catalíticos, demostraron de forma inequívoca que la actividad y selectividad de los catalizadores soportados están significativamente afectadas por las propiedades del material usado como soporte.

Los catalizadores de óxidos de vanadio, son materiales complejos inorgánicos que juegan un rol importante en la catálisis REDOX heterogénea. El pentóxido de vanadio es un catalizador representativo de un grupo de óxidos de los metales de transición 3d, y es activo en la mayoría de las reacciones de óxido-reducción. En algunos casos la selectividad al producto deseado es baja favoreciendo la oxidación total (18, 19).

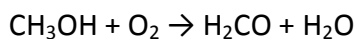
En general, los óxidos de vanadio son excelentes catalizadores usados en la manufactura

de químicos importantes y en la reducción de contaminantes ambientales. De hecho el vanadio es el metal más importante usado en la catálisis de óxidos metálicos (20). Los óxidos de vanadio soportados son catalizadores selectivos en un número de reacciones catalíticas en procesos de oxidación industrial (17, 21, 22). Fueron exitosamente usados para la oxidación selectiva de metanol a formaldehído (23), oxidación parcial de metano a formaldehído (24-26), oxidación total de benceno (27), oxidación y amoxidación de hidrocarburos aromáticos y la reducción catalítica selectiva de NO_x (28-38).

La diversidad química y la performance catalítica de los óxidos de vanadio están basados en dos factores, (i) la variedad de los estados de oxidación (de +2 a +5) y (ii) las geometrías de coordinación del oxígeno, las cuales pueden ser octaédricas, bipirámides pentagonales, pirámides trigonales, y tetraédricas, que pueden combinarse compartiendo esquinas, aristas y caras, dando lugar a una variedad impresionante de arreglos estructurales. Esta riqueza estructural es la fuente para la existencia de los iones de oxígenos coordinados de manera diferente, lo cual provee un ingrediente importante para las propiedades superficiales físicas y químicas.

Aunque muchas de las reacciones pueden ser catalizadas por óxidos de vanadio soportados, como se mencionó anteriormente, un ejemplo particularmente útil es la oxidación selectiva de metanol a formaldehído (1) ya que ésta reacción catalítica puede ser considerada como una reacción test para otras reacciones de oxidación selectiva.

La oxidación selectiva de metanol puede ser escrita como:



Esta reacción se realiza normalmente a 230°C en un reactor de lecho fijo. Durante la oxidación de metanol a formaldehído, los óxidos de vanadio soportados fueron parcialmente reducidos por la reacción del medio ambiente (39, 40). Además se reveló por espectroscopía infrarrojo la presencia de intermediarios metoxi.

El TOF (turnover frequency), considerado como el número de moléculas de metanol convertidas por sitio superficial de óxido de vanadio por segundo, indica que la velocidad de reacción es de primer orden con respecto a los sitios superficiales del óxido de vanadio,

sugiriendo que la oxidación selectiva de metanol a formaldehído sobre catalizadores de óxido de vanadio soportados es una reacción uni-molecular que requiere solo una especie de óxido de vanadio superficial, que puede ser denominado el sitio catalítico activo.

En la figura 4 se presenta un posible mecanismo de reacción propuesto por Weckhuysen y Wachs (39). Se muestra un proceso de cuatro pasos. En el primero el metanol es quimisorbido sobre la superficie del óxido de vanadio con la formación de un grupo metoxi. En el segundo paso, el enlace C-H del grupo metoxi adsorbido se rompe y se libera el formaldehído. La ruptura del enlace C-H en la unidad V-O-CH₃ es el paso determinante de la velocidad en la oxidación de metanol a formaldehído. El tercer paso en la reacción es la re oxidación del vanadio reducido a V⁺⁵ seguido de la liberación de agua. Éste es un ejemplo típico del mecanismo REDOX Mars-Van Krevelen, en el que la oxidación de hidrocarburos procede de la reducción de un sitio superficial oxidado, que es subsecuentemente re oxidado con el oxígeno molecular de la fase gaseosa.

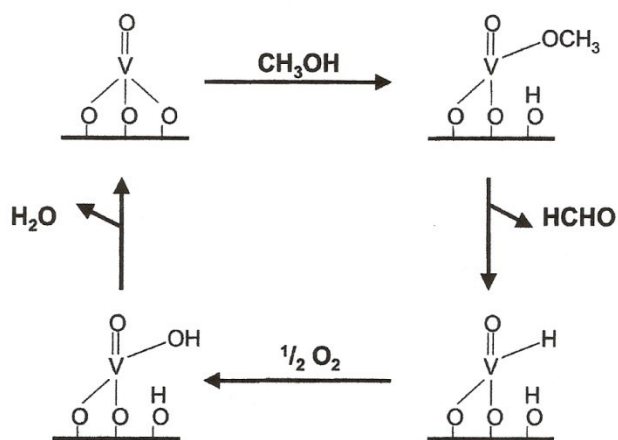


Figura 4: mecanismo de reacción para la oxidación selectiva de metanol a formaldehído sobre catalizadores de óxidos de vanadio soportado.

Este mecanismo solo representa la reacción principal a formaldehído, sin embargo en investigaciones realizadas por Cozzolino y col. (41) se han encontrado cantidades significativas de otros productos, dependiendo de las condiciones operativas adoptadas. En particular, manteniendo bajo el tiempo de contacto, el producto de reacción principal fue

dimetoximetano, en cambio, al incrementar el tiempo de contacto, se observaba un aumento en la concentración de formaldehído. Este comportamiento es típico en los mecanismos de las reacciones consecutivas, y sugiere que la formación de dimetoximetano y formaldehído se produce en serie, es decir, mediante la reacción inversa de equilibrio más agua, el dimetoximetano se convierte en formaldehído. En base a las observaciones registradas, plantearon un mecanismo para el ciclo catalítico de oxidación dehidrogenativa de metanol (figura 5), que se inicia desde un sitio de vanadio en forma hidratada, (A). El primer paso elemental en este mecanismo es la formación del intermediario metoxi por adsorción disociativa de metanol (B). En el paso siguiente este intermediario se reordena a una especie dioximetilénica superficial, observado espectroscópicamente por Busca (42) con el átomo de vanadio, el cual presenta un enlace hidruro (V-H). El grupo dioximetilénico puede reaccionar con el metanol adsorbido de la fase gaseosa y conducir a la formación de dimetoximetano en dos pasos sucesivos. Luego, cuando la conversión de metanol es elevada y el agua está presente en el sistema en una concentración suficientemente alta, ocurre la hidrólisis (F) y se produce el formaldehído. El sitio catalítico en la forma inicial (A), finalmente se restaura por la eliminación de agua, cerrando el ciclo.

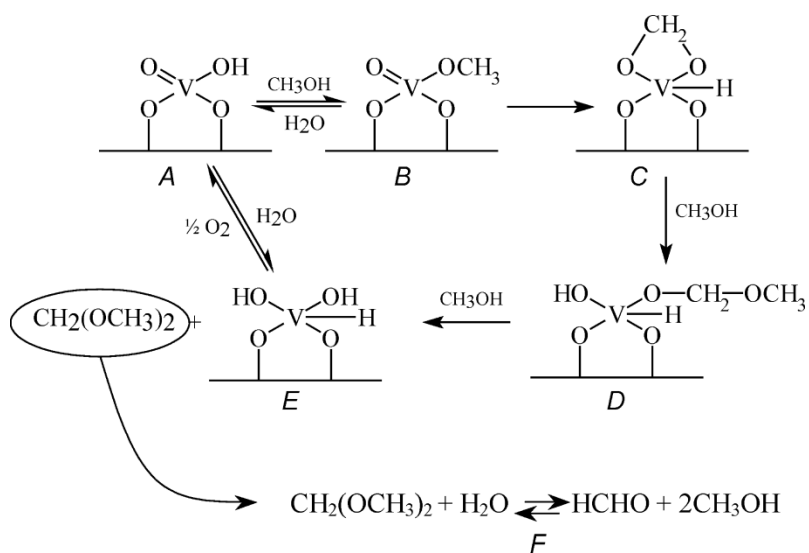


Figura 5. Mecanismo para el ciclo catalítico de oxidación dehidrogenativa de metanol.

Durante años se cuestionó cual es el enlace molecular en el óxido de vanadio soportado responsable de la actividad en diferentes reacciones de oxidación catalítica (43-45). Se pueden distinguir tres tipos de enlaces: enlace terminal $V=O$, enlaces puente $V-O-V$ y $V-O$ -soporte (figura 6).

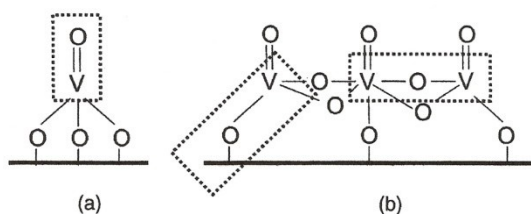


Figura 6: tres posibles enlaces involucrados en la oxidación selectiva de metanol a formaldehído: (a) especie VO_4 monomérica y (b) especies VO_4 poliméricas caracterizadas por enlaces $V=O$, $V-O-V$ y $V-O$ -soporte.

Algunos autores como Ai (46), Anderson (47), Louis y col. (48) y Allison (49) encontraron que el oxígeno terminal ($V=O$) participa en la oxidación de hidrocarburos, mientras que otros autores como Deo y Wachs (50) y Weber (51) sugirieron que los oxígenos que forman parte del enlace puente también están involucrados en reacciones de oxidación.

Witko y col (52) realizaron estudios teóricos referentes al sistema V_2O_5 , analizaron la adsorción de H sobre los tres tipos de oxígenos que se encuentran en la red de V_2O_5 . Ellos construyeron el plano (010) de la superficie con distancias de 1,58 Å para los enlaces $V=O$ y 1,83 Å para los $V-O$ tomando un promedio de los cinco enlaces de este tipo que existen en un monómero. La adsorción del átomo de H la produjeron en forma vertical sobre los distintos oxígenos de la red, concluyendo que una especie OH formada sobre un vanadilo ($V=O$) está fuertemente ligada y sirve como sustracción de H de las especies orgánicas, mientras que en los dos tipos de oxígenos puente (di y tricoordinados a átomos de vanadio) los enlaces son más débiles y pueden desorberse de la superficie.

Busca (42) estudió la adsorción de CH_3OH y de H_2CO sobre catalizadores de V_2O_5 y V_2O_5/SiO_2 , encontrando que el metanol se adsorbe como una especie metoxi sobre ambos catalizadores, mientras que H_2CO se adsorbe débilmente a bajas temperaturas como dioximetileno o polioximetileno.

Sambeth y col. (53) estudiaron la adsorción/oxidación de metanol sobre pentóxido de vanadio. Por análisis de espectrometría de masa de la composición de la fase gaseosa y un estudio de la variación de las propiedades eléctricas de los sólidos, concluyeron que en primer lugar ocurre la adsorción, seguido de la oxidación de metanol a formaldehído, hemimetilal, formiato de metilo, metilal, CO y CO₂, en cantidades que dependen de la temperatura y del tiempo de contacto. Sugirieron un mecanismo de reacción en el cual el metanol primero se oxida a H₂CO. Ésta especie puede desorberse, oxidarse a CO, o condensarse con otra molécula de metanol para dar hemimetilal (figura 7). A su vez, el hemimetilal adsorbido puede oxidarse a formiato de metilo o condensarse con otra molécula de metanol para formar metilal.

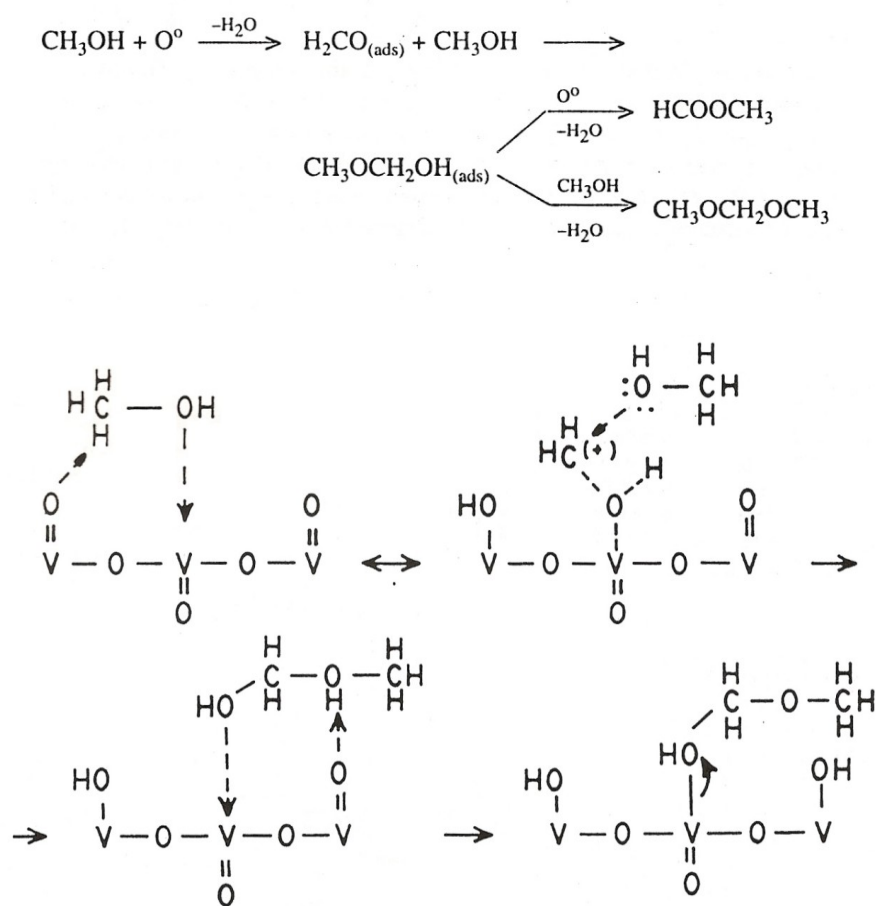


Figura 7: Formación de hemimetilal propuesta por Sambeth y col. (53)

En trabajos posteriores, este mismo autor (54, 55), realizó estudios teóricos y experimentales de la adsorción de metanol sobre el plano (010) del V_2O_5 , determinando que existe una desprotonación del grupo OH del alcohol sobre los oxígenos de la red, mientras que el metanol se adsorbe sobre un ion V como metoxi. La eliminación tiene dos efectos: alta hidroxilación y reducción superficial ($V^{+5} \rightarrow V^{+4}$). Los resultados teóricos confirmaron ambas suposiciones, la eliminación de átomos de H y la formación de grupo metoxi, y demostraron que los oxígenos terminales ($V=O$, O_1) y puentes (O_3) en el plano (010) pueden participar del mecanismo.

Blasco y Lopez Nieto (17) llevaron a cabo la dehidrogenación oxidativa (ODH) de cortas cadenas de alcanos sobre catalizadores de vanadio soportados, concluyendo que los números de coordinación y estados de agregación de las especies superficiales de los óxidos de vanadio soportados y la presencia de sitios ácido-base en los mismos, son factores importantes y deben ser considerados para el desarrollo de catalizadores selectivos en reacciones de ODH.

Los catalizadores VTiO son usados en la industria para la oxidación parcial de hidrocarburos y para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con NH_3 (34). También mostraron buenas propiedades en una variedad de reacciones de oxidación/amoxidación de distintos sustratos orgánicos, tales como alcanos, dienos, alquilpiridinas, tolueno, metanol, etc. (56-64). Briand y col. (65) analizaron la actividad catalítica de V_2O_5 coprecipitado con diferentes concentraciones de TiO_2 . Las pruebas catalíticas se realizaron bajo condiciones integrales y diferenciales. En la primera serie de experimentos (integrales) como productos principales de la oxidación parcial de metanol se obtuvo: formaldehído, formiato de metilo, metilal y CO, CO_2 y dimetil éter en menor concentración. Bajo condiciones de ensayo diferenciales, los resultados mostraron que la actividad catalítica (velocidad de reacción) depende de la concentración de vanadio superficial. A partir del cálculo de TOF se concluyó que tanto la actividad catalítica como la producción de H_2CO disminuyen con la fuerza del enlace $V=O$.

Diversos estudios fueron llevados a cabo para investigar el efecto de compuestos alcalinos u óxidos básicos de V_2O_5 en la performance catalítica de diferentes reacciones (66-69). Generalmente los catalizadores de V_2O_5 bulk y soportados con compuestos alcalinos

mejoran la selectividad a productos de oxidación parcial. Este efecto, principalmente de compuestos de potasio fue explicado por: (i) disminución de los sitios ácidos y/o (ii) cambio en las propiedades REDOX de los catalizadores. Además la adición de potasio influye en la concentración superficial de oxígeno electrofílico (responsable de la oxidación) y de la concentración de oxígeno nucleofílico (responsable de la oxidación parcial) (69). Estudios más recientes de la oxidación parcial de toluenos sustituidos a sus correspondientes aldehídos realizados sobre catalizadores de vanadio conteniendo metales alcalinos, han mostrado que la conversión de tolueno y la selectividad a aldehído cambian con el tamaño del catión alcalino (23). Incrementando el tamaño del catión de Li a Cs disminuye la conversión de tolueno pero aumenta la selectividad a aldehído.

Sobre catalizadores de V_2O_5/Al_2O_3 , con diferentes concentraciones de vanadio se estudió la oxidación total de benceno (70), se observó que el catalizador que contenía mayor concentración de V (20%) fue el más activo en todos los rangos de temperaturas medidos, logrando conversión total a $400^\circ C$ y obteniéndose como único producto formado CO_2 . Además se vio que la velocidad de reacción aumentaba con el incremento en la concentración de V.

4. Trabajos citados

1. **Weckhuysen, B. M., Keller, D. E.** Catal. Today, Vol. 78, pág. 25 (2003).
2. **Kosuge, K.,** J. Phys. Chem. Solids, Vol. 28, pág. 1617 (1967).
3. **Henrich, V., Cox, P.** *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge : University Press (1994).
4. **Cotton, A., Wilkinson, G.** *Química Inorgánica Avanzada*. México : Limusa (1998).
5. **Tracey, A., Willsky, G., Takeuchi, E.** *VANADIUM: chemistry, biochemistry, pharmacology, and practical applications*. Florida : CRC Press Taylor & Francis Group (2007).
6. **Wells, A.F.** *Química Inorgánica Estructural*. Barcelona : Reverté, s.a. (1978).
7. **Frost, R., Erickson, K., Weier, M., Carmody, O.** Spectrochim. Acta Part. A, Vol. 61, pág. 829 (2005).
8. **Greenwood, N. N., Earnshaw, A.** *Chemistry of the Elements* . (2nd ed.) Oxford : Butterworth-Heinemann (1997).
9. **Mendialdua, J., Casanova, R. y Barbaux, Y. J.** Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., Vol. 71, pág. 249 (1995).
10. **Evans, H., Mrose, M.** Acta Cryst., Vol. 11, pág. 56 (1958).
11. **Sawatzky, G. y Post, D.** Phys. Rev. B, Vol. 20, pág. 1546 (1976).
12. **Demeter, M., Neumann, M. y Reichelt, W.** Surf. Sci. , Vols. 454–456, pág. 41 (2000).
13. **Silversmit, G., y otros.** Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 135, pág. 167 (2004).
14. **Chen, Y., Xie, K., Liu, Z.** Appl. Surf. Science, Vol. 126, pág. 347 (1998).
15. **Frederickson, L. D.** Anal. Chem., Vol. 35 (7), pág. 818 (1963).
16. **De Waal, D.** Mar. Res. Bull, Vol. 26, pág. 893 (1991).
17. **Blasco, T., Lopez Nieto, J. M.** Appl. Catal. A: General, Vol. 157, pág. 117 (1997).
18. **Reddy, B.M.** Redox Properties of Metal Oxides. [aut. libro] J.L.G. Fierro. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Florida, USA : CRC Press Taylor & Francis (2005).
19. **Ioffe, V., Patrino, I.** Sov. Phys. Solid State, Vol. 10, pág. 639 (1968).
20. **Weckhuysen, B. M., Keller, D. E.** Catal Today, Vol. 2811, pág. 1 (2002).
21. **Albonetti, S., Cavani, F., Trifiro, F.** Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 38, pág. 414 (1996).
22. **Centi, G.** Appl. Catal. A: General, Vol. 147, pág. 267 (1996).
23. **Burchman, L., Deo, G., Gao, X., Wachs, I.** Top. Catal. , Vol. 11/12, pág. 85 (2000).
24. **Bañares, M.A., Alemany, L.J., Granados, M.L., Faraldos, M, Fierro, J.L.** Catal. Today, Vol. 33, pág. 73 (1997).
25. **Parmaliana, A., Fursteri, F., Mezzapica, A., Scurrill, M.S., Giordano, N.** J. Chem. Soc., Chem. Commun., pág. 751 (1993).
26. **Herman, R.G., Sun, Q., Shi, C., Klier, K., Wang, C.B., Hu, H., Wachs, I., Bashin, M.** Catal. Today, Vol. 37, pág. 1 (1997).
27. **Vassileva, M., Andreev, A., Dancheva, S.** Appl. Catal., Vol. 69, pág. 221 (1991).
28. **Hucknall, D. J.** Selective Oxidation of Hydrocarbons. New York : Academic Press (1974).

29. **Wainwright, M. S., Foster, N. E.** Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 19, pág. 211 (1979).
30. **Dadyburjor, D. B., Jewur, S. S., Ruckenstein, E.** Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 19, pág. 293 (1979).
31. **Gellings, E. J., Bond, G. C.** Catalysis-Specialist Periodical Reports. Londres. G. Webb, pág. 105 (1985).
32. **Kung, H. H.** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 25, pág. 171 (1986).
33. **Bond, G. C., Tahir, S. E.** Appl. Catal., Vol. 71, pág. 1 (1991).
34. **Centi, G., Perathoner, S., Trifiró, F.** Res. Chem. Intermed., Vol. 15, pág. 49 (1991).
35. **Oyama, S. T.** Res. Chem. Intermed., Vol. 15, pág. 165 (1991).
36. **Deo, G., Wachs, I. E., Haber, J.** Crit. Rev. Surf. Chem., Vol. 4, pág. 141 (1994).
37. **Corma, A., Iglesias, M., Sanchez, F.** Catal. Lett., Vol. 39, pág. 153 (1996).
38. **Lee, C. W., Lee, W. J., Park, Y. K.** Catal. Today, Vol. 61, pág. 137 (2000).
39. **Weckhuysen, B., Wachs, I.** *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. San Diego : H.S. Nalwa, Academic Press, Vol. 1, pág. 613 (2001).
40. **Deo, G., Wachs, I.** J. Phys. Chem., Vol. 95, pág. 5889 (1991).
41. **Cozzolino, M., Tesser, R., Di Serio, M., D'Onofrio, P., Santacesaria, E.** Catalysis Today, Vol. 128, pág. 191 (2007).
42. **Busca, G. J.** Mol. Catal., Vol. 50, pág. 241 (1989).
43. **Wachs, I., Deo, G., Weckhuysen, B., Andreini, A., Vuurman, M., De Boer, M., Amiridis, M., J.** Catal., Vol. 161, pág. 211 (1996).
44. **Wachs, I., Jehng, J., Deo, G., Weckhuysen, G., Gulians, G., Benzinger, J.** Catal. Today, Vol. 32, pág. 47 (1996).
45. **Wachs, I., Jehng, J., Deo, G., Weckhuysen, G., Gulians, G., Benzinger, J., Sundaresan, S. J.** Catal., Vol. 170, pág. 75 (1997).
46. **Ai, M. J.** J. Catal., Vol. 77, pág. 279 (1982).
47. **Andersson, A. J.** Solid State Chem., Vol. 42, pág. 263 (1982).
48. **Louis, C., Tatibouët, J., Che, M. J.** J. Catal., Vol. 109, pág. 354 (1988).
49. **Allison, J., Goddard, W. J.** Catal., Vol. 92, pág. 127 (1985).
50. **Deo, G., Wachs, I. J.** Catal, Vol. 129, pág. 307 (1991).
51. **Weber, R. J.** Phys. Chem., Vol. 98, pág. 2999 (1994).
52. **Witko, M., Hermann, k.** *New developments in selective oxidation*. [ed.] Cortés Corverán / Vic Bellón. Elsevier. pág. 36 (1993).
53. **Sambeth, J., Gambaro, L., Thomas, H.** Adsorpt. Sci. Technol., Vol. 12, pág. 171 (1995).
54. **Sambeth, J., Juan, A., Gambaro, L., Thomas, H.** Ads. Sci. Technology, Vol. 15, pág. 517 (1997).
55. **Sambeth, J., Juan, A., Gambaro, L., Thomas, H.** J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 118, pág. 283 (1997).
56. **Slinkard, W. E., Degroot, P. B.** J. Catal., Vol. 68, pág. 423 (1981).
57. **Bond, G. C., Sárkány, A. J., Parfitt, G. D. J.** Catal., Vol. 57, pág. 476 (1979).
58. **Lars, S., Anderson, J. J.** Chem. Soc. Faraday Trans., Vols. 1, 75, pág. 1356 (1979).

59. **Andersson, A., Lundin, S. T.** J. Catal, Vol. 65, pág. 9 (1980).
60. **Andersson, A., Andersson, S.L.T.** Solid State Chemistry and Catalysis. [ed.] R. K., Brazdil, J. F. Grasselli. Washington, DC : Copyright, ACS Symposium Series, Vol. 279, pág. 121 (1985).
61. **Grzybowska, B., Czerwenska, M., Sloczynski, j.** Catal. Today, Vol. 1, pág. 157 (1987).
62. **Deo, G., Wachs, I.** J. Catal., Vol. 146, pág. 323 (1994).
63. **Busca, G., Elmi, A. S., Forzatti, P.** J. Phys. Chem., Vol. 91, pág. 5263 (1987).
64. **Elmi, A., Tronconi, E., Cristiani, C., Martin, J., Forzatti, P., Busca, G.** Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, pág. 387 (1989).
65. **Briand, L., Gambaro, L., Thomas, H.** J. Catal, Vol. 161, pág. 839 (1996).
66. **Ponzi, M., Duschatzky, C., Carrascull, A., Ponzi, E.** Apl. Ctal. A: Gen., Vol. 169, pág. 373 (1998).
67. **Ono, T., Tanaka, Y., Tekeuchi, T., Yamamoto, K.** J. Mol. Catal. A: Chem., Vol. 159, pág. 293 (2000).
68. **Martin, A., Bentrup, U., Wolf, G.** Appl. Catal. A: Gen., Vol. 227, pág. 131 (2002).
69. **Bulushev, D., Kiwi Minsker, L., Zaikovsklapina, O., Ivanov, A.y, V.,.** Appl. Catal. A: Gen., Vol. 202, pág. 243 (2002).
70. **Ferreira, R., de Oliveira, P., Noronha, F.** Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 29, pág. 275 (2001).