

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE N-BUTANO SOBRE CATALIZADORES MÁSICOS Y SOPORTADOS DE ÓXIDOS DE VANADIO Y MAGNESIO. PREPARACIÓN, COMPROBACIÓN Y COMPARACIÓN DE SU COMPORTAMIENTO

Presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela para optar al
Título de Ingeniero Químico por los
Bachilleres:

DÁVILA A. Katherine D.,

OJEDA C. David A.

Caracas, Febrero de 2006

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE N-BUTANO SOBRE CATALIZADORES MÁSICOS Y SOPORTADOS DE ÓXIDOS DE VANADIO Y MAGNESIO. PREPARACIÓN, COMPROBACIÓN Y COMPARACIÓN DE SU COMPORTAMIENTO

TUTORES: Prof. José Papa
Prof. Francisco Yáñez

Presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela para optar al
Título de Ingeniero Químico por los
Bachilleres:
DÁVILA A. Katherine D.,
OJEDA C. David A.

Caracas, Febrero de 2006

Caracas, Febrero de 2006

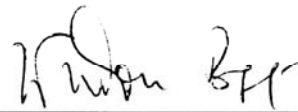
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Katherine del Carmen Dávila Alcalá y David Antonio Ojeda Camejo, titulado:

“DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE N-BUTANO SOBRE CATALIZADORES MÁSICOS Y SOPORTADOS DE ÓXIDOS DE VANADIO Y MAGNESIO. PREPARACIÓN, COMPROBACIÓN Y COMPARACIÓN DE SU COMPORTAMIENTO”

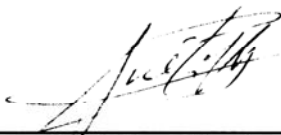
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**.



Prof. Marta Mediavilla
(Jurado)



Prof. Wadou Baré
(Jurado)



Prof. Papa José
(Tutor académico)



Prof. Francisco Yáñez
(Tutor académico)

Dedicatorias

Kathy

A mis padres por darme la vida y brindarme una buena educación... Sin ustedes no habría llegado tan lejos. Los quiero mucho

A mis hermanos Carlos y Erik por ser una gran ejemplo en mi vida, son mis orgullosos.

A mi hermanita Lisette, eres la mejor hermana que se podría tener. Sigue adelante, te falta poco para lograr lo que ahora he alcanzado. T.Q.M

A mi titi, por ser la luz que ilumina mi camino. Lucecita, con tu sonrisa podría alcanzar las estrellas. Te adoro bebé.

A Ronald por apoyarme y creer en mí. Eres lo mejor, Te Amo

A Dayana, María Isabel y David, por ser los mejores amigos que alguien podría tener. Los quiero mucho.

David

A mi abuelo Domingo, con quien no pude compartir mucho en sus últimos días por la elaboración de este tomo, donde quiera que estés espero que te sientas orgulloso.

A toda mi familia por apoyarme y creer en mí durante toda la carrera, sin ustedes el cumplimiento de esta meta hubiera sido mucho más difícil.

A Kathy, realizar esta tesis contigo fue una de las mejores experiencias de la carrera y una de las cosas buenas de haberme quedado aquí en Venezuela y no haberme ido a Italia.

Agradecimientos

Kathy

A Dios por darme todo lo que tengo y ofrecerme grandes oportunidades en mi vida.

Al profesor Papa por darme la oportunidad de trabajar con él y de adquirir los conocimientos que sólo él pudo haberme transmitido.

Al Sr. David, Maribel y Maribelita, por acogerme en su casa y apoyarme en la realización de este trabajo. Los aprecio muchísimo

A mis padres y hermanos, en especial a Erik por ayudarme y apoyarme durante mi carrera.

A Davícito, sin ti no lo hubiese hecho mejor.

A Betty, David, Eva y Jenny, por dejarme formar parte de su vida y ayudarme en todo cuanto han podido.

A Ronald, no te imaginas cuánto has contribuido a lograr este sueño.

A Leo (De Nóbrega y Ocampo), Yre, Rhené, Juan Vicente, El Abuelo, Oswaldo (El Vigilante), Ismael, Sabrina, Richard, Luis, Carlos Luis, Carlos, Lourdes, Juan Miguel y a todas aquellas personas que estuvieron pendientes y nos apoyaron.

David

A Dios por ayudarme y guiarme siempre.

Al profesor Papa por todo el apoyo que nos ofreció durante la elaboración de esta tesis y ser tan especial con nosotros.

A mi familia por darme el apoyo, formación y educación que fueron invaluable en la realización de esta meta.

A Kathy, gracias por todos los buenos momentos que compartimos en esta tesis y estar ahí para enfrentar los malos.

A Ronald por ofrecernos siempre tu ayuda.

A mi compadre Eduardo, mi hermano, gracias por todos estos años de amistad y estar a mi lado en cada una de las metas que he logrado.

A Oscar P. Nacho, Reinaldo, Oscar, Gabriel, Jean Carlo y todos aquellos amigos que han estado siempre conmigo en esos momentos en los que los necesitaba, tanto para rumbear como para enfrentar cualquier problema.

A Rhené, Juan Vicente, Enaida, el abuelo, Leo de Nobrega, Leo Ocampo, Yre, Alba, Renghild, Ismael, Sabrina, Richard, Luis, Carlos Luis, Carlos, Lourdes, Oswaldo (el vigilante) y todos aquellos amigos que compartieron conmigo durante la carrera haciéndola más amena.

**Dávila A., Katherine C.
Ojeda C., David A.**

**DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE N-BUTANO SOBRE
CATALIZADORES MÁSICOS Y SOPORTADOS DE ÓXIDOS DE
VANADIO Y MAGNESIO. PREPARACIÓN, COMPROBACIÓN Y
COMPARACIÓN DE SU COMPORTAMIENTO**

**Tutores académicos: Prof. José Papa y Prof. Francisco Yánez. Tesis. Caracas, U.C.V.,
Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2006, 147 pp.**

Palabras clave: Deshidrogenación oxidativa, n-butano, catalizador, vanadio, magnesio.

Resumen. Con el propósito de superar algunos de los problemas que presenta la deshidrogenación directa, se buscan métodos alternativos siendo el más promisorio la deshidrogenación oxidativa (DHOX). En el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV se han estudiado en los últimos años catalizadores de VMgO, los cuales se muestran activos y selectivos en la DHOX de n-Butano, de igual forma se ha estudiado su método de preparación para poder obtener catalizadores equivalentes a los elaborados en el Instituto Tecnológico de Química (ITQ) ubicado en Valencia – España, por ser un laboratorio altamente reconocido en la preparación de este tipo de catalizadores. En dichos estudios se ha determinado que los catalizadores soportados en sílice y α -alúmina son los que poseen mayores probabilidades de llegar a ser el corazón de la tecnología de la deshidrogenación oxidativa de n-Butano. Debido a ello el presente trabajo consistió en el estudio de la DHOX de n-Butano en catalizadores de VMgO másicos y soportados con un 30% en peso de sílice o α -alúmina y una relación atómica Mg/V = 4. Los catalizadores fueron caracterizados a través de ensayos de DRX, análisis químico por absorción atómica y superficie específica (BET). Se estudió el efecto sobre la estabilidad, selectividad y la conversión que tienen la temperatura de reacción, tiempo de contacto, temperatura de calcinación y una variación en el método de agitación utilizado en la preparación. La composición utilizada en la

alimentación para este estudio fue de $C_4H_{10}/O_2/N_2 = 8/12/80$, la temperatura de reacción osciló en un rango de 480 y 550°C, los tiempos de contacto utilizados fueron 6, 25 y 50 $g_{cat} \text{ min/mol}_{tot}$ y se estudiaron dos temperaturas de calcinación, 600 y 700 °C. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo operado a presión atmosférica. La composición de alimentación se reguló con controladores másicos automáticos, la temperatura de reacción se fijó mediante un horno provisto de un controlador PID, y la corriente de salida se analizó mediante un cromatógrafo de gases. Los productos obtenidos durante la DHOX fueron 1-buteno, c-2-buteno, t-2-buteno, 1,3-butadieno, CO y CO₂. Se encontró que el nuevo método de preparación de los catalizadores genera una mayor actividad y mejor selectividad en el catalizador comparado con los catalizadores estudiados por *Malaver y Rosato (2004)* y *Farias y Pedroza (2005)*, los cuales estudiaron el método de preparación en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV. Los catalizadores másicos calcinados a 700°C mostraron una mejor estabilidad pero menor actividad que los calcinados a 600°C, sin embargo la mayoría de los catalizadores másicos calcinados a 700°C presentaron problemas durante su estabilización, observándose un aumento descontrolado en la temperatura de reacción causando su desactivación. Los catalizadores másicos preparados no sólo reproducen el comportamiento de los catalizadores preparados en el ITQ, sino que tiende a mejorarlos en cuanto a selectividad se refiere. El catalizador soportado en sílice se mostró ligeramente menos activo en comparación con el preparado en el ITQ, pero presentó una mayor selectividad a butenos y butadienos. Para el catalizador soportado en α -alúmina se obtuvo prácticamente el mismo comportamiento que el preparado en el ITQ, pero mostró una menor dispersión en los resultados obtenidos. Los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador másico, al presentar la mayor actividad y selectividad total hacia olefinas. Los de α -alúmina presentaron mejor actividad y selectividad total que los catalizadores soportados en sílice, lo que pudo haber sido debido al mayor carácter ácido de la sílice. Los catalizadores preparados presentaron características estructurales muy similares a los preparados en el ITQ. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se concluyó que se logró transferir la tecnología requerida para la preparación de catalizadores de VMgO para la DHOX de n-Butano, logrando mejorar adicionalmente la actividad y selectividad con respecto a los catalizadores preparados en el ITQ.

CONTENIDO	Pág
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
OBJETIVOS	5
General.....	6
Específicos.....	6
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
CAPÍTULO I	
Aspectos Generales de la Catálisis	8
1.1. Catálisis.....	9
1.1.1. Historia.....	9
1.1.2. Clasificación de la catálisis.....	10
1.1.2.1. Catálisis homogénea.....	11
1.1.2.2. Catálisis heterogénea.....	11
1.1.2.3. Mecanismo de la Catálisis.....	12
1.1.3. Catalizadores.....	12
1.1.3.1. Aspectos básicos.....	13
1.1.3.1.1. Agente activo.....	14
1.1.3.1.2. Actividad.....	14
1.1.3.1.3. Selectividad.....	14
1.1.3.1.4. Estabilidad.....	14
1.1.3.1.5. Porosidad.....	15
1.1.3.1.6. Soporte.....	15
1.1.3.1.7. Promotores.....	16
1.1.3.1.8.1. Tipos de Promotores.....	17
1.1.3.1.8. Inhibidores.....	19
1.1.3.2. Desactivación de los catalizadores.....	19
1.1.3.2.1. Sinterización.....	20

1.1.3.2.2.	Venenos	20
1.1.3.2.3.	Ensuciamiento	21
1.1.3.3.	Reproducibilidad de la catálisis	21
1.1.3.4.	Métodos de preparación de catalizadores	23
1.1.4.	Adsorción de superficies sólidas	25
1.1.4.1.	Adsorción física	25
1.1.4.2.	Adsorción química	26
1.2.	Reactores químicos empleados en catálisis.....	27

CAPÍTULO II

Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos Ligeros.....	31
2.1. Deshidrogenación Directa.....	33
2.2. Deshidrogenación Oxidativa (DHOX).....	35
2.3. Deshidrogenación Oxidativa del n-Butano	39
2.3.1. Mecanismo de reacción en la DHOX del n-butano.	39
2.3.2. DHOX del n-butano empleando distintos catalizadores.	44
2.3.3. DHOX del n-butano empleando catalizadores de Vanadio como especie activa	46
2.3.4. Influencia del soporte en los catalizadores de Vanadio	53
2.3.5. Influencia del tipo de promotor en los catalizadores de Vanadio	58
2.3.6. Efecto de la Temperatura	62
2.3.6.1. Reactores recomendados para la DHOX.....	63
2.3.7. Estudios Realizados en La Universidad Central de Venezuela.	66

CAPÍTULO III

Metodología Experimental.....	74
3.1. Materiales.....	75
3.1.1. Gases empleados	75
3.1.2. Catalizadores empleados.....	76

3.1.2.1.	Preparación de catalizadores	76
3.1.2.1.1.	Preparación de catalizadores máxicos	77
3.1.2.1.2.	Preparación de catalizadores soportados.....	77
3.1.2.2.	Calcinación de los catalizadores.	78
3.1.3.	Materiales de Laboratorio	79
3.2.	Descripción del equipo.....	79
3.3.	Procedimiento Experimental.....	82
3.3.1.	Preparación del lecho catalítico.	82
3.1.1.	Montaje del lecho catalítico en el reactor.	84
3.3.2.	Oxidación del catalizador.....	85
3.3.3.	Pruebas catalíticas realizadas	86

CAPÍTULO IV

Resultados y Análisis	89	
4.1.	Análisis de estabilidad.....	92
4.2.	Estudio de los catalizadores máxicos	97
4.3.	Estudio de los catalizadores soportados.....	103
4.3.1.	Catalizadores soportados sobre sílice (SiO ₂)	105
4.3.2.	Catalizadores soportados en α -alúmina (Al ₂ O ₃).....	109
4.4.	Comparación entre catalizadores máxicos y soportados	114
4.5.	Verificación del método de preparación	117

CAPÍTULO V

Conclusiones	124	
5.1.	Análisis de estabilidad.....	126
5.2.	Estudio de los catalizadores máxicos	126
5.3.	Catalizadores soportados sobre sílice (SiO ₂)	127
5.4.	Catalizadores soportados en α -alúmina (Al ₂ O ₃).....	127

ÍNDICE GENERAL

5.5. Comparación entre catalizadores másicos y soportados	127
5.6. Verificación del método de preparación	128
CAPÍTULO VI	
Recomendaciones	129
BIBLIOGRAFÍA	131
APÉNDICES	138

CONTENIDO	Pág
Figura N° 1.a) - Reactor de lecho fijo.....	28
Figura N° 1.b) - Reactor de lecho fluidizado.....	28
Figura N° 1.c) - Reactor de lecho móvil.....	29
Figura N° 2. Equilibrio en el sistema n-Butano \leftrightarrow n-Butenos \leftrightarrow 1,3-Butadieno a 1 atm, con n-moles inertes por moles totales de C4.....	34
Figura N° 3. Mecanismo simplificado para la DHOX de n-butano sobre especies de Vanadio dispersas.....	40
Figura N° 4. Esquema de reacción para la DHOX del n-butano.....	41
Figura N° 5. Mecanismo de reacción para la deshidrogenación de n-butano.....	42
Figura N° 6. Mecanismo de reacción para la DHOX.....	43
Figura N° 7. Mecanismo para la deshidrogenación oxidativa de n-butano en catalizadores de vanadio soportados en óxidos.....	44
Figura N° 8. Esquema del reactor fluidizado de dos zonas.....	65
Figura N° 9. Esquema de un reactor tipo Riser.....	66
Figura N° 10. Esquema del reactor tubular de cuarzo.....	80
Figura N° 11. Esquema general del equipo a utilizar.....	81
Figura N° 12. Montaje del lecho catalítico en el reactor.....	85
Figura N° 13. Rampa de calentamiento para la oxidación del catalizador.....	86
Figura N° 14. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la estabilidad de catalizadores máxicos para la DHOX de n-butano ($t_c = 6$).....	93
Figura N° 15. Estudio de Difracción de Rayos X. A.- Catalizador calcinado a 600°C. B.- Catalizador calcinado a 700°C.....	95
Figura N° 16. Efecto de la temperatura y los tiempos de contacto en la DHOX de n-Butano empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C.....	98

Figura N° 17. Efecto de la conversión sobre la relación de selectividades en la DHOX de n-butano empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C a diferentes tiempos de contacto. A.- Relación de selectividades [butadieno/Olefinas] B.- Relación de selectividades [CO _x /Olefinas].	99
Figura N° 18-A. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C. Estudio actual	101
Figura N° 18-B. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C. Farías y Pedroza (2005).....	101
Figura N° 18-C. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C. Granieri y Cuervo (2002).....	102
Figura N° 19. Efecto de la conversión sobre la relación de selectividades en la DHOX de n-butano empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C a diferentes tiempos de contacto. A.- Relación de selectividades [CO _x /Olefinas]. B.- Relación de selectividades [butadieno/Olefinas]	106
Figura N° 20. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en sílice. A.-Estudio actual. B.-Estudio realizado por Blanco y Reinoso (2000).....	108
Figura N° 21-A. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en α-alúmina. Relación de selectividades [butadieno/Olefinas]	110
Figura N° 21-B. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en α-alúmina. Relación de selectividades [CO _x /Olefinas].	111
Figura N° 22-A. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en α-alúmina. Estudio actual.....	112

Figura N° 22-B. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en α -alúmina. Estudio realizado por Rojas y Padilla (2004)..... 113

Figura N° 23. Relación de selectividades para los distintos catalizadores preparados. A.- Relación de selectividades COx/(Olefinas). B.- Relación de selectividades Butadieno/Olefinas..... 115

Figura N° 24. Difractogramas de Rayos X para los catalizadores másicos. A. Instituto de Tecnología Química (ITQ)- B.- Laboratorio de Refinación y Petroquímica 118

Figura N° 25. Difractogramas de Rayos X para los catalizadores soportados en α -Alúmina. A. Instituto de Tecnología Química (ITQ)- B.- Laboratorio de Refinación y Petroquímica..... 119

Figura N° 26. Difractogramas de Rayos X para los catalizadores soportados en Sílice. A. Instituto de Tecnología Química (ITQ)- B.- Laboratorio de Refinación y Petroquímica 120

CONTENIDO	Pág
Tabla N° 1. Energías de Gibbs (KJ/mol) de las reacciones de obtención de olefinas a partir de las correspondientes parafinas, a 500 °C.....	36
Tabla N° 2. Actividad de las especies de óxido de vanadio y propiedades catalíticas de los catalizadores basados en vanadio	61
Tabla N° 3. Gases empleados en las experiencias.....	75
Tabla N° 4. Flujos de los gases alimentados al reactor para una relación molar de 8:12:80 para diferentes tiempos de contactos.	88
Tabla N° 5. Valores de superficie específica para cada catalizador preparado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV.	121
Tabla N° 6. Valores de superficie específica para cada catalizador preparado en el Instituto de Tecnología Química.....	121
Tabla N° 7. Relación Atómica Magnesio/Vanadio de los catalizadores preparados en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV	122

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La demanda de dienos y alquenos se ha incrementado a nivel mundial debido al crecimiento de la industria química y petroquímica. La Deshidrogenación Oxidativa de alcanos livianos (C_2 - C_4) para la producción de alquenos se presenta como una alternativa a la pirólisis térmica y a la deshidrogenación catalítica. La Deshidrogenación Oxidativa de alcanos es potencialmente más económica, ya que siendo una reacción exotérmica, no requiere de una entrada externa de calor que origina limitaciones termodinámicas.

Asimismo, aunado al bajo costo de los alcanos livianos y al hecho de que ellos representan generalmente un impacto ambiental aceptable debido a su baja reactividad química, los mismos proveen incentivos para usarlos como alimentación en la elaboración de productos químicos. Adicionalmente, la producción de alquenos es rentable debido a su alto valor agregado, siendo el costo de los mismos aproximadamente el doble de sus correspondientes alcanos.

Venezuela es un país con alta potencialidad para la producción de gas, fuente importante de alcanos ligeros. Para el año 1998 las reservas de gas alcanzaban el valor de 226 trillones de pies cúbicos (TPC), de las cuales 146 corresponden a reservas probadas (132 asociadas a la extracción del petróleo y 14 no asociadas). Debido a ello, en la escala mundial de productores, Venezuela ocupa el 8° lugar en cuanto a reservas probadas, mientras que ocupa el lugar 13° en consumo, incluso detrás de países como México y Argentina.

Venezuela presenta una gran capacidad de expansión debido a que el incremento en las reservas probadas de Gas Natural provocará un aumento en la producción de hidrocarburos C_4 y C_5 . Esto a su vez estimula el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la producción de olefinas a partir de n-butano, por ejemplo la Deshidrogenación Oxidativa (DHOX).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Este proceso ofrece la posibilidad de evitar o minimizar varios de los problemas de la deshidrogenación clásica como lo son: a) conversión limitada por el equilibrio termodinámico, b) altas temperaturas de reacción, c) la desactivación del catalizador por la formación de coque y d) la obtención de grandes cantidades de sub-productos debido a las reacciones de craqueo. La DHOX permite eliminar los inconvenientes mencionados anteriormente, ya que su reacción global es exotérmica y la temperatura de operación es más baja, eliminando así las posibilidades de craqueo.

El principal problema asociado con la deshidrogenación oxidativa de alcanos es la formación de óxidos de carbono por la oxidación no selectiva de los hidrocarburos. Durante los últimos años se ha determinado que los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado sobre óxidos metálicos son activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de alcanos de bajo peso molecular. De allí radica la necesidad de continuar realizando estudios basados en el uso de los catalizadores de VMgO para la Deshidrogenación Oxidativa de n-butano bajo diferentes condiciones de operación, con el objetivo de alcanzar resultados satisfactorios que permitan reemplazar la actual tecnología.

Hasta ahora, en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela se han preparando, analizando y estudiando catalizadores aptos para la DHOX de n-butano, con el fin de mejorar y enriquecer algunas de las características de éstos como lo son: actividad, selectividad y resistencia mecánica. Para ello, se han estudiado catalizadores preparados en el Instituto Tecnológico de Química (ITQ) ubicado en la ciudad de Valencia - España, por ser un laboratorio altamente reconocido en la preparación de catalizadores en esta área, de igual forma se ha estudiado el método de preparación para lograr obtener en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV, catalizadores con características similares a los preparados en el ITQ.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Dicha investigación, hasta ahora, ha permitido clasificar los catalizadores basados en óxidos de vanadio y magnesio (VMgO) como activos y selectivos para la DHOX de alcanos de bajo peso molecular, especialmente el n-butano. Adicionalmente, han determinado que los catalizadores soportados en sílice y α -alúmina son los que poseen mayores probabilidades de llegar a ser el corazón de la tecnología de la deshidrogenación oxidativa.

OBJETIVOS



GENERAL

- Estudiar el comportamiento de los catalizadores de óxidos de Vanadio y Magnesio máxicos y soportados sobre sílice y alúmina al 30% en peso, analizar el efecto que ejercen las variables operativas sobre el comportamiento y estabilidad de estos catalizadores y evaluar la capacidad de transferir tecnología.

ESPECÍFICOS

- Desarrollar una variante en el método de agitación durante la preparación de los catalizadores y observar su efecto sobre la reproducibilidad y la estabilidad de los mismos.
- Estudiar la influencia del tipo de soporte sobre la actividad y la selectividad de los catalizadores de óxidos de Vanadio y Magnesio, estableciendo las debidas comparaciones entre ellos.
- Estudiar el efecto de las variables de operación tales como la temperatura de reacción y el tiempo de contacto sobre el comportamiento de los catalizadores preparados.
- Realizar estudios comparativos entre los resultados obtenidos para el presente trabajo y los reportados por otros autores que hayan estudiado la DHOX de n-butano bajo las mismas condiciones de operación.
- Realizar ensayos de Difracción de Rayos X y absorción atómica para verificar que la variante en el método de preparación permite reproducir catalizadores aptos para la Deshidrogenación Oxidativa de n-butano.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO I

ASPECTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS

En este capítulo se presentarán los aspectos teóricos más importantes que permitirán estudiar la Deshidrogenación Oxidativa del n-Butano, tomando en cuenta todos los factores que en ella intervienen.

1.1. Catálisis

1.1.1. Historia

La reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación del vino, la cual según análisis de textos antiguos debió haber empezado aproximadamente 5 000 años A.C. Ésta es una reacción de catálisis enzimática, en la cual la enzima *zimasa* transforma selectivamente los azúcares en alcohol. Posteriormente el hombre utilizó cenizas de madera como catalizador en la hidrólisis de grasas animales para la manufactura de jabón.

En la Edad Media la química era estudiada principalmente por los alquimistas, los cuales observaron que ciertas reacciones químicas se podían llevar a cabo al agregar ciertas sustancias o elementos ajenos a la reacción. Sin embargo no fue hasta principios del siglo XIX que hubo una generalización de los hechos cuando en 1836 Berzelius propuso el concepto de catálisis.

El concepto enunciado por Berzelius fue el siguiente: "Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas. Yo la llamaré *fuerza catalítica* y llamaré a la descomposición de sustancias por esta fuerza *catálisis*, de manera similar que a la descomposición de sustancias por la afinidad se le llama *análisis*."

Entre los casos que estudió Berzelius, se encuentran la conversión del almidón en azúcar en presencia de ácidos, la descomposición del peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas y la combinación del hidrógeno y el oxígeno en la superficie del platino esponjoso. En estos tres ejemplos, los ácidos, los iones alcalinos y el platino esponjoso, son los materiales que aumentaban la velocidad pero permanecían sin modificarse en la reacción. [Levenspiel, 1987]

En 1901 Ostwald ideó aprovechar la variación de la velocidad de reacción como medida de la acción catalítica y propuso la definición de catalizadores como toda sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin aparecer en los productos finales. [Raymond, 1961]

Los avances en la práctica de la catálisis desde aquel tiempo han sido tal que hoy en día las industrias químicas y de refinación se basan principalmente en reacciones catalíticas. [Mc Ketta, 1977]

1.1.2. Clasificación de la catálisis

Las reacciones catalíticas se pueden clasificar como reacciones homogéneas o heterogéneas. Ambas clases tienen condiciones y efectos diferentes aunque la gran mayoría de los procesos industriales corresponden a sistemas heterogéneos. Aun así el estudio de sistemas homogéneos puede arrojar mucha luz sobre la naturaleza de las reacciones heterogéneas. Los dos sistemas, homogéneos y heterogéneos se diferencian de la siguiente manera:

1.1.2.1. Catálisis homogénea

- Los catalizadores y componentes de reactantes y productos están en el mismo estado físico y permanecen sólo en una fase.
- El catalizador está distribuido uniformemente a través del sistema y la movilidad del catalizador es la misma que la de los otros componentes.
- El catalizador actúa por su masa y el coeficiente de velocidad es proporcional a la concentración del catalizador en el sistema.

1.1.2.2. Catálisis heterogénea

- Los catalizadores y componentes de reactantes y productos están en diferente estado físico o si están en el mismo estado físico tienen diferentes fases separadas por una superficie.
- El catalizador no está uniformemente distribuido a través del sistema y la movilidad del catalizador es diferente (usualmente baja) de aquella de los otros componentes.
- El catalizador actúa según su superficie y el coeficiente de velocidad es proporcional al área del catalizador expuesta a la reacción, al porcentaje de difusión de los reactantes hacia la superficie del catalizador y a los productos de la superficie del catalizador.

1.1.2.3. Mecanismo de la Catálisis ^[Levenspiel, 1987]

A continuación, se presentan las etapas a través de las cuales la catálisis actúa sobre un sistema reaccionante, las cuales se describen mediante procesos físicos y químicos:

Etapas 1: Difusión de los reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.

Etapas 2: Difusión de los reactantes a través de los poros del catalizador

Etapas 3: Se adsorbe una molécula en la superficie y queda ligada a un centro activo.

Etapas 4: Reacciona con otra molécula situada en un lugar adyacente (mecanismo de doble centro), con una procedente de la corriente gaseosa (mecanismo de un sólo centro), o simplemente se descompone en dicho lugar (mecanismo de un solo centro).

Etapas 5: Los productos se desorben desde la superficie, con lo cual el centro activo queda libre.

Etapas 6: Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.

Etapas 7: Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido

Por otra parte, se supone que existe equilibrio entre todas las especies de moléculas: reactantes y productos libres, reactantes ligados, productos intermedios, y productos que intervienen en estos tres procesos.

1.1.3. Catalizadores

Un *catalizador* es una sustancia que es capaz de acelerar una reacción química permaneciendo él mismo inalterado (no se consume durante la reacción). Muchos de los catalizadores actúan aumentando la superficie que permite encontrarse y unirse o separarse a dos o más reactivos químicos. Los catalizadores no alteran el balance

energético final de la reacción química, sino que sólo permiten que se alcance el equilibrio con mayor o menor velocidad.

Las funciones básicas de un catalizador se presentan a continuación: [Smith, 1991]

- Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción homogénea (no catalítica).
- En el ciclo de la reacción, los centros de catálisis activos se combinan con cuando menos un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo, y así sucesivamente.
- Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeñas para formar grandes cantidades del producto.
- La conversión de equilibrio no es alterada por la catálisis. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema en equilibrio también cataliza la reacción inversa.
- El catalizador puede afectar radicalmente a la selectividad.

1.1.3.1.Aspectos básicos

Para entender las funciones básicas del catalizador y los efectos que tiene el mismo sobre una reacción química, es sumamente necesario tomar en cuenta ciertos factores que tienen que ver con la naturaleza y las características del mismo. A continuación se destacan algunos de estos factores con una breve explicación de ellos.

1.1.3.1.1. Agente activo

El *agente activo* es el responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, la misma puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

1.1.3.1.2. Actividad

La *actividad* es la consecuencia directa del efecto acelerador y se puede definir como la velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por moles de catalizador. Para algunos catalizadores se prefiere dar esta velocidad corregida por área del catalizador o normalizada por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción.

1.1.3.1.3. Selectividad

Se entiende por *selectividad* la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no afectando a las demás. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado pueden obtenerse productos que contengan predominantemente las sustancias deseadas a partir de una alimentación determinada. ^[Levenspiel, 1987]

1.1.3.1.4. Estabilidad

Es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil. La vida de operación de un catalizador debe ser

evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

1.1.3.1.5. Porosidad

La estructura porosa de un catalizador produce una cantidad considerable de superficie específica interna por unidad de peso del catalizador. Debido al mecanismo tan complejo que implica la catálisis, la estructura y el área interna de los poros del catalizador desempeñan papeles importantes en la determinación de varios parámetros tales como: actividad catalítica, selectividad, permeabilidad, difusividad, conductividad térmica y resistencia mecánica.

1.1.3.1.6. Soporte

La función mecánica del *soporte* es actuar como una base o esqueleto para el componente catalítico. Ello sirve para reducir las pérdidas por sinterización y prestar fuerza y vigor físico al catalizador. Aparte de su función puramente mecánica, otros efectos deseados en un soporte incluyen: ^[Emmet, 1954]

- Dar una superficie de contacto más extensa del agente activo y en relación a ello mejorar la actividad catalítica en aquellos casos en los cuales este agente, por sí mismo, tiene baja área superficial. Lo anterior es particularmente importante con agentes costosos como el platino.
- Aumentar la estabilidad del catalizador manteniendo los cristales finos del constituyente activo lo suficientemente apartados como para que la sinterización ocurra.

- Modificar favorablemente la actividad o la selectividad del catalizador así como la resistencia a los venenos, entre otros, del constituyente activo.
- Mejorar la actividad a través del aumento de la accesibilidad de la superficie activa.
- El aumento de la superficie activa resultante del uso de un soporte podría originar una disminución en la sensibilidad hacia los venenos.
- Ayudar a disipar el calor y prevenir el sobrecalentamiento local, lo cual podría causar sinterización ocasionando una pérdida de la superficie activa.
- Proporcionar resistencia a la atrición.
- Ayuda a controlar el número de centros activos y las distancias entre ellos.

Los soportes se utilizan básicamente en catálisis heterogénea ya que esta clase de sistemas utiliza un área superficial grande. Por ejemplo, los catalizadores metálicos se depositan en la superficie de un soporte, proporcionando una distribución más uniforme del catalizador, obstaculizando la segregación por sinterización y aumentando la estabilidad y vida del catalizador. Algunos de los soportes más utilizados son: alúminas, zeolitas, sílicas, carbón y sílice-alúminas.

1.1.3.1.7. Promotores

Un *promotor* es definido como una sustancia que es añadida al catalizador durante su preparación en pequeñas cantidades (usualmente menos del 10%), el cual por sí mismo presenta una pequeña actividad, y le imparte al catalizador una mejor actividad, estabilidad o selectividad para la reacción deseada.

Estos compuestos se pueden incorporar al catalizador en cualquiera de las etapas de su preparación. El modo y el momento de su adición son a veces importantes. Así como en algunos casos los promotores aumentan la actividad del catalizador, en otros

se agregan para retardar reacciones laterales indeseables o para aumentar la estabilidad de la fase activa.

Dentro de las funciones más importantes del promotor se pueden destacar las siguientes:

- En cuanto a la resistencia a impurezas, el promotor protege la fase activa de venenos o impurezas provenientes de reactantes o del proceso de reacción.
- En cuanto a la textura, el promotor inhibe el crecimiento o la aglomeración de las partículas de fase activa.
- En cuanto al efecto electrónico/estructural, el promotor se diluye en la fase activa y altera el carácter electrónico

1.1.3.1.8.1. Tipos de Promotores ^[Emmet, 1954]

Promotores Estructurales: Probablemente el tipo de promoción más importante es aquella en la cual el promotor aumenta el área superficial del componente activo. Usualmente, pero no siempre, esto involucra un incremento en la estabilidad del catalizador debido a la pérdida de superficie durante su uso. Este tipo de promotor, a menudo, ha sido designado en la literatura como un estabilizador.

El incremento en la estabilidad estructural puede ser visualizado, en la mayoría de los casos, como un incremento en el punto de fusión del componente activo como resultado de la presencia del promotor. Esto puede ocurrir cuando el promotor forma una solución sólida con el componente activo. En algunos casos, un promotor estructural podría estabilizar la estructura del soporte y sólo afectaría indirectamente el área superficial del componente activo.

Promotores de Acción Dual: En algunos casos de catálisis, más de una reacción debería ser catalizada para alcanzar completamente los resultados deseados. En otros casos, el promotor debería actuar para catalizar una de las reacciones. El mejor ejemplo de esta acción dual del promotor se ubica en la isomerización de parafinas con un catalizador en gel de Níquel-Sílica-Alúmina. Aparentemente, los centros activos para ambos hidrógenos y la transferencia del protón son requeridas para esta reacción. La alúmina, en este caso, podría ser considerada como un promotor del tipo acción dual.

Promotores Electrónicos: Las reacciones sobre superficies metálicas que involucran hidrógeno han sido empleadas para describir el carácter electrónico de los sistemas metálicos, o en otras palabras la capacidad de los sistemas metálicos para aceptar y dar electrones a la superficie. Los metales sin orbitales libres, como el cobre y el oro, presentan una baja atracción para el hidrógeno y no lo adsorbe fuertemente en su estado puro. Este tipo de metal es un pobre catalizador de hidrogenación, probablemente porque el hidrógeno adsorbido tiende a ser tan hermético como para ser útil para la reacción. Las actividades catalíticas más altas son alcanzadas con metales tales como el níquel y el platino los cuales tienen pocos orbitales libres de manera tal que el hidrógeno sea adsorbido, pero puede ser liberado con facilidad por otro reactante.

Promotores Selectivos: Se emplean en casos donde más de una reacción es posible, para que guíe la reacción y evite reacciones colaterales que generen productos indeseados.

Existen otros tipos de promotores empleados en la industria y el laboratorio tales como los promotores de difusión y de cambio de fase, entre otros.

1.1.3.1.8. Inhibidores [Emmet, 1954]

Denominados antiguamente catalizadores negativos, los *inhibidores* son sustancias que, cuando son añadidas durante el proceso de preparación de catálisis en pequeñas cantidades, originan un empobrecimiento de la actividad, selectividad o estabilidad catalítica. En otras palabras, tienen una función contraria al promotor.

Como los promotores, los inhibidores pueden actuar de muchas formas y pueden ser clasificados de manera similar.

1.1.3.2.Desactivación de los catalizadores [Levenspiel, 1987]

También debe considerarse la existencia de diferentes mecanismos de desactivación, que dan por resultado la pérdida de eficiencia catalítica y que incluyen: la desactivación por sinterización, envenenamiento y ensuciamiento.

La desactivación puede ser uniforme (en todos los centros activos) o selectiva, en cuyo caso atacan y desactivan preferentemente los centros más activos que son los que suministran la mayor parte de la actividad del catalizador.

Existen cuatro formas por las que puede originarse la desactivación [Levenspiel, 1987]

Desactivación en paralelo: ocurre cuando un producto de reacción se deposita sobre la superficie y la desactiva.

Desactivación en serie: ocurre cuando un producto de reacción se descompone o reacciona posteriormente dando una sustancia que se deposita sobre la superficie y la desactiva.

Desactivación lateral: ocurre cuando una impureza de la alimentación se deposita sobre la superficie o reacciona dando una sustancia que ataca la superficie y la desactiva.

Desactivación independiente: se produce cuando hay una modificación estructural o sinterización de la superficie del catalizador, debida a la exposición del catalizador a condiciones extremas como por ejemplo la temperatura.

1.1.3.2.1. Sinterización

A temperaturas elevadas ocurre un crecimiento cristalino del catalizador, lo cual origina que la superficie del mismo vaya disminuyendo rápidamente. A este fenómeno se le conoce con el nombre de *sinterización*. Esto conlleva a una pérdida en la actividad del catalizador.

1.1.3.2.2. Venenos ^[Emmet, 1954]

Los *venenos* representan todas aquellas impurezas presentes en la corriente gaseosa y que tienen un efecto adverso sobre el desarrollo de la catálisis. Esto no incluye reactantes, agentes añadidos durante la preparación de los catalizadores (inhibidores) o productos de la reacción tales como el coque o el hollín. Existen distintos tipos de venenos los cuales se mencionan a continuación:

Venenos de Adsorción Química: éste disminuye la actividad del catalizador por conversión de los sitios activos en un compuesto de superficie inactiva y afectando el número de electrones libres o desapareados desde el punto de vista de la reacción catalítica.

Venenos de Selectividad: son aquellos que tienen influencia en la selectividad del catalizador. La selectividad usualmente se empobrece progresivamente con el tiempo.

Venenos de Estabilidad: éstos disminuyen la estabilidad estructural del catalizador. El mejor ejemplo de ello es el envenenamiento por tratamiento con vapor de los catalizadores a base de sílica o alúmina en gel. El envenenamiento de este tipo es caracterizado por una disminución gradual en la actividad y el área superficial.

Venenos por Difusión: este tipo de envenenamiento puede ocurrir si los poros son bloqueados impidiendo una difusión de los reactantes hacia la superficie interna. Este envenenamiento es encontrado principalmente en catalizadores granulares o encapsulados, los cuales tienen un área externa relativamente pequeña

1.1.3.2.3. Ensuciamiento

El *ensuciamiento* se define como la deposición permanente de carbono sobre los catalizadores durante el procesamiento químico de hidrocarburos y otras sustancias orgánicas. Estos depósitos se originan, básicamente, debido al empleo de altas temperaturas durante las reacciones ocasionando un craqueo térmico de las moléculas que conforman los compuestos, produciendo coque con la subsiguiente consecuencia de la disminución en la actividad del catalizador. Una forma de eliminar el ensuciamiento es la regeneración del catalizador.

1.1.3.3. Reproducibilidad de la catálisis [Szabó y Kalló, 1976]

La reproducibilidad de los catalizadores es influenciada por diversos factores. Específicamente, el problema puede ser discutido sólo para un catalizador y una reacción dada, no obstante se pueden realizar algunas observaciones generales independientemente de tales casos particulares.

Es generalmente aceptado que las propiedades de los catalizadores dependen en su mayoría de su composición química, las cuales pueden ser variadas dentro de límites permisibles. Evidentemente, las actividades específicas de los catalizadores pueden

ser comparadas sólo en el caso de que tengan composiciones químicas idénticas. Se asume generalmente que muchos tipos de impurezas pueden afectar las propiedades catalíticas notablemente aún cuando estén presentes en bajas concentraciones.

En general, los catalizadores metálicos son más sensibles a la presencia de pequeñas cantidades de materiales extraños en comparación a los catalizadores compuestos por óxidos. Así por ejemplo, la actividad catalítica de los catalizadores de alúmina o sílica que contienen de 0,1 a 0,2 moles de iones metálicos alcalinos por gramo de catalizador es considerablemente reducida en la deshidratación de alcoholes, en el craqueo de cumeno y en las reacciones isomerización. Por el contrario, la actividad del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la deshidratación del etanol y en la isomerización del propileno es generalmente mejorada en la presencia de tales impurezas en concentraciones que no excedan el 0,1 % en peso. Las impurezas podrían también tener su efecto sobre la selectividad.

Las impurezas de los catalizadores deberían ser conocidas lo más exactamente posible, observando y tomando en cuenta tanto la composición como la concentración. Esto se refiere particularmente a productos técnicos, los cuales podrían contener materiales extraños en muy altas concentraciones. Tomando en cuenta tanto la demanda como la composición química, la reproducibilidad evidentemente depende de la estructura física (superficie específica, estructura del poro, distribución de los poros, etc.). Se sabe, que la actividad de un catalizador sólido depende de la actividad catalítica por unidad de superficie (actividad específica) y la magnitud de la superficie disponible de las moléculas reactantes. El método de preparación del catalizador podría tener efecto sobre ambos factores.

Para estudiar, interpretar y medir la reproducibilidad de los catalizadores se necesita tomar en cuenta muchos factores tales como la pureza de los mismos, la estabilidad

del catalizador durante las mediciones, la inhibición difusional (lo cual afecta la selectividad) y las condiciones experimentales, las cuales deberían ser escogidas de manera tal que la superficie esté en equilibrio estacionario con la mezcla reaccionante.

1.1.3.4. Métodos de preparación de catalizadores ^[Smith, 1991]

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas, tales como área superficial, tamaño de los poros, tamaño de partícula y estructura de la misma, también tienen influencia sobre la actividad. Estas propiedades quedan determinadas en buena parte por los procedimientos de preparación. Se hace una distinción entre las preparaciones en las cuales todo el material constituye el catalizador, y aquellas en las que el ingrediente activo está dispersado en un material de soporte o portador que tiene una gran área superficial. El primer tipo de catalizador se prepara generalmente por precipitación, formación de un gel o una mezcla simple de los componentes.

La precipitación es un método para obtener el material sólido en una forma porosa. Consiste en añadir un agente precipitante a soluciones acuosas de los componentes deseados. Los pasos subsecuentes en el proceso son: lavado, secado, y, algunas veces, calcinación y activación. Algunas variables tales como concentración de las soluciones, temperatura, tiempo de secado y calcinación, pueden tener influencia en el área de superficial y en la estructura de los poros del producto final. Esto explica la dificultad para reproducir catalizadores e indica la necesidad de seguir cuidadosamente los procedimientos de preparación que hayan sido probados. De particular importancia es el paso del lavado que elimina todas las trazas de impurezas que pueden actuar como venenos. Un caso especial de los métodos de precipitación es la formación de un precipitado coloidal que se gelifique. Los pasos en el

procedimiento son esencialmente los mismos que aquellos utilizados en el procedimiento de precipitación. Los catalizadores que contienen sílice y alúmina son especialmente apropiados para la preparación de geles, ya que sus precipitados tienen naturaleza coloidal.

Algunas veces se puede obtener un material poroso mezclando los componentes con agua, moliéndolos al tamaño deseado del grano y luego secándolos y calcinándolos. Finalmente, los materiales así obtenidos deberán molerse y cribarse para obtener el tamaño apropiado de partícula.

Los portadores catalíticos proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad del material activo.

Los pasos en la preparación de un catalizador impregnado en un portador pueden incluir los siguientes: (1) eliminar el aire del portador por medio de vacío; (2) poner en contacto el portador con la solución impregnante; (3) eliminar el exceso de solución; (4) secado; (5) calcinación y activación.

La naturaleza del portador puede afectar a la actividad y a la selectividad del catalizador. Este efecto probablemente se debe a que el portador puede tener influencia sobre la estructura de los átomos del agente catalítico dispersado. Esto está relacionado con la cantidad óptima de catalizador que debe depositarse en un portador. Cuando sólo se añade una pequeña fracción de una capa monomolecular, cualquier incremento en la cantidad de catalizador debe aumentar la velocidad. Sin embargo, puede no ser útil agregar cantidades considerables al portador ya que también es un factor de importancia la dispersión del catalizador en el portador.

1.1.4. Adsorción de superficies sólidas

La catálisis heterogénea está ligada a la adsorción de moléculas de una fase fluida, bien sea líquido o gas, sobre la superficie de un sólido el cual tiene la propiedad de fijar en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentren alrededor de éste. La efectividad de una superficie sólida para catalizar reacciones heterogéneas se debe a la interacción entre el reactante y la superficie. De allí radica la importancia de describir la manera en la cual se fijan las moléculas del fluido a las superficies sólidas. Para tal fin, existen dos tipos de adsorción: una de naturaleza física y otra de naturaleza química, cada una de las cuales se exhibe y se explica a continuación:

1.1.4.1. Adsorción física ^[Smith, 1991]

Este tipo de adsorción no es específica y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles (Fuerzas de Van der Waals), y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación, esto es de 0.5 a 5 kcal/gmol.

El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños. La energía de activación de la adsorción física es por lo general inferior a 1 kcal/gmol. Esto es una consecuencia directa del hecho de que las fuerzas involucradas en la adsorción física son débiles. La adsorción física no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas relativamente estables, pues no hay posibilidad de grandes disminuciones de la energía de activación.

Las reacciones superficiales de átomos y radicales libres algunas veces involucran pequeños cambios en las energías de activación, y en estos casos, la adsorción física

puede constituir un factor de importancia. Además, esta adsorción sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie. Esto puede resultar importante en los casos que implican reacciones entre un reactante quimisorbido y un correactante que pueda ser adsorbido físicamente. En este tipo de sistema, la reacción catalítica se verificaría entre reactantes quimisorbidos y físicamente adsorbidos.

El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta, y por lo general es muy pequeña, por encima de las temperaturas críticas del componente adsorbido. Esto constituye otra comprobación de que la razón de la catálisis no es la adsorción física.

La adsorción física no depende, de una manera definitiva, de las irregularidades en la naturaleza de la superficie, sino que por lo general, es directamente proporcional a la extensión de la superficie. La cantidad de adsorción no se limita a una capa monomolecular en la superficie del sólido, en especial cerca de la temperatura de condensación. A medida que las capas de moléculas se depositan en la superficie sólida, el proceso se va pareciendo cada vez más a una condensación.

Los estudios de adsorción física son útiles para la determinación de las propiedades de los catalizadores sólidos. De esta forma, las propiedades de área superficial y distribución de tamaños de poros de los catalizadores porosos, pueden evaluarse en base a mediciones de adsorción física.

1.1.4.2. Adsorción química [Smith, 1991]

El segundo tipo de adsorción es específica e involucra fuerzas mucho más potentes que la adsorción física. De acuerdo con el trabajo de Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo

tipo que las que se presentan entre átomos en las moléculas. Las características de la adsorción química son las siguientes:

- La entalpía de adsorción es superior a los 40000 J/mol.
- La adsorción se puede efectuar a temperaturas elevadas.
- La cantidad de la sustancia adsorbida con el aumento de la presión del gas que se adsorbe es limitada.
- La cuantía de la adsorción depende de la sustancia que se adsorbe y del adsorbente.
- Existe cierta energía de activación de adsorción.
- La adsorción da lugar a una capa como máximo.

1.2. Reactores químicos empleados en catálisis [Levenspiel, 1987]

Las reacciones de fluidos catalizadas por sólidos son probablemente los sistemas reaccionantes más complejos, pero también son los más importantes y los que con más frecuencia se encuentran en los procesos industriales

El contacto del reactante gaseoso con el catalizador sólido puede efectuarse de muchas maneras, y cada una de ellas presenta ventajas y desventajas específicas. En la Figura N° 1, se presentan reactores de a) lecho fijo, b) lecho fluidizado y c) lecho móvil. El reactor de lecho móvil es un caso intermedio que presenta algunas de las ventajas y desventajas de los reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado.

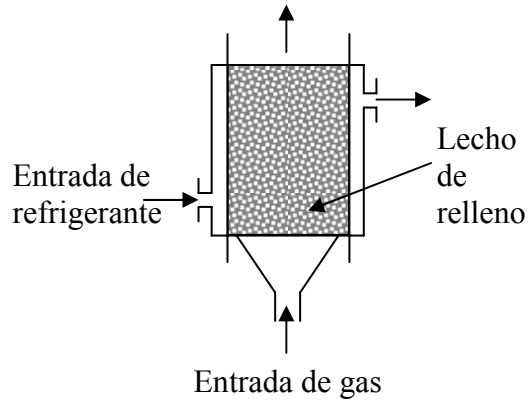


Figura N° 1.a)- Reactor de lecho fijo. [Levenspiel, 1987]

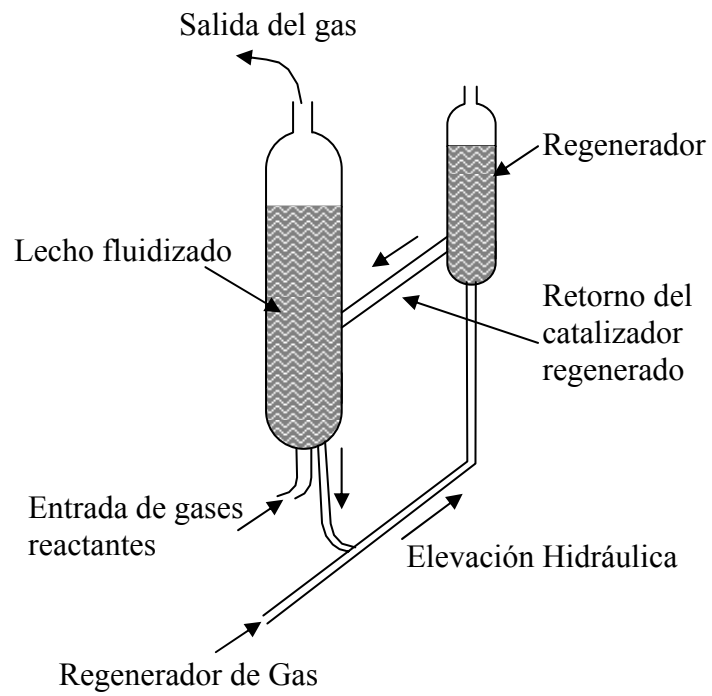


Figura N° 1.b)- Reactor de lecho fluidizado. [Levenspiel, 1987]

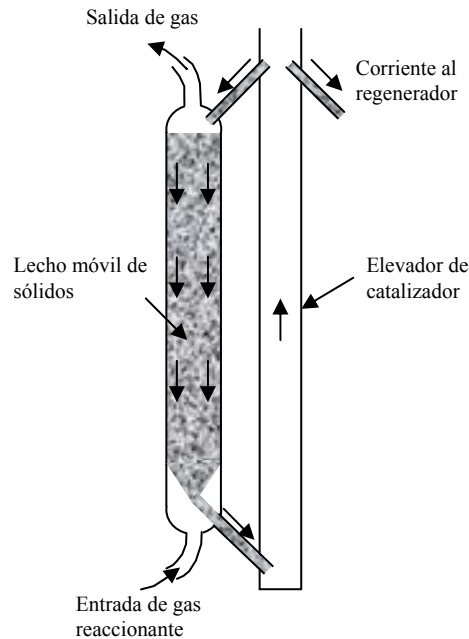


Figura N° 1.c)- Reactor de lecho móvil. [Levenspiel, 1987]

Al analizar estos tipos de reactores se observa lo siguiente:

- La circulación de gases a través de lechos fijos se aproxima al flujo tipo pistón mientras que en los de lecho fluidizado es mucho más complejo e inadecuado desde el punto de vista de producción, por necesitarse una mayor cantidad de catalizador para obtener conversiones similares a los primeros, y por disminuir considerablemente la cantidad de producto intermedio que puede formarse en reacciones en serie. Si la eficacia de contacto en el reactor es de importancia primordial resulta más adecuado el reactor de lecho fijo.
- En los lechos fijos puede resultar difícil el adecuado control de la temperatura, debido a que estos sistemas se caracterizan por una menor conductividad térmica lo cual en presencia de reacciones muy exotérmicas puede conducir a la formación de puntos calientes que se propagan rápidamente a todo el

reactor desactivando al catalizador por sinterización. Si el sistema en reacción fuera altamente endotérmico se podrían generar gradientes de temperatura tales que conducirían en ciertas zonas a la congelación de las reacciones. En cambio en los reactores de lecho fluidizado la mezcla rápida de sólidos permite un eficiente control de temperatura operando casi en condiciones isotérmicas. Si la reacción debe llevarse en un intervalo estrecho de temperatura, bien por la naturaleza explosiva o por consideraciones de distribución de producto, es más adecuado un reactor de lecho fluidizado.

- En los reactores de lecho fijo no se puede emplear catalizadores con tamaños de partícula muy pequeños debido a que se originarían caídas de presión demasiado elevadas, mientras que en los de lecho fluidizado solo pueden emplearse partículas pequeñas y por consiguiente favorables para reacciones muy rápidas donde la difusión en los poros y a través de la película gaseosa pueden ser las etapas controlante de la velocidad de reacción. Los reactores de lecho fluidizado con su vigoroso contacto gas-sólido permiten un contacto más eficaz con el catalizador.
- Los reactores de lecho fluidizado facilitan el bombeo del catalizador en casos donde se requiere regenerarlo frecuentemente.
- Los reactores de lecho móvil presentan las ventajas del flujo en pistón y las desventajas de las partículas grandes en los lechos fijos, pero tiene bajo costo de manejo del catalizador al igual que los lechos fluidizados.

Las principales dificultades para el diseño de reactores catalíticos se reducen a las cuestiones siguientes: el modo de tener en cuenta el comportamiento no isotérmico de los lechos de relleno, y el modo de tener en cuenta el flujo no ideal del gas en lechos fluidizados.

CAPÍTULO II

DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOS LIGEROS

En este capítulo se expondrán los aspectos más importantes relacionados con la Deshidrogenación de alcanos livianos, así como también se presentarán los trabajos de investigación que se han realizado a través del tiempo con respecto a este tema, haciendo especial énfasis en la Deshidrogenación Oxidativa del n-Butano.

La ***Deshidrogenación*** es una clase de reacción química, mediante la cual se pueden producir compuestos insaturados. Existen muchos procesos de conversión en los cuales el hidrógeno es directa o indirectamente removido. En principio, los compuestos que contienen átomos de hidrógeno pueden ser deshidrogenados, pero aquí sólo se refiere a los compuestos de carbono, principalmente hidrocarburos y alcoholes. Las deshidrogenaciones más comunes son las de parafinas a olefinas, de olefinas a diolefinas, de cicloparafinas a aromáticos y de alcoholes a aldehídos.^[McKetta,1977]

La deshidrogenación se emplea frecuentemente en las industrias de refinación y petroquímica. La mayoría de los procesos de deshidrogenación son parte de los procesos de pirólisis, craqueo, gasificación, entre otros.

La producción de olefinas de gran demanda de C₃ y C₄, a partir de sus correspondientes parafinas, son de gran interés en la industria petroquímica, ya que permite aprovechar materias primas de bajo costo para la obtención de productos con mayor valor agregado. Esto puede realizarse a través de dos tipos de deshidrogenación: directa y oxidativa

2.1. Deshidrogenación Directa

En general, las reacciones de deshidrogenación directa son complicadas. Éstas requieren de altas temperaturas para mantener velocidades de reacción adecuadas y alcanzar conversiones de equilibrio favorables. Las deshidrogenaciones directas, tanto catalíticas como térmicas, son reacciones endotérmicas y requieren de grandes cantidades de calor.

El calor de reacción para la deshidrogenación directa puede ser proporcionado por: transferencia de calor; precalentamiento de la alimentación ó añadido de diluyentes calientes. Usualmente, se soportan altos gradientes de temperatura, bien sea de la pared al centro del tubo, de la entrada a la salida del lecho o del comienzo hasta el final de un ciclo de procesamiento entre las regeneraciones. El perfil ideal, de temperatura constante, es rara vez alcanzado en la práctica.

Para las reacciones de deshidrogenación directa, las temperaturas deben ser lo suficientemente altas para favorecer el equilibrio y obtener una apropiada velocidad de reacción, pero no puede ser tan alta para evitar el craqueo excesivo o una desactivación rápida del catalizador. La velocidad en las reacciones de deshidrogenación disminuye con un incremento en la conversión, no sólo porque se acerca al equilibrio, sino porque también en algunos casos los productos de la reacción podrían actuar como inhibidores. Dado que en la reacción se produce una reducción en el número de moles, la presión de operación debe ser lo más baja posible. Por tal razón, el lecho catalítico debe ser diseñado para bajas caídas de presión

Para la conversión del n-butano a n-butenos y butadieno, las curvas de equilibrio se muestran en la Figura N° 2, en función de la temperatura y cantidad de butano

alimentado, obtenidas a presión constante. En esta figura la curva de los butenos engloba a todos: 1-buteno, trans-2-buteno y cis-2-buteno; pero en el caso del butadieno sólo se encuentra el 1,3 butadieno, ya que del 1,2 butadieno sólo se forman pequeñas cantidades. Un diluyente inerte (corriente de nitrógeno, por ejemplo) incrementa las conversiones hacia olefinas y dienos para una temperatura determinada. Una reducción en la presión puede ayudar, también, a este propósito.

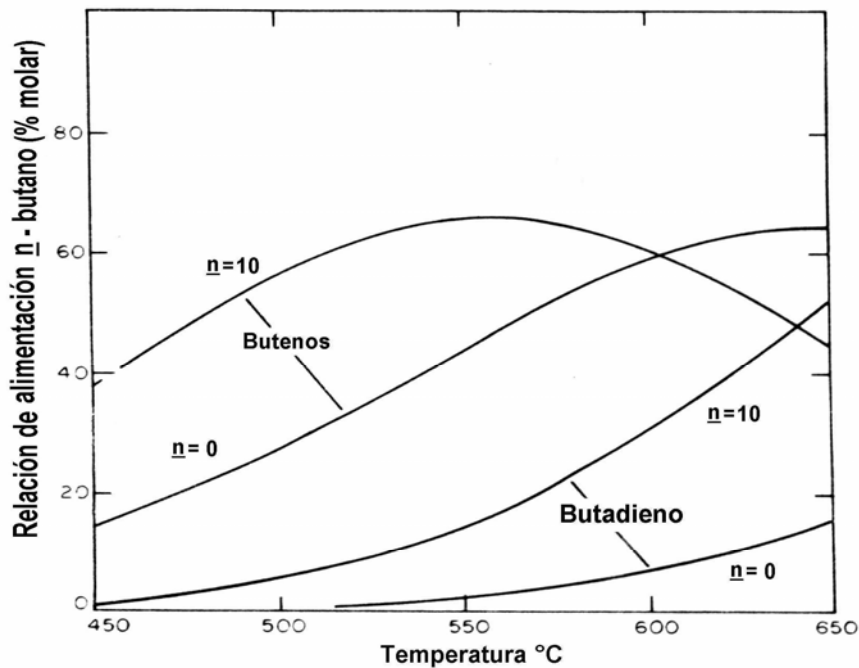
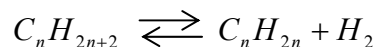


Figura N° 2. Equilibrio en el sistema n-Butano \leftrightarrow n-Butenos \leftrightarrow 1,3-Butadieno a 1 atm, con n-moles inertes por moles totales de C4 [McKetta. 1977].

Con la finalidad de minimizar el craqueo, es recomendable un precalentamiento de la alimentación. Usualmente, éste se realiza mezclando un diluyente extremadamente caliente con la alimentación, en el momento en que las dos corrientes entran al reactor. Es también necesario un rápido enfriamiento a la salida del reactor para prevenir que los productos olefinicos condensen.

Los materiales de construcción para un reactor de deshidrogenación directa deben ser resistentes a ataques de hidrógeno y capaces de soportar operaciones prolongadas a altas temperaturas.

La reacción característica para este tipo de deshidrogenación es la siguiente:



2.2. Deshidrogenación Oxidativa (DHOX)

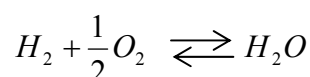
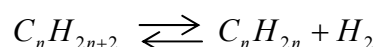
La deshidrogenación oxidativa (DHOX) de alcanos ha sido ampliamente estudiada, en los últimos años, como una alternativa para la deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos y obtener de esta manera, productos olefínicos de mayor valor. Es de particular interés la producción de butadieno, usado en la manufactura de cauchos y otros polímeros utilizados en procesos industriales.

Los procesos de DHOX resuelven potencialmente, las mayores limitaciones técnicas asociadas con los procesos de deshidrogenación catalítica tradicionales. La DHOX presenta importantes ventajas frente a la deshidrogenación convencional tal como puede observarse en la diferencia de las energías de Gibbs de las reacciones de formación de olefinas a partir de las correspondientes parafinas, por ambos procesos (Tabla N°1). Las reacciones de deshidrogenación oxidativa no tienen la limitación de un equilibrio termodinámico, por lo que pueden llevarse a cabo en condiciones menos severas. La disminución de la temperatura de reacción aumenta la vida útil del catalizador, además la desactivación del catalizador no es generalmente un problema, dado que el coque y sus precursores pueden ser eliminados “in situ” durante la reacción por combustión, con el oxígeno presente en la mezcla de reacción. [Dejoz,1995].

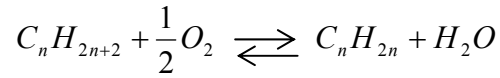
Tabla N° 1. Energías de Gibbs (KJ/mol) de las reacciones de obtención de olefinas a partir de las correspondientes parafinas, a 500 °C.

Reactante	Deshidrogenación catalítica	Deshidrogenación oxidativa
Etano	131.9	-101.7
Propano	119.0	-114.6
n-butano	115.7	-117.7

De acuerdo a Alkhazov y col. (1980), en las reacciones de oxideshidrogenación el oxígeno puede actuar de diferente forma durante la deshidrogenación de hidrocarburos. Una de ellas sería la de facilitar la reacción de deshidrogenación directa convirtiendo hidrógeno molecular en agua, y cambiando así el equilibrio hacia la formación de hidrocarburos deshidrogenados. En este caso el proceso consiste en dos reacciones consecutivas, bien sea sobre un centro activo determinado o en presencia de centros activos diferentes:

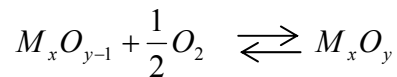
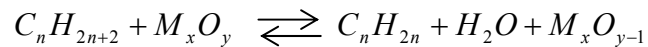


Adicionalmente, el oxígeno puede quemar el coque depositado en la superficie, previniendo así, una pérdida de actividad catalítica. Es evidente que este tipo de reacciones pueden ser consideradas como deshidrogenaciones asistidas por oxígeno, y sería deseable que la oxidación del hidrógeno se lleve a cabo a una velocidad no menor que la velocidad de la deshidrogenación del hidrocarburo. Otra forma de actuar del oxígeno pudiera ser el ataque directo a la molécula del hidrocarburo sobre la superficie del catalizador:



En este tipo de sistemas sin embargo no se observa la presencia de hidrógeno en fase gaseosa. Esta observación puede servir como una buena evidencia a favor de la reacción de deshidrogenación oxidativa.

En presencia de oxígeno, usualmente ocurren otras reacciones de oxidación tales como: la oxidación parcial a aldehídos o ácidos y la combustión a dióxido de carbono. Estas reacciones reducen la selectividad de la deshidrogenación. La oxidación total es la reacción menos deseable. Para disminuir su incidencia se ha propuesto operar reactores con dos zonas bien diferenciadas, una de reducción y otra de oxidación. En este tipo de reacción el óxido de metal entra en contacto inicialmente con el hidrocarburo (frecuentemente se añade vapor a la sección de alimentación), resultando una deshidrogenación oxidativa del hidrocarburo y una reducción parcial del óxido de metal. Luego el óxido de metal reducido se vuelve a oxidar en la zona de oxidación, gracias al tratamiento con el oxígeno:



Dejoz (1995), menciona que la alimentación en una reacción de deshidrogenación oxidativa consiste en una mezcla de hidrocarburo y agente oxidante. Estas mezclas son inflamables en determinadas condiciones, es decir, existe un rango de composiciones dentro del cual se puede propagar la llama por si sola. La existencia de esta zona de inflamabilidad limita la composición de las mezclas reactivas utilizadas en las reacciones de oxidación selectivas. Así mismo, indica que el requerimiento de selectividad elevada es extremadamente problemático en los procesos de

deshidrogenación oxidativa de parafinas ya que, los alcanos son mucho menos reactivos que los correspondientes productos de deshidrogenación, olefinas y diolefinas, a las temperaturas necesarias para la activación de los alcanos. Por ello los productos de deshidrogenación reaccionan rápidamente para formar productos de combustión, es decir, los productos deseados no son, a menudo, los más favorecidos termodinámicamente, sino que son intermedios de procesos de oxidación total que conducen a la formación de óxidos de carbono.

Este hecho supone el estudio de sistemas catalíticos que puedan modificar las velocidades relativas de formación de los diferentes productos de reacción, favoreciendo selectivamente los productos de deshidrogenación frente a los de oxidación. Un catalizador adecuado debe procurar una fuente de oxígeno lo suficientemente reactivo como para activar la parafina a menor temperatura, a fin de reducir la extensión de reacciones secundarias no deseables. Además, debe disminuir el tiempo de permanencia de las olefinas en la superficie del catalizador favoreciendo su desorción a la fase gas para reducir su reactividad y por tanto, la posibilidad de ataques posteriores.

Mamedov (1995), plantea que en la deshidrogenación oxidativa los agentes oxidantes más utilizados son el oxígeno, óxido nitroso, halógenos y azufre elemental, entre otros compuestos. El reactante más atractivo para propósitos industriales es el oxígeno, ya que es de bajo costo y es el que tiene menor impacto ambiental.

Según Mamedov (1995), esta estrategia de reacción mejora considerablemente la selectividad cuando se lo compara con el método convencional, donde el hidrocarburo y el oxígeno están en contacto simultáneo con el catalizador. La desventaja es que hace necesario desarrollar catalizadores con una resistencia a la atrición apropiada y que puedan ser sometidos a ciclos continuos de reducción-oxidación. Desde el punto de vista de los investigadores, cuando se utiliza

un proceso con ciclos de reducción y oxidación separados, la reacción debería considerarse no catalítica debido a que es conducida usando el óxido de metal como un reactivo estequiométrico que provee oxígeno de la red cristalina.

Soler y col. (1999), en su estudio con reactores redox, confirman las mejoras de rendimientos a productos de deshidrogenación en presencia de oxígeno, al trabajar con zonas bien diferenciadas de oxidación y reducción respecto al método donde el hidrocarburo y el oxígeno están en contacto simultáneo con el catalizador, en una misma zona de reacción.

2.3. Deshidrogenación Oxidativa del n-Butano

2.3.1. Mecanismo de reacción en la DHOX del n-butano.

A continuación se exhiben algunos de los estudios realizados en relación al mecanismo de la reacción de DHOX del n-butano, los cuales son presentados en orden cronológico.

Owens y col. (1993). Realizaron un estudio para la DHOX de n-butano sobre catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre sílice y propusieron un mecanismo similar al descrito para la DHOX de etano. Dicho mecanismo se ha representado esquemáticamente en la Figura N° 3. La activación de las moléculas de n-butano por las especies de vanadio dispersas $((\text{Si-O})_3 \equiv \text{V} = \text{O})$ daría lugar a la formación de especies de tipo II. La ruptura de un segundo enlace C-H resultaría en la formación de especies del tipo III, y tras la desorción del alqueno se generarían especies del tipo IV. Las especies de vanadio tipo IV se encuentran en un estado reducido por lo que, en estas condiciones, los centros activos no están disponibles para producir un mayor grado de oxidación en la molécula hidrocarbonada. Este planteamiento solo explica la

distribución inicial de productos. Cuando la conversión de n-butano es superior al 10% la selectividad disminuye notablemente con el grado de conversión, debido al desarrollo de reacciones secundarias de degradación que transcurren a mayor velocidad que la reacción de deshidrogenación.

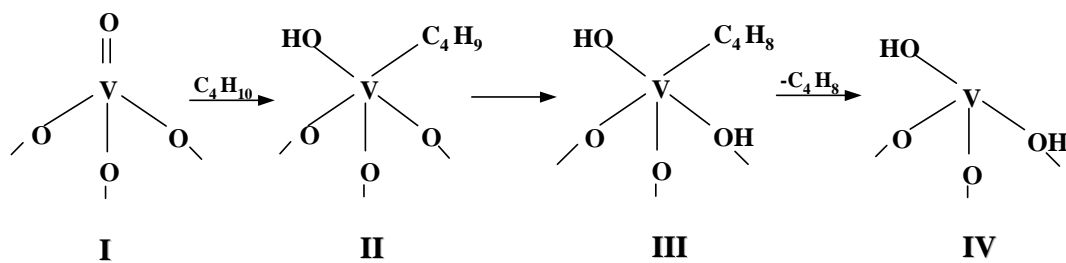


Figura N° 3. Mecanismo simplificado para la DHOX de n-butano sobre especies de Vanadio dispersas [Owens y col. 1993].

Dejz (1995). Propuso que para el caso del n-butano, el proceso de deshidrogenación oxidativa tiene lugar según el esquema de reacciones paralelas y consecutivas presentado en la Figura N° 4. Basándose en el esquema propuesto, concluyó que la selectividad del catalizador se incrementa con el aumento del valor de la relación k_1 / k_2 , y con la disminución de k_3 . Estos valores dependen del catalizador utilizado, y se pueden mejorar variando la composición y el método de preparación. Pero además, las condiciones de operación también pueden influir en la mayor o menor selectividad del proceso. La reacción consecutiva también vendrá afectada por el nivel de conversión de la parafina. La velocidad de la reacción de oxidación de la olefina dependerá en mayor o menor grado de la concentración de olefina y oxígeno en la mezcla reactiva y parece lógico pensar que el empleo de mezclas reductoras (bajas relaciones oxígeno/ alcano) pueda favorecer una menor extensión de las reacciones consecutivas.

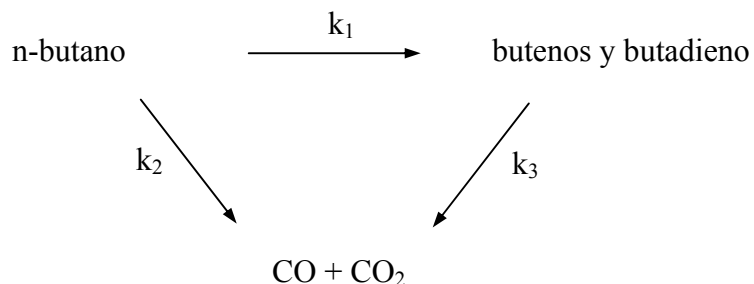


Figura N° 4. Esquema de reacción para la DHOX del n-butano.

Todos los estudios anteriormente mencionados, fueron realizados haciendo uso de reactores de lecho fijo, a presión atmosférica y dentro de un rango de temperatura que oscila entre 450 y 580°C.

Dejoz y col. (1995). Estudiaron el mecanismo de reacción para el caso específico del n-butano, la activación de la parafina se hace a través de un ciclo redox. Inicialmente, se produce la adsorción del alcano sobre la superficie del catalizador, donde tiene lugar la extracción de uno o dos hidrógenos, que se combinan con oxígeno de la red para formar agua, y la formación de un intermediario olefínico adsorbido sobre la superficie del catalizador reducido. En general, ésta es la etapa controlante de la velocidad de reacción. Posteriormente, y dependiendo de la naturaleza de los centros activos del catalizador y de las condiciones de operación, la reacción transcurre con la formación de una olefina (deshidrogenación oxidativa). Todo parece indicar que las especies de oxígeno responsables de la activación del alcano son especies O^{2-} enlazadas a centros metálicos del catalizador, mientras que la función del oxígeno molecular alimentado sería la reoxidación de los centros catiónicos, parcialmente reducidos, que intervienen en la reacción.

Dejoz y col. (1997). Estudiaron el comportamiento cinético de la oxidación del n-butano a partir del óxido de vanadio soportado sobre una mezcla de Al/Mg, en el cual

se concluyó que el modelo cinético que mejor se adaptaba para la DHOX y la oxidación del n-butano es el que se presenta a continuación:

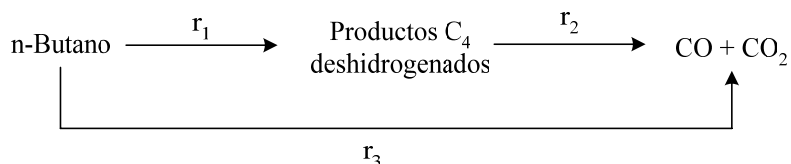


Figura N° 5. Mecanismo de reacción para la deshidrogenación de n-butano^[Dejoz y col., 1997]

Este modelo, establecido en el de Langmuir-Hinshelwood admiten que el camino que controla es la reacción entre los dos reactantes adsorbidos, considerando una adsorción no competitiva del oxígeno, aunque ésta puede ser disociativa (reacciones de deshidrogenación) y no disociativa (oxidación). Por otra parte, la selectividad hacia olefinas depende de la temperatura de reacción, como consecuencia de la variación de las velocidades de reacción de la deshidrogenación y la oxidación (formación de óxidos de carbono) con la temperatura. De este modo, la disminución de los sitios activos (especies V^{5+} tetraédricas) pueden ser las responsables de esta tendencia.

Tellez y col. (1998). Efectuaron distintos experimentos, manipulando la composición de alimentación, el tiempo de contacto y la temperatura, logrando que la selectividad hacia el dióxido de carbono aumente con el tiempo de contacto, una conducta propia de los productos secundarios. Sin embargo una extrapolación para el tiempo de contacto cero, no presenta una selectividad cero, lo que implica que el CO y CO₂ son también productos primarios. La selectividad hacia los butenos tiende a disminuir con el aumento de la conversión del n-butano, esto puede deberse a la formación de productos intermedios.

Además, encontraron que la selectividad hacia butadieno se incrementa con el tiempo de contacto, y aun más cuando este se acerca a cero, mostrando de esta manera que el butadieno es un producto primario y secundario en la reacción del n-butano.

Realizando el mismo experimento, usando una mezcla de buteno/oxígeno, los resultados obtenidos indican que el butadieno es el producto primario de la reacción del buteno, mientras que el CO y CO₂ son productos primarios y secundarios, como se observa en la Figura 6

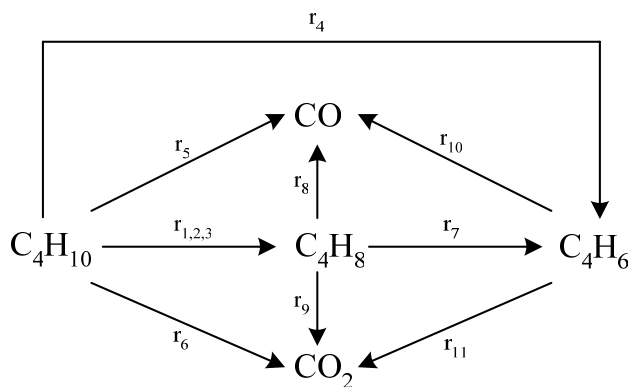


Figura N° 6. Mecanismo de reacción para la DHOX. [Téllez y col., 1998]

López Nieto y col. (2000). Proponen un mecanismo de reacción para la DHOX de n-butano mostrado la Figura N° 7, en donde la reacción puede ser iniciada por la abstracción de un hidrógeno formando especies butil. Luego, para obtener monolefinas intermedias que pueden ser desorbidas a olefinas finales es necesaria una segunda abstracción de un H. En el caso de catalizadores de vanadio sobre soportes de carácter básico, las monolefinas pueden desorberse rápidamente formando butadieno a través de un mecanismo alílico. Este mecanismo puede operar preferiblemente en catalizadores con carácter básico a altas temperaturas de reacción, en cuyo caso el butadieno puede formarse selectivamente.

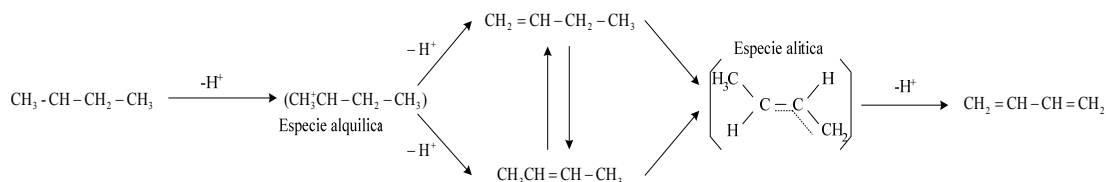


Figura N° 7. Mecanismo para la deshidrogenación oxidativa de n-butano en catalizadores de vanadio soportados en óxidos. [López y col., 2000]

2.3.2. DHOX del n-butano empleando distintos catalizadores.

Aranda y col. (1995). Estudiaron el efecto de los promotores alcalinos (Li, Na, K, Ce) sobre el desempeño catalítico de los catalizadores basados en NiO-MoO₃ empleados en la DHOX de n-butano y encontraron que disminuyen la actividad pero tienden a incrementar la selectividad hacia butenos y 1,3-butadieno. Al parecer, la presencia de un mayor carácter básico en el catalizador debido al aumento del contenido del promotor alcalino favorece la selectividad, sin embargo su exceso tiende a afectarla negativamente.

Maldonado y col. (1995). Estudiaron el efecto de la adición de cesio como promotor en el desempeño catalítico de los catalizadores NiO-MoO₃ empleados en la DHOX de n-butano y encontraron que el cesio no modifica la estructura del molibdato de níquel a la temperatura ambiente pero dificulta la transformación de la fase α hacia la fase β por medio de calentamiento. Al aumentar el contenido de cesio la actividad tiende a disminuir mientras que la selectividad aumenta independientemente de la presencia de cualquiera de las dos fases (α y β) presentes sobre el molibdato de níquel.

Sham y col. (1998). Estudiaron el efecto de emplear molibdeno como precursor en la preparación de catalizadores MoO₃/alúmina para la DHOX de n-butano y encontraron que los mayores valores de conversión se obtienen cuando los catalizadores son

preparados con dicho precursor y para una cantidad de MoO_3 mayor o igual al 4% en peso. Sin embargo, la selectividad resultó ser independiente del precursor empleado.

La selectividad a olefinas es máxima cuando se tiene una proporción semejante de especies monoméricas y diméricas en superficie y está aún más favorecida cuando se tiene menor dispersión de molibdeno en superficie, con probable formación de especies coordinativamente insaturadas $\text{Mo}=\text{O}$, favorecidas en los catalizadores preparados en medio neutro a partir de heptamolibdato de amonio.

López Nieto y col. (1999). Estudiaron la deshidrogenación oxidativa de alcanos sobre catalizadores V-Mg-O y $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, llegando a la conclusión de que el comportamiento del catalizador es el resultado de una interacción compleja que involucra numerosos factores. Ellos observaron que la reducibilidad de los átomos de V pueden influir en la selectividad a productos de DHOX y sugieren que esto puede ser explicado por su efecto en la velocidad del proceso redox que involucra especies de V en la superficie del catalizador. De este modo, en el caso de n-butano, una temperatura alta de reacción acelera el intercambio redox en el catalizador, de lo cual resulta en una mayor selectividad, especialmente sobre V-Mg-O cuya reducibilidad es más baja que el de $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Realizando experiencias de oxidación de alcanos $\text{C}_2\text{-C}_4$ sobre catalizadores V-Mg-O y $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con las siguientes condiciones experimentales: relación molar alcano/ O_2 /He de 5/20/75 (n-butano) y 4/8/88 (propano y etano), se observó que la selectividad decrece con el número de átomos de carbono del alcano alimentado en el V-Mg-O, pero aumenta en el $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Toledo y col. (2000). Estudiaron la DHOX de n-butano con catalizadores basados en óxidos de hierro y cinc (FeZnO) encontrando que a 450°C , la distribución de productos es muy similar tanto en la reacción catalizada como en la no catalizada.

Sugieren que la DHOX de n-butano catalizada procede de dos formas distintas, dependiendo de las condiciones de operación. Por un lado, a altas presiones parciales de O₂ se favorece la formación de butenos y la formación de productos de craqueo, los cuales son adsorbidos por el catalizador y desorbidos como CO₂, mientras que a bajas presiones parciales de CO₂, el n-butano adsorbido por el catalizador es transformado a 1,3-butadieno.

2.3.3. DHOX del n-butano empleando catalizadores de Vanadio como especie activa

Siew y col. (1990). Propusieron los catalizadores de VMgO como uno de los más eficientes en la DHOX de propano y butano. La presencia de ortovanadato magnésico parece ser la responsable de las propiedades catalíticas. La importancia de las fases presentes y por comparación con las fases puras ortovanadato, pirovanadato y metavanadato de magnesio, llegaron a la conclusión de que la fase activa en la DHOX de propano es el pirovanadato.

Owens y col. (1992). Estudiaron la influencia del contenido de vanadio en la conducta del sistema V₂O₅/SiO₂ para la DHOX del butano. Encontraron que la existencia de impurezas del tipo Na o Ca reducen la actividad catalítica, mientras que la presencia de Cs favorece la selectividad. Por otro lado los catalizadores con pequeños contenidos de vanadio (<1% en peso de V₂O₅) muestran una gran actividad para la oxidación selectiva del n-butano, debido a la presencia de V₂O₅ altamente disperso.

Michalakos y col. (1993). Observaron la importancia que tiene la longitud de los hidrocarburos cuando son atacados los átomo de carbono, produciendo reacciones indeseables en la deshidrogenación oxidativa sobre catalizadores con especies V⁵⁺ aisladas (ortovanadato magnésico), comparando los resultados con catalizadores en

los que aparecen dímeros V-O-V (pirovanadato magnésico) o polímeros V-O-V-O-V (vanadatos de metales alcalinos). Tomado en cuenta la distancia entre los extremos de una especie etilo ($0.244 \mu\text{m}$) y una especie propilo ($0.39 \mu\text{m}$) con la distancia entre dos átomos de vanadio ($0.339 \mu\text{m}$) en el pirovanadato magnésico ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$), parece lógico pensar que en el caso del etano y el propano no podría haber interacción simultánea entre dos átomos de vanadio con dos átomos de carbono de una misma molécula de hidrocarburo. Sin embargo esto si es posible en el caso de la reacción de n-butano con pirovanadato magnésico, dado que la distancia entre los dos átomos de carbono terminales en el n-butano es similar a la del enlace V-O-V. Por esto la baja en la selectividad.

Corma y col. (1993). Encontraron que las especies de vanadato que se forman después de la etapa de calcinación, dependen del contenido de vanadio del catalizador. Así pues, en los catalizadores que presentan bajas cargas de vanadio se obtienen las mejores selectividades lo que se corresponde con la formación de mayores proporciones de ortovanadato de magnesio ($\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$), mientras que cuando la carga de vanadio es alta la selectividad es menor en correspondencia con la formación de mezclas de ortovanadato y de alfa-pirovanadato de magnesio ($\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$).

Corma y col. (1994). Profundizaron el estudio del comportamiento de una serie de catalizadores de vanadio soportado sobre óxido de magnesio y sepiolita, ellos encontraron grandes diferencias en el tipo de fases cristalinas formadas, dependiendo ello del contenido de vanadio y la naturaleza del soporte. Proponen que los sitios activos para la DHOX de propano y butano están relacionados con especies de vanadio V^{5+} aisladas en coordinación tetraédrica, y que la presencia de especies de vanadio de coordinación mayor tiene una influencia negativa sobre la selectividad.

Mamedov y col. (1995). Estudiaron la DHOX de alcanos ligeros sobre catalizadores en óxido de vanadio, concluyeron que si las especies de vanadio tetraédrico son las más favorables para la DHOX, su actividad intrínseca podría ser modificada cambiando la naturaleza y el número de iones vecinos al centro activo. Aún cuando el mecanismo general para la reacción es el ciclo redox entre la especie V^{5+} y V^{4+} , resaltan la relación inversa que se encontró entre actividad y selectividad con la reducibilidad

Blasco y col, (1995). Estudiaron la influencia de las características ácido-base de catalizadores soportados de vanadio sobre la DHOX de n-butano, concluyendo que la actividad catalítica está relacionada con el tipo de especie de vanadio presente en el catalizador; sin embargo, la selectividad hacia productos de DHOX parecen estar relacionadas con la característica ácido-base del catalizador, encontrando así que la selectividad hacia 1-buteno y butadieno decrece en el orden $V/Mg > V/hidrotalcita > V/sepiolita > V/alúmina$, mientras que la selectividad a 2-buteno y a óxido de carbono presenta la tendencia opuesta. Además, la distribución de olefinas C_4 y la selectividad hacia productos deshidrogenados depende fuertemente del carácter ácido-base de la superficie del catalizador. Catalizadores con un carácter básico (V/MgO y V/HTH , por ejemplo) favorecen la formación inicial de 1-buteno y posteriormente la de butadieno. En contraposición, los catalizadores con carácter ácido, forman inicialmente butenos y butadieno (con altos contenidos de 2-butenos), pero a su vez se convierten con mayor velocidad a óxidos de carbonos con lo que la selectividad decae más rápidamente con la conversión. Proponiendo que la etapa más importante para la selectividad de la DHOX de n-butano es la desorción de los intermedios olefínicos.

Albonetti y col. (1996). Los sistemas catalíticos que han captado mayor atención en los últimos tiempos en deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros, son los que contienen vanadio y molibdeno como especie activa, de los cuales el más utilizado es

el vanadio. Este metal conforma la mayoría de los catalizadores para la DHOX de alcanos, ya que le proporciona mayor productividad y rendimiento a temperaturas más bajas. Los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado sobre óxidos metálicos son activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de alcanos de bajo peso molecular, mencionan que el mejor desempeño superior de los catalizadores basados en óxido de vanadio se debe a su capacidad para activar el enlace C-H en parafinas, y a su capacidad en la inserción de oxígeno sobre la molécula activada. En los catalizadores de molibdeno que son activos en la DHOX de alcanos, el vanadio mejora el desempeño catalítico.

Blasco y col. (1997). Determinaron que la basicidad de las olefinas incrementa con la longitud de la cadena de carbono y el intermediario olefínico que se forma a partir de parafinas de cadenas cortas, por ejemplo el etano, se adsorbe débilmente sobre sitios ácidos, favoreciendo la desorción y por lo tanto a una selectividad alta a olefinas. En cambio, las especies alquilo, especialmente de alcanos con cuatro o más átomos de carbono, pueden interactuar simultáneamente con dos iones de V, disminuyendo la selectividad de la reacción de deshidrogenación. Este efecto también puede producir diferentes selectividades en los productos de reacción de la DHOX del n-butano. De esta manera, el tamaño de los reactantes y la distancia entre los sitios activos deben ser considerados.

Los óxidos no estequiométricos como el V_2O_5 pueden ser reducidos a V_2O_4 sin cambiar de estructura ya que presentan una gran carga de oxígeno que puede hacerse móvil, y es ese oxígeno estructural el responsable de la oxidación selectiva de alcanos. En presencia de oxígeno gaseoso y de las altas temperaturas usadas en la deshidrogenación de parafinas puede oxidarse regenerándose de nuevo a V_2O_5 . En esta experiencia se obtuvo que la selectividad a productos de deshidrogenación durante la oxidación de alcanos de cadena corta C_2 - C_4 sobre un catalizador V_2O_5 , era

mayor a altas conversiones para la DHOX de propano en comparación con la selectividad para n-butano y etano.

López Nieto y col. (1998). Profundizaron en el estudio acerca de la transformación del n-butano hacia sus productos no saturados utilizando catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre óxido de magnesio, que de acuerdo con la información acumulada son los más importantes en actividad y selectividad. Así, encuentran que el método de preparación incide sobre la actividad, la selectividad y el tipo de especies formadas sobre la superficie. Este comportamiento es observado en la DHOX del n-butano tanto con O₂ como con N₂O. Sin embargo, para conversiones elevadas de n-butano la selectividad es mayor cuando se usa N₂O como oxidante. A continuación, se presenta la figura donde se muestra la variación de las selectividades hacia los principales productos, en función de la conversión de n-butano, experiencia que fue realizada a 500 y 550°C.

La selectividad hacia 1-buteno y 2-buteno, decrece con la conversión de butano, mientras que la selectividad hacia butadieno inicialmente se incrementa con la conversión de n-butano, mostrando un máximo para una conversión de n-butano del 40%. Por otra parte, tanto el CO como el CO₂ son formados a bajas conversiones de n-butano pero sus selectividades aumentan a medida que aumenta la conversión. Adicionalmente, a medida que aumenta la temperatura las selectividades a olefinas C₄ se incrementan, mientras que la selectividad a CO₂ muestra una tendencia opuesta.

Shanghai y col. (2003). Estudiaron el efecto del CO₂ sobre el desempeño de la reacción de deshidrogenación oxidativa del n-Butano sobre catalizadores de VMgO empleando un reactor de lecho fijo convencional. La caracterización del catalizador fue llevada a cabo por tecnologías de XRD, TPD, TPR y BET. Cuando la presión parcial del CO₂ en la alimentación aumenta, y la conversión de n-Butano disminuye

ligeramente pero la selectividad y el corte de los productos de deshidrogenación de C₄ aumenta. La selectividad hacia estos productos por el encima del 70,2 % fue obtenido debido a la adición de una cantidad apropiada de CO₂ en la alimentación a 873 K. El alto desempeño catalítico es debido a una competencia de la adsorción molecular entre el O₂ y el CO₂ sobre los sitios activos, los cuales son los responsables de una oxidación profunda.

Murgia y col. (2004). Investigaron las propiedades estructurales de las especies dispersas de Vanadio sobre γ -Al₂O₃ con la intención de detectar cambios relacionados con la cantidad de Vanadio en la deshidrogenación oxidativa de Propano y n-Butano. Pruebas de XPS, FTIR y FTIR de piridina absorbida fueron utilizadas para estudiar la naturaleza de las especies de Vanadio soportadas. Especies tetraédricas de V⁺⁵ y probablemente V⁺⁴ fueron detectadas. Para una carga de Vanadio superior al 4,3 % en peso fueron observadas también especies octaédricas. En la reacción de DHOX de n-Butano la selectividad hacia los productos de DHOX disminuye en la medida que el contenido de Vanadio aumenta. Sin embargo, para la DHOX de propano la selectividad pareciera ser independiente de las cargas de Vanadio. Una relación baja oxígeno/alcano en la alimentación favorece la selectividad hacia las oleofinas. También se demostró que una baja del catalizador de Vanadio alcanza selectividades tan buenas como las reportadas por los catalizadores de VMgO.

Vidal y col. (2004). Estudiaron el efecto del tamaño del cristal en la DHOX de Butano sobre catalizadores de VMgO. La producción de catalizadores compuestos por óxidos de metales con tamaño de cristales nanométricos ofrece un recurso atractivo para el control del comportamiento catalítico en las reacciones de oxidación selectiva. En este trabajo, el comportamiento catalítico del Vanadio soportado sobre nanocristales de MgO fue comparado con el Vanadio soportado sobre el MgO

preparado de forma convencional. Se encontró que los nanocristales dan una mayor selectividad hacia Buteno para cargas de 5,15 y 35 % en peso arrojando una menor producción de CO, Etileno y Propileno, Ambos tipos de catalizadores fueron caracterizados utilizando adsorción de nitrógeno, espectroscopia de Raman, XRD, TEM y XANES para determinar la estructura de Vanadio sobre la superficie del óxido de magnesio. La estructura de la superficie del catalizador pareciera ser similar en ambos tipos de catalizadores, con una fase de ortovanadato de magnesio soportado sobre una fase de MgO. Se supone que la naturaleza química del soporte, específicamente sus propiedades ácido-base, fuera responsable de las diferencias observadas en el comportamiento catalítico, aunque las diferencias en el tamaño dominante de $Mg_3(VO_4)_2$ podría también jugar un rol importante en estas discrepancias.

Concepción y col. (2004). La aplicación de diferentes técnicas en la caracterización de catalizadores Vanadio soportados sobre Alúmina mesoporosa demuestra que la naturaleza de las especies de Vanadio depende de la carga del mismo. Con un contenido menor al 15 % en peso de átomos de Vanadio (30 % de la monocapa teórica) el Vanadio está básicamente en un ambiente tetraédrico. Cantidades de Vanadio mayores en el catalizador permite la formación de especies octaédricas V^{+5} y V_2O_5 como especie. Las pruebas y resultados de textura indican que la estructura mesoporosa del soporte es mantenida después de la incorporación de Vanadio y, de esta forma fueron obtenidas mayores áreas superficiales sobre el catalizador final, Los catalizadores de Vanadio soportados sobre Alúmina son activos y selectivos en la DHOX de Etano, aunque el comportamiento catalítico depende primordialmente de la carga de Vanadio. Altas proporciones de formación de Etileno por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo fueron también observadas como una consecuencia de la alta dispersión de los átomos de Vanadio sobre la superficie del soporte.

Holgado y col. (2005). Estudiaron el efecto del método de preparación sobre las propiedades fisicoquímicas de óxidos de magnesio y vanadio. Éstos fueron preparados con tres métodos diferentes (calcinación de los precursores constituidos por una doble capa de hidróxido (LDH), impregnación de óxido de magnesio con vanadato y mezclas mecánicas de MgO-V₂O₅) y fueron caracterizados por DRX, espectroscopia de absorción atómica, análisis térmico, temperaturas programadas de reducción y superficie específica. Los tres métodos empleados condujeron a la formación de diferentes especies de vanadatos, mezclados con óxidos de magnesio (MgO), dependiendo de la naturaleza del material precursor. Mientras el ortovanadato es el mayor vanadato en todos los casos, el metavanadato es también formado en los catalizadores preparados con mezclas de óxidos. La superficie específica es relativamente baja en todos los casos, pero marcadamente larga en los ensayos con el catalizador preparado empleando el método de LDH.

2.3.4. Influencia del soporte en los catalizadores de Vanadio

Los catalizadores a base de óxido de vanadio con soporte muestran importantes avances en las propiedades catalíticas de los procesos de oxidación de hidrocarburos. La conducta de estos catalizadores depende de la distribución de las especies de vanadio, de su naturaleza y el carácter ácido-base del soporte.

Se ha demostrado que las especies de vanadio que contienen soporte con propiedades ácidas genera una interacción entre las moléculas relativamente bajas, mientras que por el contrario las que contienen propiedades básicas generan una interacción elevada formando vanadatos metálicos.

Blasco y col. (1995). Estudiaron que los catalizadores de vanadio con MgO como soporte son selectivos para la deshidrogenación oxidativa de propano y n-butano,

pero con poca selectividad hacia olefinas en la DHOX de etano. En todos estos sistemas, las especies tetraédricas aisladas de V^{5+} han sido propuestas como sitios activos para la oxideshidrogenación selectiva de alcanos. Además ellos determinaron que dependiendo del alcano alimentado, existen otros catalizadores basados en vanadio como V/sepiolita, V/SiO₂, V/Al₂O₃, VAPO-5, VMg APO-5 o V-silicatos son también selectivos para la reacción de DHOX.

López Nieto y col. (1995). Prepararon catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre hidrotalcita (relación atómica de Mg/Al de 2.77). Observaron la formación de especies orto y pirovanadato de Mg encontrando que la actividad es similar sobre todos ellos y que el contenido de vanadio favorece la actividad independientemente del método de preparación. La selectividad aumenta inicialmente con el contenido de vanadio, mostrando un máximo cuando alcanza un 30% de pentóxido de vanadio. Proponen que este comportamiento estaría relacionado con la presencia de ortovanadato de Mg, con especie de V^{5+} aisladas en coordinación tetraédrica. Encontraron también que la actividad catalítica en la deshidrogenación oxidativa del n-butano es menor que la observada con catalizadores soportados sobre MgO o alúmina, lo cual estaría relacionado con la menor reducibilidad de la especie de vanadio presente.

Dejz y col. (1995). Plantean que los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre óxido de magnesio muestran una elevada selectividad para la transformación de n-butano en butenos y butadieno y, en un amplio margen de composiciones, el nivel de selectividad permanece prácticamente constante, salvo para pequeñas concentraciones de vanadio, para las que la contribución del MgO al proceso global de deshidrogenación es mayor.

Blasco y col. (1997). Plantean que los óxidos no estequiométricos como el V₂O₅ pueden ser reducidos a V₂O₄ sin cambiar de estructura, ya que presentan una gran

carga de oxígeno que puede hacerse móvil, y es ese oxígeno estructural el responsable de la oxidación selectiva de alcanos. En presencia de oxígeno gaseoso y de las altas temperaturas usadas en la deshidrogenación de parafinas puede oxidarse regenerándose de nuevo a V_2O_5 .

Se ha relacionado las propiedades catalíticas de los catalizadores de vanadio con la coordinación de las especies presentes. En la mayoría de los catalizadores que han presentado actividades y selectividades altas en las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos se han encontrado principalmente especies de vanadio en coordinación tetraédricas V^{5+} , por lo que son consideradas como los centros activos en la DHOX de parafinas, mientras que las especies con un número de coordinación mayor que cuatro favorecen la formación de productos oxigenados.

Blasco y col. (1997). El comportamiento de los catalizadores de vanadio soportados depende tanto de la carga de vanadio como del alcano alimentado. Este comportamiento se estudió a través de las selectividades de las olefinas durante la DHOX del propano y n-butano utilizando como catalizadores: VO_x / MgO y $VO_x /$ sepiolita.

No existe gran diferencia en el comportamiento de la selectividad del propano y n-butano con el uso del catalizador de vanadio soportado en MgO . La selectividad aumenta inicialmente con el contenido de vanadio, mostrando un máximo cuando alcanza un 30% de V_2O_5 . Este comportamiento se puede adjudicar a la presencia de ortovanadato de magnesio con especies de V^{5+} aisladas en coordinación tetraédrica. Sin embargo existe una marcada caída en la selectividad del n-butano en un catalizador de vanadio soportado en sepiolita. Los resultados sugieren una dependencia del tamaño de la molécula del reactante y la distancia entre los sitios selectivos.

Melo y col. (1998). Estudiaron la DHOX del n-butano, 1-buteno y tras-2 buteno, sobre catalizadores de vanadio soportados sobre óxidos metálicos con diferente carácter ácido y encontraron que la selectividad del proceso depende del carácter ácido-base del catalizador, el cual promueve una mayor o menor velocidad de desorción de los intermedios olefínicos adsorbidos, produciendo así una baja o alta selectividad en el proceso. También coinciden en el efecto del carácter ácido-base del catalizador.

Lemonidou y col. (1998). Realizaron una investigación de la DHOX del n-butano sobre catalizadores del tipo VMgO. La DHOX de n-butano fue investigada sobre una mezcla de VMgO, y catalizadores de orto y pirovanadato de magnesio puro. La formulación contenía 30 % en peso de V_2O_5 , consistiendo de $Mg_3(VO_4)_2$ y MgO en fases cristalinas, presentando mayor selectividad que el $Mg_3(VO_4)_2$ puro. La selectividad hacia butenos y butadieno aumenta con la temperatura de reacción y con la relación molar de butano/oxígeno en la alimentación. La adición de agua tiende a disminuir la conversión de butano y aumenta la selectividad hacia los productos de la DHOX, probablemente debido a la adsorción de agua en sitios activos y selectivos hacia la oxidación total.

Solsona B. y col. (2004). Prepararon, caracterizaron y probaron catalizadores de óxidos de Vanadio y Magnesio máxicos y soportados sobre sílice para la oxidación de propano, n-butano y propileno. Concluyeron que estos catalizadores son activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa de propano y n-butano hacia las correspondientes olefinas (productos de deshidrogenación) pero presentan baja reactividad hacia la acrolina durante la oxidación selectiva de propileno. De esta manera, los catalizadores soportados sobre sílice pueden ser considerados como una alternativa en las reacciones de oxideshidrogenación, especialmente en aquellos que poseen alta relación atómica Magnesio/Vanadio. Sin embargo, la cantidad de sílice

influye en el tipo de vanadatos magnésicos formados. Determinaron que el sílice puede reaccionar parcialmente con el óxido de magnesio para formar silicatos de magnesio. La pérdida parcial de MgO favorece la formación de vanadatos de Magnesio con relaciones atómicas Mg/V más bajas que las especies formadas en los catalizadores máxicos.

Los catalizadores más selectivos en las reacciones de Deshidrogenación Oxidativa de ambos catalizadores (soportado y no soportado) son caracterizados por la presencia de *orto*-Mg₃V₂O₈/*piro*-Mg₂V₂O₇/MgO (empleando bajas conversiones de alcano) o fases mezcladas de *orto*-Mg₃V₂O₈ (trabajando a altas conversiones). Esta tendencia fue observada tanto para el propano como para el butano, aunque fue más importante durante la oxidación de n-Butano. Por el otro lado, estos catalizadores presentaron una baja selectividad hacia la acrolina durante la oxidación selectiva de propileno, aunque ésta fue formada sobre catalizadores que presentaron especies del tipo *piro*-Mg₂V₂O₇ y/o *meta*-MgV₂O₆.

Volve y col. (2004). Estudiaron la deshidrogenación oxidativa del n-Butano usando óxidos de Vanadio soportados sobre USY, NaY, γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃. Estos experimentos fueron desarrollados a una temperatura de 520 °C en un microreactor de lecho fijo. La caracterización del catalizador por el método TPR demostró la presencia de diferentes especies de óxido de Vanadio con la naturaleza de estas especies, siendo una función del soporte del catalizador. Las propiedades ácidas de los catalizadores preparados fueron evaluadas con el siguiente orden de acidez: VO_x/ γ -Al₂O₃ > VO_xM/ α -Al₂O₃ > VO_x/USY. Experimentos de reactividad muestran que el VO_x/USY provee mayor selectividad y actividad catalítica, con el VO_x/ γ -Al₂O₃ se obtiene una baja actividad y selectividad y otras pruebas catalíticas demostraron inactividad. El desempeño superior del catalizador VO_x/USY fue asignado a su carácter ácido.

2.3.5. Influencia del tipo de promotor en los catalizadores de Vanadio

Aranda y col (1995) y Galli y col. (1995). Modificaron las propiedades ácido-base de los catalizadores basados en óxidos de vanadio, no sólo empleando soportes de distinta acidez sino también añadiendo diferentes promotores (usualmente iones alcalinos), concluyeron que los catalizadores promovidos con potasio son activos y selectivos en la DHOX de n-butano.

Korili y col. (1996). Estudiaron el comportamiento de catalizadores de pirovanadato de magnesio $Mg_2V_2O_7$ y ortovanadato de magnesio $Mg_3V_2O_8$ con la adición de Sb_2O_4 en la DHOX de n-pentano. Se observó que algunos óxidos como el de antimonio resultan inactivos en la reacción catalítica, pero mejoran el comportamiento catalítico ya que tienen la capacidad de regenerar los sitios activos mediante el oxígeno reticular presente en su superficie.

Los resultados obtenidos arrojaron que la adición de Sb_2O_4 tuvo un pequeño efecto en la selectividad para el pirovanadato de magnesio, pero en el caso del ortovanadato de magnesio la selectividad a olefinas se incrementó notablemente. Sin embargo, es necesario definir el rol del óxido de antimonio como promotor de la selectividad o inhibidor de las reacciones no deseadas.

López y col. (1997). Determinaron que el carácter básico de un hidrocarburo aumenta con el número de átomos de carbono, y para un hidrocarburo determinado, con el número de dobles ligaduras. En el caso de n-butano, la presencia de centros básicos (o la ausencia de centros ácidos) favorecería la desorción de los productos con lo que se incrementaría la selectividad a diferencia de lo que sucede con el etano y el propano. En este sentido, se ha observado que los catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre alúmina son activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano y muestran una baja selectividad en la deshidrogenación oxidativa

de butano. Sin embargo, la adición de potasio reduce la presencia de centros ácidos Lewis del soporte y modifica las propiedades catalíticas. Así los catalizadores que han sido promovidos con potasio son activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa de n-butano, pero muestran una baja actividad y selectividad en la deshidrogenación oxidativa de etano. En el caso de la deshidrogenación oxidativa de propano, en cambio, se observa un comportamiento intermedio, aunque la presencia de potasio aumenta la selectividad a propeno.

Blasco y col. (1998). Estudiaron la variación de las propiedades catalíticas para la deshidrogenación oxidativa de n-butano al incorporar un óxido de vanadio soportado sobre MgO, y un óxido metálico (Mo, W, Fe y Cr) como promotor. De todos los óxidos metálicos estudiados, el óxido de molibdeno presenta un importante efecto promotor para la obtención de butadieno.

Además, observaron que la selectividad para la DHOX de alcanos, de los catalizadores VOx/MgO, depende de la concentración superficial V/Mg y de la presencia de óxido de magnesio libre.

En este sentido, las propiedades catalíticas del sistema más selectivo (Mo-VMgO) podrían ser explicadas sobre la base de la interacción del óxido metálico incorporado (MoO_4^{2-}) con iones Mg^{2+} (centros no selectivos para la deshidrogenación oxidativa), disminuyendo así el número de centros responsables de la oxidación total (bien por combustión de la parafina alimentada y/o de las olefinas formadas). Dado que la incorporación de Mo favorece una mayor selectividad a olefinas C_4 , estudiaron con mayor atención la variación de las propiedades catalíticas del sistema VOx-MoOx/MgO con el contenido de molibdeno. Se observó que la conversión de n-butano disminuye con el incremento del contenido de molibdeno, aunque el rendimiento a olefinas inicialmente aumenta con la incorporación de molibdeno.

El máximo de selectividad a productos deshidrogenados, para una conversión de n-butano determinada, corresponde al catalizador con relación atómica Mo/V de 0.6. Estos resultados se justifican, si se considera un aumento inicial del contenido de molibdeno (en el rango de 0.1-0.6) favorece un aumento del rendimiento a productos de deshidrogenación. Además, se observó que la selectividad a butadieno aumenta, y el máximo de selectividad se desplaza a conversiones de n-butano superiores, con el contenido de Mo, indicando que la presencia de molibdeno favorece la reacción consecutiva (butenos → butadieno) frente a los procesos de combustión.

Por otra parte, se destaca la aparición de productos de craqueo (hidrocarburos C₂ y C₃) cuya selectividad aumenta con el contenido de molibdeno en el catalizador. Un aumento de la selectividad a productos de craqueo también se observó en catalizadores ternarios del tipo MgO-V₂O₅-MoO₃ enriquecidos en molibdeno. Este aumento de la selectividad a productos de craqueo en los catalizadores con mayores contenidos de molibdeno podría deberse a una variación en la naturaleza ácida del catalizador (favorecida por la presencia de Mo en la superficie del mismo) lo que podría favorecer una mayor velocidad de reacción del proceso de craqueo frente al de la deshidrogenación oxidativa.

A continuación, se presenta la Tabla N° 2, la cual resume el comportamiento catalítico de los catalizadores de vanadio soportados:

V=O ayudan a incorporar oxígeno a la cadena de hidrocarburos. Sin embargo, para el pirovanadato, la especie más activa en la transformación de n-butano a anhídrido maleico, a bajas conversiones y altas relaciones de butano/oxígeno, se observa la formación de olefinas lo cual indica que también ocurre la etapa de abstracción de hidrogeno. Los catalizadores en los que se obtuvieron selectividades moderadas hacia olefinas presentaron altas conversiones, principalmente estando presente las especies V^{5+} tetraédricas.

2.3.6. Efecto de la Temperatura

Además del carácter ácido-base y el contenido de vanadio del catalizador, la temperatura también influye sobre la conversión y la selectividad en catalizadores VMgO en la DHOX del n-butano. Temperaturas elevadas de reacción promueven la formación de productos selectivos de deshidrogenación.

Lemonidou y col. (1998). Estudiaron el efecto de la temperatura y observaron que la selectividad a olefinas C4 se incrementa con el aumento de la temperatura, y este comportamiento se debe a que la formación de alquenos tiene una energía de activación mayor a la formación de óxidos de carbono por lo que se activa la reacción a mayores temperaturas, favoreciendo las reacciones de deshidrogenación frente a las de oxidación.

Melo y col. (1998). Mencionan que la temperatura de reacción influye en la selectividad pero también depende del carácter básico del catalizador, y observaron un aumento de la selectividad a productos de DHOX con el aumento de la temperatura, siendo más importante este efecto en catalizadores con carácter básico los cuales presentan menor reducibilidad, y debido que las reacciones de DHOX se llevan a cabo por un proceso redox cuya velocidad está relacionada con la reducibilidad de los enlaces V-O del catalizador, recomienda trabajar a temperaturas

elevadas para favorecer los procesos redox. Determinaron que la conversión de n-butano se ve favorecida por la temperatura y a mayores tiempos de contacto

2.3.6.1. Reactores recomendados para la DHOX

En los procesos catalíticos es importante garantizar que el contacto entre el catalizador y los reactivos sea lo suficientemente eficaz para aumentar los resultados de reacción, sean estos selectividad o conversión. Con este fin en el estudio de la DHOX, se han probado una gran variedad de reactores que mejoren de manera sustancial las propiedades de la reacción.

López Nieto y col. (1997). Realizaron un estudio comparativo en la DHOX de butano utilizando catalizadores basados en óxidos de vanadio en un lecho fluidizado convencional y en otro que opera en un proceso redox, estudiando diferentes parámetros de trabajo como velocidad relativa a la de mínima fluidización, relación hidrocarburo: oxígeno: inerte en la alimentación, temperatura y altura del lecho catalítico, donde se alcanzaron un 25.8 % de rendimiento para un lecho fluidizado convencional y un 30.4% para el de proceso redox en la obtención de productos deshidrogenados.

Soler y col. (1997). Realizaron un estudio comparativo del desempeño catalítico de los catalizadores selectivos en la DHOX de n-butano (VMgO), utilizando tres tipos de reactores: reactor de lecho fijo adiabático, reactor de lecho fluidizado y el reactor de lecho fluidizado de dos zonas. Los resultados obtenidos indican que el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (una de oxidación y otra de reducción del catalizador) posee un mejor desempeño que los reactores de lecho fluidizado y de lecho fijo, especialmente para conversiones altas de n-butano. Concluyen a partir de los resultados obtenidos que una buena separación entre las zonas de oxidación y reducción favorecen la obtención de altas selectividades hacia olefinas.

Vivancos y col. (1998). Determinó que los aspectos a considerar en la selección del tipo de reactor para la DHOX de alcanos son:

- La elevada generación de calor producto de la reacción, hace necesario el uso de reactores que eliminen de manera conveniente el calor generado.
- Como consecuencia de la cinética de la reacción, se aconseja el uso de bajas concentraciones de oxígeno para favorecer la selectividad a los productos deseados.
- El uso de determinadas composiciones del hidrocarburo y oxígeno es limitado por motivos de seguridad del proceso, ya que se pueden formar mezclas explosivas.

Tellez y col. (1998). Compararon dos catalizadores de óxidos mixtos (VMgO y K-VAIO) usando un reactor de membrana cerámica y un reactor convencional de lecho fijo. Para el reactor de membrana resultó que con el VMgO se obtiene mejor selectividad hacia butadieno, en comparación con los catalizadores soportados sobre alúmina, lo contrario pasa al usar el reactor de lecho fijo, explicando este hecho por el carácter ácido base del soporte, así como el diferente esquema reaccionante de ambos sistemas.

Soler y col. (1999). Demostraron el gran potencial que presenta el reactor de lecho fluidizado de dos zonas para realizar la oxidación selectiva, que ocurre siguiendo el mecanismo de Mars Van Krevelen. De esta forma obtienen que la operación en ausencia de oxígeno en fase gaseosa era efectiva en el incremento de la selectividad, donde los aumentos obtenidos en la producción fueron 200 % mayor que la del reactor de lecho fluidizado convencional, en la Figura 8 se muestra el esquema del reactor utilizado en el estudio.

En cuanto a la seguridad se determinó que este reactor es más seguro debido a que

presenta la segregación de zonas de oxidación y de reducción del catalizador, que impiden la formación de mezclas explosivas. Pero, por otro lado este reactor presenta ciertas limitaciones ya que el catalizador cumple con ciertas especificaciones como por ejemplo que sea reducible, fluidizable, resistente al desgaste y selectivo en condiciones anaeróbicas.

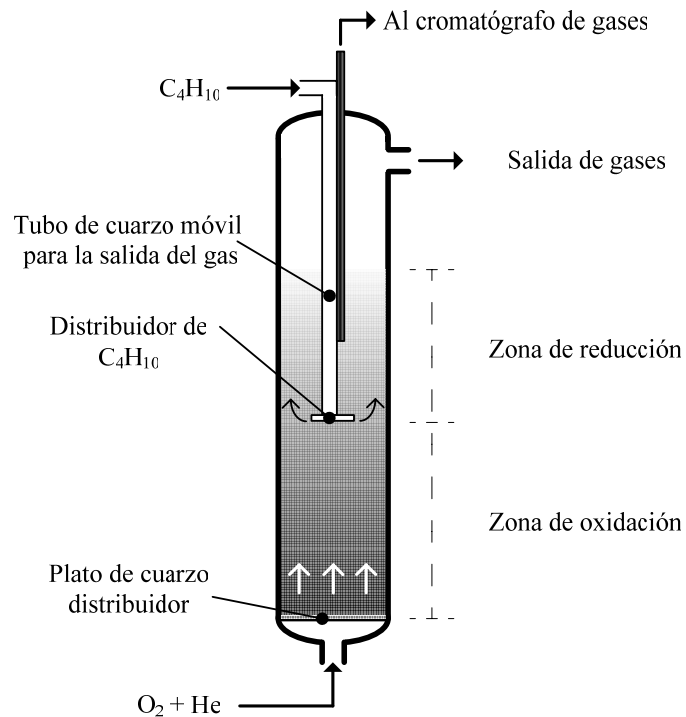


Figura N° 8. Esquema del reactor fluidizado de dos zonas

Otro de los reactores fluidizados de dos zonas existente es el reactor tipo riser, utilizado en la unidades de FCC para el craqueo térmico de hidrocarburos en la industria petroquímica, presenta una desventaja que es la recirculación continua del catalizador entre el reactor y el regenerador y no puede evitarse la entrada de oxígeno al reactor de Deshidrogenación ni la entrada de hidrocarburo al regenerador. En la Figura 9 se muestra la configuración típica de un reactor tipo raiser.

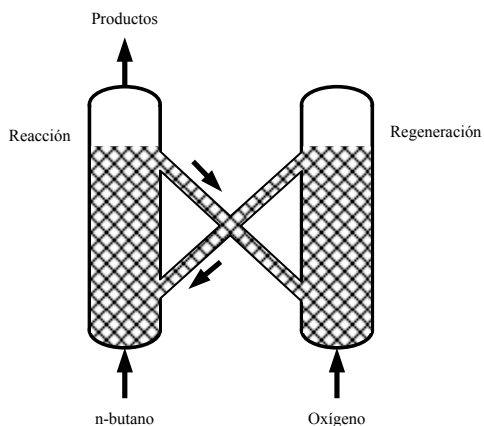


Figura N° 9. Esquema de un reactor tipo Riser.

2.3.7. Estudios Realizados en La Universidad Central de Venezuela.

En esta sección se muestra un resumen de los trabajos realizados hasta el momento en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Universidad Central de Venezuela.

Blanco y Reinoso (2000). Determinaron el efecto de la sílica como soporte en la actividad y selectividad de catalizadores tipo VMgO en la DHOX de n-butano, y además evaluaron la influencia de la variación de la relación atómica Mg/V en la fase activa del catalizador. Emplearon la relación molar $C_4/O_2/N_2 = 4/8/88$, un rango de temperaturas de 475-500 °C y tres tiempos de contacto diferentes, 10, 20 y 40 g_{Cat}/mol_{C_4} . Concluyen que a medida que aumenta el contenido de SiO_2 , disminuye la actividad y que la selectividad total a hidrocarburos no saturados desciende sensiblemente cuando el contenido supera el 30 % en un catalizador con una relación $Mg/V = 4$. De los catalizadores estudiados encontraron que los que tuvieron mejor desempeño fueron el A4 ($Mg/V = 4$; 30 % en peso de SiO_2) alcanzando un valor máximo en la selectividad de 88 % para un 32 % de conversión y el V3 ($Mg/V = 12$; 30 % SiO_2) con una selectividad de 87 % para una conversión del 30 %.

Briceño (2001). Observó el efecto de la temperatura en la variación de la conversión y la selectividad a productos deshidrogenados. A mayor temperatura la conversión del hidrocarburo se ve favorecida, disminuyendo la selectividad a los productos de interés (butenos y butadieno), este hecho se puede explicar ya que el catalizador presenta centros ácidos y se observa la formación selectiva de 2-butenos a bajas conversiones de hidrocarburo y óxidos de carbono a altas conversiones. Determinó que a medida que aumenta la concentración de n-butano en la alimentación, aumenta la velocidad de reacción, aunque para concentraciones altas (6% y 8%) se evidenció una disminución del mismo, por el agotamiento del oxígeno molecular.

Explicó que la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-butano transcurre a través de un mecanismo REDOX para las reacciones de deshidrogenación y la oxidación total se produce por la reacción de los hidrocarburos con el oxígeno adsorbido sobre el catalizador. Señaló que el modelo de Mars van Krevelen con dos tipos de centros activos, selectivo (para los productos deshidrogenados) y no-selectivo (para los productos de oxidación total), es el que predice satisfactoriamente la cinética de la reacción de deshidrogenación.

Pilonieta (2001). Realizó un estudio de la selectividad en la DHOX de n-butano utilizando catalizadores VMgO promovidos con galio y antimonio (que fueron preparados usando diferentes precursores) a diferentes contenidos de vanadio y catalizadores VMgO soportados sobre $\gamma, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sepiolita. Los catalizadores más activos fueron aquellos preparados con oxalato de vanadilo. La adición de Ga y Sb a los catalizadores no demostró una mejora en la selectividad hacia productos de deshidrogenación. De los catalizadores estudiados se encontró que el más activo y selectivo hacia olefinas, especialmente hacia butadieno, fue el catalizador de VMgO soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que el contenido del soporte no

afecta la distribución final de los productos. Finalmente concluye que la adición de sepiolita no afecta seriamente la selectividad del catalizador VMgO, pero en cierta medida, favorece las reacciones de oxidación frente a las de deshidrogenación.

Granieri y Cuervo (2002). Estudiaron el efecto de los promotores en catalizadores VMgO, empleando como promotores: galio (Ga1 y Ga3), antimonio (Sb), molibdeno (Mo) y bismuto (Bi). Los catalizadores de VMgO bajo estudio, promovidos con galio (Ga1 y Ga3) con la siguiente relación $Mg/V=4$, se diferencian en el precursor utilizado para su preparación (Ga1 con metavanadato de amonio y Ga3 con oxalato de vanadilo). Los autores concluyeron que los catalizadores de VMgO promovidos con galio resultaron ser los más activos del grupo, siendo su conversión máxima (a 550 °C y tiempo de contacto 5 min*gr_{cat}/ mol_{TOT}) 12% para Ga₁ y 22% para Ga₃.

El catalizador de VMgO promovido con Ga3, presentó una mayor actividad, y selectividades muy similares a las del catalizador promovido con Ga1. Esto indicó que el precursor utilizado pudo haber tenido un efecto en el desempeño catalítico del catalizador. En este sentido se puede predecir que el precursor oxalato de vanadilo beneficia la actividad del catalizador sin afectar la selectividad del mismo.

Los catalizadores de VMgO promovidos con bismuto, molibdeno y antimonio, presentan una conversión máxima (a 550 °C), menor al 10% para el antimonio, y menores de 4% para el bismuto y molibdeno. La selectividad a mono olefinas es muy alta para el molibdeno, y a diolefinas es mayor para el antimonio. El bismuto fue el que mostró el peor comportamiento con la menor actividad y selectividad del grupo.

Acevedo (2002). Encontró que la temperatura de reacción favorece la conversión de n-pentano, y a medida que se incrementa la conversión, aumenta la selectividad hacia los productos de oxidación que se forman a expensas de los productos deshidrogenados. La selectividad hacia diolefinas y oxigenados se eleva con la

conversión mientras que la selectividad a monolefinas y olefinas totales disminuye. También plantea que, el precursor utilizado en la preparación de los catalizadores influye en su actividad, siendo más activos los preparados con oxalato de vanadilo. Encontró que la adición de galio y antimonio no mejora la selectividad hacia productos deshidrogenados, y que el antimonio influye en la distribución final de los productos de reacción. Además encontró que un aumento en el contenido de vanadio favorece la formación de CO y CO₂.

Este autor encontró que de los catalizadores soportados el más activo y selectivo hacia olefinas, especialmente hacia pentenos, fue el preparado usando 30% en peso α -Al₂O₃, observando además que este soporte no afecta la distribución final de los productos respecto a la obtenida con el catalizador preparado sin soporte.

En el mismo estudio se evaluó el efecto de los promotores en los catalizadores empleados en la DHOX de n-pentano, así como también el precursor empleado en su preparación. Como agentes promotores empleó: Galio (Ga) y Antimonio (Sb).

De los catalizadores preparados con metavanadato amónico y promovidos con galio (Ga1 y Ga2), el Ga2 resultó ser el más activo ya que alcanza mayores conversiones a altas temperaturas, lo que pudo deberse a su mayor contenido en galio (la relación atómica Mg/V/Ga para el catalizador Ga1 es 4/1/1 y para el catalizador Ga2 es 4/2/2). Los catalizadores preparados con oxalato de vanadilo como precursor (Ga3 y Ga4), resultaron ser más favorables para la DHOX de n-pentano. En este sentido el catalizador Ga3 (relación molar Mg/V/Ga para el catalizador Ga3 es 4/1/1 y para el catalizador Ga4 es 4/2/2), presenta una conversión semejante a la alcanzada por el catalizador no promovido.

El autor resalta la importancia del efecto positivo del precursor utilizado en su preparación ya que los catalizadores preparados con oxalato de vanadilo son más activos que los preparados con metavanadato amónico. Estos resultados pueden evidenciar que el precursor utilizado tiene importancia en la selectividad y actividad del catalizador.

Al estudiar la DHOX de n-pentano sobre catalizadores promovidos con antimonio, utilizó como precursor metavanadato amónico y diferentes contenidos de vanadio (Sb1 tiene una relación Mg/V/Sb = 4/1/1 y Sb2 tiene una relación Mg/V/Sb = 4/2/2). Observó el efecto negativo de la adición de antimonio sobre la DHOX de n-pentano ya que baja considerablemente la actividad de ambos catalizadores.

De Risi y Rosillo (2003). Estudiaron la DHOX de n-butano y n-pentano sobre catalizadores VMgO soportados con α -Al₂O₃ y promovidos con galio, antimonio, bismuto y molibdeno con el fin de determinar el efecto de estos soportes y promotores sobre la actividad y selectividad del catalizador VMgO. Las experiencias fueron realizadas con una relación molar C₄/O₂/N₂ = 4/8/88, un rango de temperaturas de 400-550 °C para el n-butano y de 300-530 °C para el n-pentano y tiempos de contacto iguales a 5, 10 y 15 g_{Cat}/mol_{TOT}. Determinaron que alimentando n-butano el catalizador Alfa-30 (Mg/V = 4; 30 % α -Al₂O₃) es más activo y selectivo hacia butadieno que el Alfa-31 en todos los rangos de temperaturas estudiados, sin embargo el Alfa-31 (Mg/V = 12; 30 % α -Al₂O₃) es más selectivo hacia butenos. Cuando se alimenta n-pentano el catalizador más activo es el Alfa-31 aunque el Alfa-30 presenta mayores selectividades totales hacia los productos deshidrogenados. Finalmente determinan que los catalizadores promovidos tienen un desempeño catalítico inferior a los catalizadores soportados. El promotor que demostró una mejor conducta catalítica fue el galio, independientemente del alcano alimentado.

Rojas y Padilla (2003). Estudiaron el efecto de la temperatura, composición y el tiempo de contacto, tanto en la selectividad como en la conversión para la DHOX del n-butano empleando un catalizador VMgO soportado sobre 30% en peso de α -Al₂O₃ y con relación atómica Mg/V = 4. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo operado a presión atmosférica. Establecieron la dependencia de la actividad y de la selectividad con la temperatura, el tiempo de contacto y la composición en la alimentación.

La conversión de n-butano aumenta con la temperatura y el tiempo de contacto y con ella aumenta la selectividad hacia el butadieno, mientras que la selectividad total a hidrocarburos no saturados disminuye. En las experiencias donde se varió la composición de n-butano, la tendencia en la conversión y las selectividades fueron constantes, llegando a predecir que posee una cinética de orden cero para el n-butano.

En cuanto a la variación en la composición molar de oxígeno, la conversión de n-butano aumenta y con ella cambian las selectividades a los productos debido a la relación inherente que existe entre ellas. A pesar de que la composición de agua empleada fue pequeña, la conversión presentó una leve tendencia a disminuir, debido a la adsorción de moléculas de agua sobre los sitios activos de la superficie del catalizador, por lo que la selectividad hacia butenos se vio favorecida, caso contrario del 1,3-butadieno.

Malaver y Rosato (2004). Estudiaron la DHOX del n-Butano con catalizadores de VMgO, con diversas concentraciones de promotores como el vanadio y el molibdeno, ante las variaciones de temperatura y tiempo de contacto para una sola relación en composiciones de reactantes (flujos de entrada). También estudiaron el efecto de las

concentraciones de óxido de galio y óxido de molibdeno añadidos como promotores (0,1; 0,3; 0,6; 1) sobre la actividad y selectividad.

Encontraron, que un incremento de la temperatura de reacción incrementa la conversión, el mismo comportamiento fue observado al aumentar el tiempo de contacto de los reactivos. Sin embargo, al aumentar la conversión de hidrocarburo alimentado la selectividad hacia olefinas se vio disminuida, mientras que la selectividad hacia diolefinas se incrementó, independiente del tiempo de contacto. Por otro lado, en la serie de catalizadores estudiados se encontró que el catalizador más activo y selectivo fue el catalizador másico base.

Farias y Pedroza (2005). Realizaron un estudio del efecto de la DHOX de corrientes ricas en n-Butano sobre catalizadores de VMgO, los cuales tienen el agregado de ser promovidos con Molibdeno y Galio a distintas concentraciones, así como un nuevo método para la preparación de los catalizadores, el cual radica en la variación del método de agitación utilizado durante la preparación. Asimismo, se estudió el efecto que sobre la actividad y la selectividad del catalizador tienen la concentración molar de óxido de molibdeno añadido como promotor (0,1; 0,3; 0,6; 1) y la concentración molar de óxido de galio añadido como promotor (0,1; 0,3; 0,6; 1) ante las variaciones de temperatura y tiempo de contacto para una sola relación molar en composiciones de reactantes alimentado, la cual fue $C_4H_{10}/O_2/N_2 = 8/12/80$. También se estudió el efecto que tiene el nuevo método de preparación de los catalizadores sobre las variables de estudio anteriormente mencionadas, comparando estos datos con estudios realizados previamente con el antiguo método de preparación.

Durante el proceso de obtención de la data, la reacción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo operado a presión atmosférica. Se estudió el efecto de la temperatura para 480, 500, 520 y 540 °C para los tiempos de contacto de 6, 25 y 50 $g_{cat}/(mol_{Tot}\cdot min^{-1})$ para cada uno de los catalizadores en estudio. Los productos

obtenidos durante la DHOX fueron 1-buteno, c-2-buteno, t-2-buteno, 1,3-butadieno, CO y CO₂.

Se observó que el nuevo método de preparación de los catalizadores genera una mayor actividad en el catalizador, esto comparado con los catalizadores estudiados por **Rosato y Malaver (2004)**. Un incremento de la temperatura de reacción incrementa la conversión, este mismo comportamiento se observó al aumentar el tiempo de contacto de los reactantes. Asimismo se determinó que al aumentar la conversión del hidrocarburo alimentado la selectividad hacia olefinas disminuye, mientras que la selectividad hacia diolefinas se incrementa, independientemente del tiempo de contacto. Además, en la serie de catalizadores estudiados se encontró que el catalizador más activo y selectivo es el catalizador másico.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se presenta la metodología que se siguió para lograr los objetivos propuestos. En la misma se detallarán los materiales empleados, la descripción del equipo y el procedimiento experimental que se llevó a cabo para el estudio de la Deshidrogenación Oxidativa del n-butano. Las experiencias fueron realizadas en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, los ensayos de Difracción de Rayos X (DRX) en el IVIC y los análisis químicos y superficie específica en la Facultad de Ciencias

3.1. Materiales

Los materiales que se emplearon para realizar las experiencias están conformados básicamente por gases y catalizadores. Los gases fueron empleados tanto para la reacción como para el análisis cromatográfico de los efluentes.

3.1.1. Gases empleados

A continuación se presenta la Tabla N° 3, la cual expone de manera sencilla los gases que fueron empleados en la realización de las pruebas en el laboratorio:

Tabla N° 3. Gases empleados en las experiencias

Gases empleados en la reacción	Gases empleados en el análisis
n-Butano	Hidrógeno para FID (5% pureza)
Aire Sintético 80% N ₂ , 20% O ₂ (4.7% pureza)	Aire comprimido
Nitrógeno (4.5 % pureza)	Aire Sintético 80% N ₂ , 20% O ₂ (4.7% pureza)

3.1.2. Catalizadores empleados

Los catalizadores fueron preparados en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. La preparación de los mismos se llevó cabo en dos etapas.

En primera instancia, se procedió con la preparación de los catalizadores máxicos bajo distintas temperaturas de calcinación (600 y 700 °C) con la finalidad de observar si existían algunas diferencias significativas en un mismo catalizador al variarse su temperatura de calcinación, y en función de ello establecer la temperatura de calcinación a usar en la preparación de los catalizadores soportados. En esta etapa se prepararon tres cargas de catalizador correspondiente a cada temperatura de calcinación, a manera de verificar la reproducibilidad en el método de preparación, dado que se trabajó con una modificación en el método estándar de preparación.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la primera etapa, se decidió utilizar 600°C como temperatura de calcinación para la preparación de los catalizadores soportados. La segunda etapa fue dirigida a la preparación de los catalizadores soportados sobre sílice y α -alúmina, para los cuales se preparó una sola carga de cada uno puesto que se confirmó que el método de preparación era reproducible.

3.1.2.1.Preparación de catalizadores

Se prepararon tres tipos de catalizadores a base de óxidos de vanadio y magnesio con y sin soportes, manteniendo una relación atómica $Mg/V=4$. El primero fue denominado “base” de comparación y sólo contenía los óxidos mencionados anteriormente. Los dos restantes fueron soportados sobre óxidos resistentes a la abrasión, los cuales constituyeron el 30% en peso del catalizador. Dichos óxidos fueron SiO_2 y $\alpha-Al_2O_3$.

Para la preparación se siguió la técnica desarrollada por el ITQ con una ligera modificación en el método de agitación que se expone a continuación:

3.1.2.1.1. Preparación de catalizadores másicos

Preparación de una disolución acuosa de Oxalato de Vanadilo: Se preparó inicialmente una disolución acuosa de Ácido Oxálico (AO) en agua desionizada. Esto se realizó a una temperatura de 70° C en agitación continua. Posteriormente, y manteniendo la temperatura de operación y la agitación, se añadió poco a poco el Metavanadato Amónico (MVA) bajo la siguiente relación molar AO/MVA = 3.2. Se mantuvo en agitación hasta la disolución total del metavanadato amónico. Luego se enfrió la solución hasta temperatura ambiente. Se obtuvo un color azul-verdoso en la disolución, lo cual indicó la formación del Oxalato de Vanadilo.

Preparación de un catalizador de VMgO: se disolvió Acetato Magnésico (AM) en agua desionizada. Luego se añadió esta disolución a la disolución de Oxalato de Vanadilo, de tal forma que la relación atómica de magnesio entre vanadio fuera igual a 4. Se dejó en agitación durante 1 hora, y posteriormente, se eliminó el agua utilizando una manta de calentamiento y agitación continua a revoluciones constantes. El sólido se secó en una estufa a 100° C durante una noche.

3.1.2.1.2. Preparación de catalizadores soportados

Para este tipo de catalizadores se empleó el método de las soluciones tituladas debido a que no se obtuvo gran precisión con el método anterior. Para ello se siguió el procedimiento descrito anteriormente con la variante de que las soluciones de Acetato de Magnesio y Oxalato de Vanadilo fueron tituladas antes de ser mezcladas entre sí.

Preparación de un catalizador VMgO/SiO₂ o VMgO/Al₂O₃: Una vez que se prepararon y se titularon las soluciones de Acetato Magnésico y Oxalato de Vanadilo, se procedió a mezclar ambas soluciones de tal forma que la relación atómica de magnesio entre vanadio fuera igual a 4. Luego, se añadió la sílice (o la α -alúmina, según sea el caso) en la cantidad adecuada para lograr un porcentaje en peso de 30 % y se dejó en agitación durante 1 hora. Posteriormente, se eliminó el agua utilizando una manta de calentamiento y agitación continua a revoluciones constantes. El sólido se secó en una estufa a 100° C durante una noche.

Una vez que se preparó el catalizador deseado, se procedió a tritararlo y a cuartearlo con la finalidad de homogeneizar la composición del mismo y que las especies metálicas se encontraran dispersas de manera uniforme en toda el área del catalizador.

3.1.2.2. Calcínación de los catalizadores.

Con la primera carga de catalizador base se utilizó el método Standard de calcínación a 600°C: se calcinó en aire durante 16h a 600 °C, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/minuto. Una vez terminado el tratamiento se tomaron dos muestras: una se sometió a análisis químico por absorción atómica a fin de certificar la composición global, y la otra se utilizó para realizar ensayos de Difracción de Rayos X, el cual, si reveló la formación de fases cristalinas comparables a las del catalizador preparado en el ITQ, fue sometido a los ensayos de actividad y selectividad. La segunda carga de catalizador base fue en cambio calcínada a 700°C y también fue sometida a los análisis arriba mencionados.

Los catalizadores soportados, en sílice y α -alúmina fueron calcínados a 600°C. Todos fueron sometidos a los ensayos de caracterización citados anteriormente. Antes de usarlos para ensayos catalíticos se analizó el espectro DRX.

3.1.3. Materiales de Laboratorio

A continuación se presenta la lista de los materiales auxiliares que permitieron realizar las experiencias en el laboratorio:

- Un mortero de ágata.
- Dos tamices números 30 y 60 con apertura 600 μ y 250 μ respectivamente.
- Un pastillero.
- Una prensa
- Un mezclador con agitación constante.
- Una manta de calentamiento.

3.2. Descripción del equipo

El equipo utilizado está conformado principalmente por un sistema válvulas y de controladores de flujos, un reactor de cuarzo, un horno con su respectivo control de temperatura, un cromatógrafo de gases y una computadora, la cual permitió visualizar los resultados.

Los sistemas de controladores de flujos máxicos de marca AALBORG modelo AFC2600D, se conectaron a tres líneas de gases (n-butano, aire sintético y nitrógeno), en donde se introdujeron los valores de los flujos de alimentación a la unidad de control para así ser controlados a través de válvulas automáticas.

Posteriormente, los gases se alimentaron a un reactor tubular catalítico de lecho fijo el cual opera en un régimen de flujo pistón. El mismo está construido de cuarzo y consta de dos secciones de diámetros diferentes. La primera sección está conformada por un diámetro externo de 12 mm, 10 mm de diámetro interno y 27 cm. de longitud, la

segunda sección es de 9 mm de diámetro externo, 7 mm de diámetro interno y de 21 cm. de longitud. El reactor se ubicó dentro de un horno eléctrico controlado mediante un termopar que está conectado a un controlador PID de marca Omega serie CN9000A. Adicionalmente, dentro del reactor se introdujo un termopar de Cromel-Alúmina, que permitió medir la temperatura del lecho catalítico. En la Figura 10 se expone un esquema de este reactor.

Asimismo, el equipo posee una bifurcación de la alimentación al reactor conectada a una válvula de tres vías que, según fue necesario, permitió que los gases de la alimentación o de los productos de la reacción llegaran al cromatógrafo.

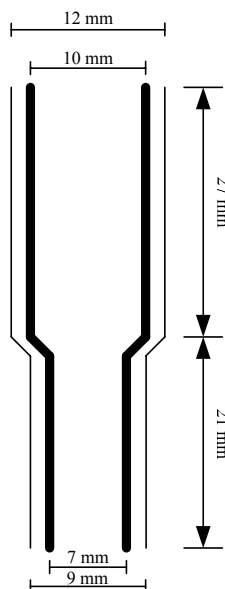


Figura N° 10. Esquema del reactor tubular de cuarzo.

Por ultimo, para el análisis de los gases se utilizó un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo HP4890D, equipado con dos detectores: uno katarométrico (TCD) y otro de llama (FID), además de dos columnas para el análisis de compuestos orgánicos e inorgánicos en forma simultánea.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El modelo de la columna que tiene como función separar los compuestos orgánicos fue una HP-PLOT/ Al_2O_3 de 50 m x 0.53 mm x 15.0 μm Film Thickness Hewlett Packard part N° 19095P-S25, y la otra columna encargada de separar los compuestos inorgánicos, fue de zeolita 13X 100/120 mesh Supelco 1-0212 que puede operar hasta una temperatura de 300 °C.

El cromatógrafo se conectó a un cilindro de aire comprimido que permitía accionar un sistema de válvulas que permanecían abiertas aproximadamente por un minuto, dejando que entraran los gases de una manera automática al cromatógrafo. Adicionalmente, el cromatógrafo de gases se conectó a un computador con una interfaz gráfica para obtener los análisis de los gases de manera electrónica. En la Figura 11, se muestra un diagrama completo del equipo utilizado.

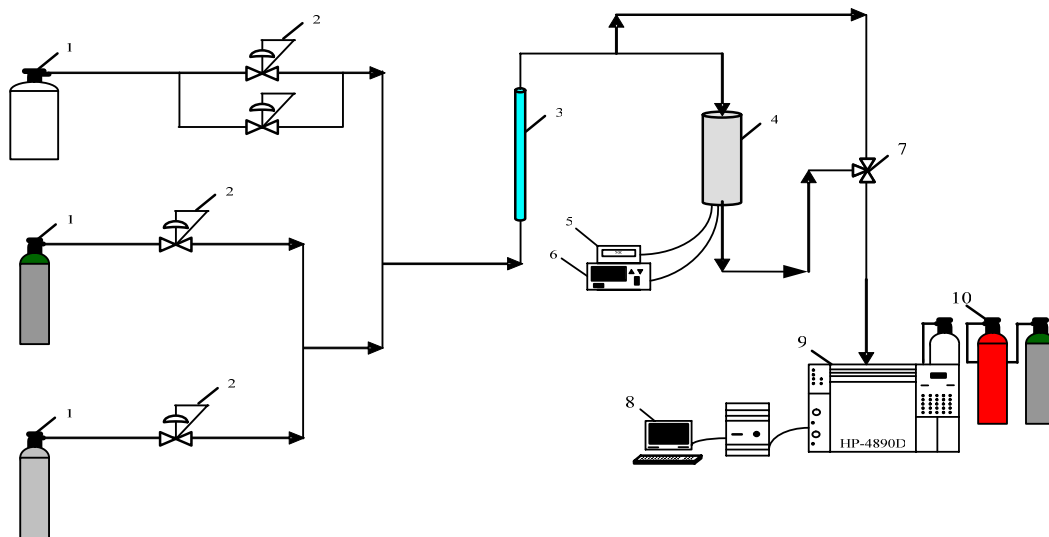


Figura N° 11. Esquema general del equipo a utilizar

Leyenda:

1. Cilindros a presión de n-butano, aire sintético y nitrógeno.
2. Válvulas de control automático de flujo másico.
3. Deshumidificador.
4. Horno.
5. Indicador de Temperatura del lecho.
6. Controlador PID de temperatura del horno.
7. Válvula de tres vías.
8. Computador.
9. Cromatógrafo de gases HP-4890D
10. Cilindros a presión de aire comprimido, hidrógeno y aire sintético.

3.3. Procedimiento Experimental

En esta sección se presenta en forma detallada, la metodología que se empleó para la deshidrogenación oxidativa del n-butano, usando catalizadores de V-Mg-O másico y soportados sobre SiO_2 y Al_2O_3 .

3.3.1. Preparación del lecho catalítico.

Uno de los factores más importantes para obtener un efecto positivo sobre el grado de conversión en las reacciones exotérmicas es la adecuada preparación del lecho catalítico [Van Den Bleek, 1968]. Para lograr tal fin, es recomendable mezclar de forma homogénea la masa del catalizador con un material inerte, el cual ayude a distribuir el calor generado durante la reacción evitando así, zonas a elevadas temperaturas que aceleren la desactivación debido al envenenamiento del catalizador.

El tamaño de partícula del catalizador es también un factor a ser considerado en la preparación de la zona de reacción; la literatura recomienda mantener una relación diámetro del reactor / diámetro de partícula ≥ 8 , para garantizar que el lecho catalítico pueda reproducirse.

Los catalizadores estudiados poseían un tamaño muy fino de partícula, que no corresponde al del carborundum (material inerte) disponible en el laboratorio (425 μm) y que satisface la relación diámetro del reactor / diámetro de partícula ≥ 8 , sugerida por la bibliografía. Específicamente, para 425 μm la relación de diámetros es igual a 23.5. Para adecuar el tamaño de partícula de catalizador al del carborundum, fue necesario compactar el catalizador en forma de pastilla, moler ésta y tamizarla.

Para la elaboración de una pastilla se pesó 1 g de catalizador utilizando una balanza electrónica. Posteriormente, se depositó la masa pesada en el interior de un pastillero y se le aplicó una fuerza de 5 toneladas durante aproximadamente 2 minutos. Una vez formada la pastilla, se llevó a un mortero de ágata donde se procedió a molerla sólo un poco. Seguidamente, se procedió a tamizarla utilizando tamices número 30 y 60, con la finalidad de obtener el tamaño promedio de partícula deseado (425 μm). El catalizador con el tamaño apropiado fue llevado a un horno donde se secó durante un período de 24 horas, con la finalidad de eliminar la humedad presente en el mismo. Una vez seco, se procedió a pesar 0.4 g de catalizador. Esta masa de catalizador se mezcló con otra de carborundum, en una relación tal que la razón volumétrica fue de 1:3, hasta obtener una mezcla homogénea que evitara la generación de zonas de alta temperatura.

3.1.1. Montaje del lecho catalítico en el reactor.

Para cargar el reactor, primero se deslizó en su interior una rejilla circular de acero inoxidable del mismo diámetro del reactor, con una perforación en su centro de forma tal que ayudara a ajustar y a centrar la varilla de cuarzo contenedora del termopar. Posteriormente, se introdujo al reactor una capa de 2.455 g de carborundum (425 μm) seguida de otra rejilla de acero inoxidable para evitar que las partículas de las capas se mezclaran entre sí, este sistema conforma el lecho inferior. Luego, se procedió a colocar los 0.4 g del catalizador mezclados con carborundum, el cual tenía como objeto actuar como diluyente en el lecho catalítico. Finalmente, se adicionaron 10.55 g de carborundum para formar el lecho superior. Se verificó que no existan espacios vacíos entre los lechos una vez ubicadas las rejillas para evitar así la presencia de volumen muerto en el sistema.

La finalidad de colocar capas de carborundum antes y después del lecho catalítico fue la de obtener un mejor perfil de temperatura dentro del reactor y distribuir de forma homogénea el flujo de gas alimentado, generando de esta manera, el efecto deseado de flujo pistón.

Todo lecho ubicado por debajo y por arriba de la zona catalítica debe tener, al menos, una altura equivalente a 50 partículas. En nuestro caso, para un diámetro de 425 μm , se utilizó una altura mínima de 2.2 cm, la cual fue superada por cada uno de los lechos dispuestos, inferior y superior, al ser estos de 3.3 cm (2.455 g) y 8.8 cm (10.55 g) respectivamente.

En la Figura N° 12 se puede apreciar la ubicación del lecho catalítico y del material inerte en el interior del reactor.

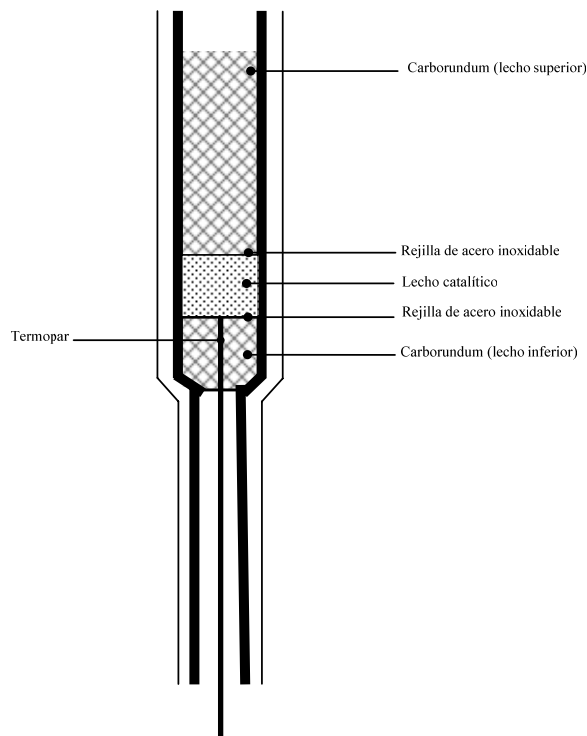


Figura N° 12. Montaje del lecho catalítico en el reactor.

3.3.2. Oxidación del catalizador.

Una vez instalado el lecho catalítico, se procedió a colocar el reactor en el interior del horno para oxidar el catalizador y alcanzar el estado máximo de oxidación (V^{+5}). Ello se logró realizando las conexiones de flujo de entrada y salida respectivas. Inmediatamente, se fijó un flujo de aire de 70 cc/min. y se programó el controlador, de manera de aumentar la temperatura, a razón de 2 °C por minuto, hasta 70°C, temperatura en la que se mantuvo el horno durante 1 hora. Una vez transcurrido los sesenta minutos en 70°C se incrementó la temperatura a la misma velocidad (2°C/min) hasta alcanzar 120°C, manteniendo este valor constante por 1 hora. Para culminar la etapa de oxidación, se elevó la temperatura de 120 °C a 550 °C a razón de 1°C/min; el sistema permaneció en 550 °C por un período de tres horas, transcurrido éste descendía a 120°C.

A continuación se presenta la Figura N° 13, en la cual se puede observar gráficamente el mecanismo para la oxidación del catalizador.

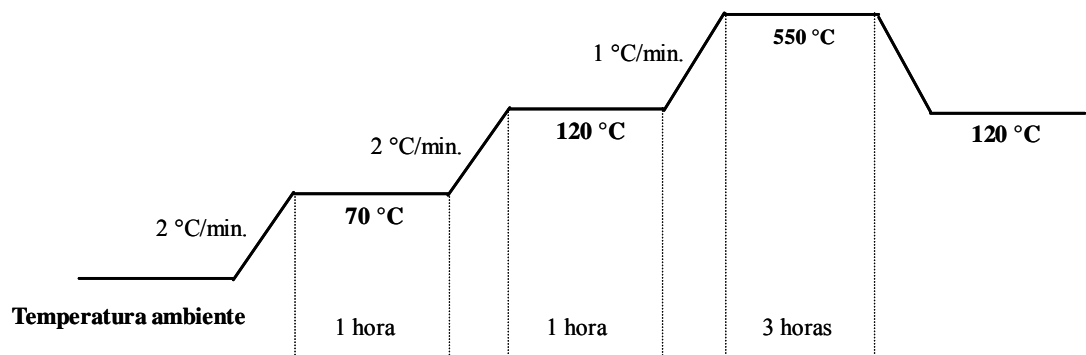


Figura N° 13. Rampa de calentamiento para la oxidación del catalizador.

3.3.3. Pruebas catalíticas realizadas

Comenzando con el catalizador base (600°C) se cargó el mismo al reactor como se explicó anteriormente. En ambiente de nitrógeno se llevó a la temperatura de 400°C, momento en el cual se establecieron las condiciones de reacción (tiempo de contacto sobre base de flujo total de $6 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$, y composición $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 8/12/80$ (% base molar). Luego de 40 minutos, se realizó un análisis cromatográfico de los efluentes del reactor (este análisis sirvió de referencia). Posteriormente se calentó por etapas de la forma Standard a: 480, 500, 520 y 540°C. En cada una de estas temperaturas, luego de un período de estabilización de 40 minutos, se realizó un análisis cromatográfico y se determinó la conversión lograda.

A la temperatura de 540°C se realizaron análisis cada 40 minutos hasta que no se observó variación de la conversión con el tiempo en operación. Luego se enfrió el reactor en ambiente de nitrógeno y una vez frío se retiró el catalizador. A

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

continuación se cargó nuevamente el reactor y se repitió el mismo procedimiento pero a los siguientes niveles de temperatura 400, 485, 505, 525 y 550°C.

Con una nueva carga del mismo catalizador se arrancó a 400°C, y luego del respectivo análisis, se llevó las condiciones de reacción a 550°C, temperatura a la cual se realizó un análisis a los 40 minutos para luego esperar el tiempo de estabilización total previamente encontrado antes de hacer el análisis definitivo. A partir de este momento se realizaron ensayos en la escala descendente de temperaturas (550, 525, 505, 485) y luego ascendente. Este último procedimiento se repitió utilizando tiempos de contacto de 25 y 50 $g_{cat} \text{ min/mol}_{tot}$.

Con el catalizador base calcinado a 700°C se siguió básicamente el mismo procedimiento pero sólo se realizaron las pruebas para tiempo de contacto 6 $g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$.

En cuanto a los catalizadores soportados, se repitió el procedimiento experimental arriba descrito, realizando pruebas de estabilización a 540 y 550 °C y las pruebas de comportamiento a los tres tiempos de contacto antes mencionados. Al concluir todos los ensayos se verificó que se repetían los valores originales después de estabilizado y con ello se dio por finalizado esta serie de pruebas.

Cabe destacar que al finalizar la serie de experimentos diarios se desconectó la alimentación de nitrógeno y n-butano, dejando un flujo de aire de 20 cc/min, para mantener oxidado el catalizador. El sistema de reacción se enfrió hasta una temperatura de 120 °C, donde se mantuvo para evitar que el catalizador vuelva a humidificarse.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la Tabla N° 4, en la cual se pueden apreciar los valores correspondientes a los flujos volumétricos de los gases empleados, según el tiempo de contacto para la relación molar establecida.

Tabla N° 4. Flujos de los gases alimentados al reactor para una relación molar de 8:12:80 para diferentes tiempos de contactos.

Tiempo de contacto ($g_{CAT}/mol_{Totales} \cdot min^{-1}$)	Flujo de n-butano (cc/min)	Flujo de aire (cc/min)	Flujo de Nitrógeno (cc/min)
6	131	980	523
25	31	235	125
50	16	118	63

En general, se realizaron aproximadamente 300 experiencias de análisis de los productos de reacción de la deshidrogenación oxidativa del n-butano, sin contar aquellas pruebas que fue necesario repetir.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la Deshidrogenación Oxidativa de n-butano, usando catalizadores de óxidos de vanadio y magnesio máxicos y soportados sobre α -alúmina y sílice. Los mismos se muestran en forma de gráficas, las cuales expresan de manera sencilla las tendencias obtenidas para cada uno de los catalizadores empleados, observando el efecto que sobre la conversión y la selectividad hacia productos deshidrogenados tienen variables como temperatura, tiempo de contacto y método de preparación. A su vez, se destaca la capacidad que el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV ha adquirido para preparar catalizadores aptos en la DHOX de n-Butano.

En primera instancia se estudió la estabilidad de los catalizadores máxicos y el efecto que sobre ello tiene la temperatura de calcinación (600 y 700°C). La importancia de este análisis radicó en la necesidad de definir la temperatura de calcinación de cada uno de los catalizadores soportados.

Seguidamente, se presentarán los resultados obtenidos que permitieron analizar el comportamiento y la reproducibilidad de los catalizadores máxicos, con la finalidad de observar las tendencias de la conversión y de la selectividad en la DHOX de n-butano sobre estos catalizadores. Adicionalmente se presentarán los estudios estructurales y químicos de los mismos, con el objeto de verificar que éstos hayan sido preparados adecuadamente y como una manera de respaldar el análisis de los resultados presentados. Aunado a ello, se realizará una comparación con los resultados obtenidos por Farías y Pedroza (2005) quienes trabajaron con catalizadores máxicos de óxidos de Vanadio y Magnesio empleando otro método en la preparación de los mismos. Estos autores realizaron sus experiencias bajo las mismas condiciones de operación y el mismo sistema reaccionante empleado en el trabajo actual.

Posteriormente, se procederá con el análisis de los catalizadores soportados, para los cuales se realizaron las mismas pruebas de estabilidad, reproducibilidad y comportamiento que fueron efectuadas para los catalizadores máxicos. Este análisis vendrá complementado con una comparación entre los resultados obtenidos en el trabajo actual y los obtenidos en otro trabajo especial de grado, en los cuales emplearon los mismos catalizadores y las mismas condiciones de operación.

Por último, se realizará una comparación del comportamiento de los catalizadores estudiados, basado en los resultados de actividad y selectividad obtenidos, respaldando dicho análisis con estudios estructurales y químicos. Estos estudios realizados fueron el Análisis Químico para la determinación de la relación atómica Magnesio/Vanadio, Difracción de Rayos X (DRX) y BET (superficie específica).

Los resultados obtenidos serán comparados con los resultados reportados en trabajos anteriores, los cuales emplearon catalizadores preparados en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) de la ciudad de Valencia, España, con la finalidad de determinar el grado de tecnología transferida logrado en la preparación de catalizadores.

De manera general, cabe destacar que se obtuvieron dos tipos de productos durante las experiencias realizadas. Éstos son los de deshidrogenación: 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno y el 1,3-butadieno (deseados) y los de oxidación total: CO y CO₂ (no deseados). El comportamiento presentado por todos los catalizadores, tanto en función de la temperatura máxima de reacción como del tiempo de contacto no se alejaron de la tendencia esperada, corroborando de esta forma lo reportado en la literatura; de que la conversión se incrementa con valores ascendentes de dichas variables. Esto se atribuye al hecho de que las reacciones químicas son procesos activados, y por lo tanto el incremento de la conversión con la temperatura es una consecuencia directa de este fenómeno, mientras que su dependencia con el tiempo de

contacto es una manifestación directa de las oportunidades de reacción que las moléculas tienen en el seno del catalizador.

Sin embargo hay que tener en cuenta que debe existir cierto control sobre el aumento del tiempo del contacto, dado que a tiempos de contactos muy elevados se produce un agotamiento de oxígeno que conduce a que cualquier deposición de carbono no sea removido in situ debido a que no hay fuente de oxígeno que origine su combustión y regenere el catalizador (Dejoz, 1995). Por esta razón sólo se realizaron pruebas hasta un tiempo de contacto igual a 50, dado que a tiempos de contacto superiores existía el riesgo de que el oxígeno se agotara y se desactivara el catalizador por efecto de la deposición de coque.

4.1. Análisis de estabilidad

Un factor importante en el uso de un catalizador radica en la necesidad de que éste sea estable con el tiempo en uso, a fin de que los resultados obtenidos sean reproducibles. Debido a ello, se consideró importante realizar experimentos que permitieron confirmar la estabilidad de cada uno de estos catalizadores, las cuales se llevaron a cabo empleando un tiempo de contacto de $6 \text{ gr.}_{\text{cat.}}/\text{mol}_{\text{tot}} \text{ min}^{-1}$.

Dado que la temperatura de operación establecida para este proceso de acuerdo a trabajos realizados anteriormente es de 540°C , se realizó en primer lugar una prueba de estabilidad para esta temperatura, calentando por etapas el horno del reactor (480 , 500 , 520 y 540°C), y realizando un análisis de los efluentes para cada uno de estos escalones luego de un periodo de estabilización. Una vez que se alcanzó la temperatura de 540°C se realizaron análisis de los efluentes cada 40 minutos hasta que los resultados se mostraron totalmente estables.

Por otro lado, conviene verificar que a temperaturas de reacción relativamente mayores a 540°C el sistema no presenta problemas, por lo cual se realizó adicionalmente una prueba de estabilidad similar a la de 540°C, pero esta vez a 550°C, utilizando 485, 505, 525 y 550 °C como temperaturas para las etapas de calentamiento.

En la Figura N° 14 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de estabilidad a 540 y 550 °C para los catalizadores máxicos calcinado a 600 °C y 700 °C.

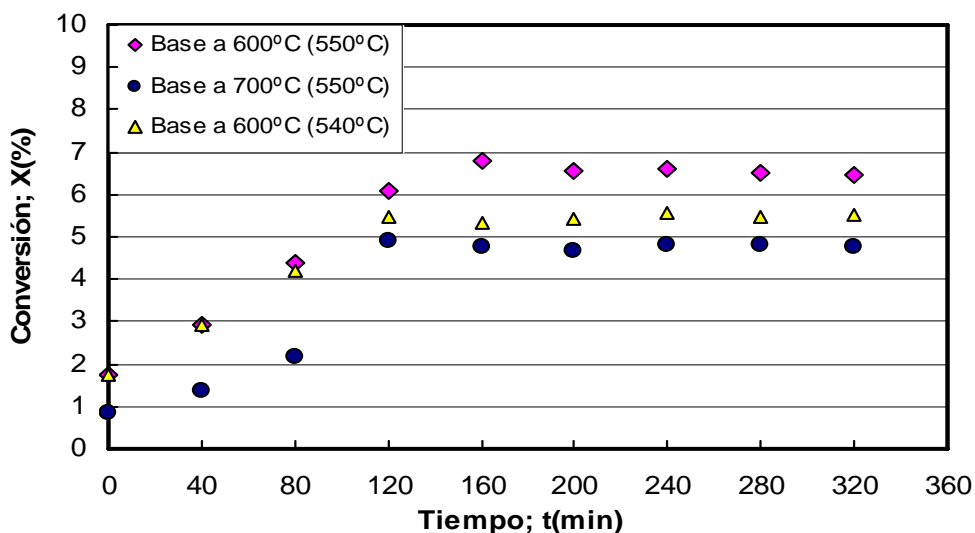


Figura N° 14. Efecto de la temperatura de calcinación sobre la estabilidad de catalizadores máxicos para la DHOX de n-butano ($t_c = 6$)

En la gráfica anterior puede observarse el incremento de la conversión con la temperatura, hasta llegar a la temperatura final de estabilización a los 120 minutos en operación. El catalizador calcinado a 700 °C se mostró más estable, ya que mantuvo prácticamente constante la conversión desde el primer análisis realizado a 550 °C. En cambio la conversión obtenida sobre catalizadores calcinados a 600 °C se mostró estable aproximadamente a partir de la tercera prueba después de llegar a la

temperatura de estabilización. Por otro lado, se observa que los catalizadores calcinados a 600 °C son más activos que los calcinados a 700 °C al mostrar una mayor conversión a una misma temperatura de reacción.

Es de acotar que los catalizadores másicos calcinados a 700 °C presentaron problemas durante el proceso de estabilización, observándose durante las pruebas un aumento brusco y descontrolado de la temperatura, causando una pérdida casi total de la actividad del catalizador. Ello podría atribuirse a la formación de algunos centros muy activos capaces de desencadenar un mecanismo por radicales libres perdiendo el control de la reacción. Las pruebas de estabilidad para este catalizador se repitieron 5 veces utilizando 3 catalizadores preparados con distintas cargas obteniendo el mismo resultado excepto por la que se muestra en la Figura N° 14, en la cual la reacción no se salió de control y se logró estabilizar el catalizador.

Debido a los problemas observados con los catalizadores calcinados a 700° C, se decidió utilizar 600 °C como temperatura de calcinación para el resto de los catalizadores empleados en este proyecto.

Para determinar las causas que originaron una disminución en la actividad del catalizador másico calcinado a 700°C, se efectuaron estudios de DRX con el propósito de ver si se presentaban diferencias entre las fases presentes en función de la temperatura de calcinación. Los resultados obtenidos se presentan en la figura que se exhibe a continuación.

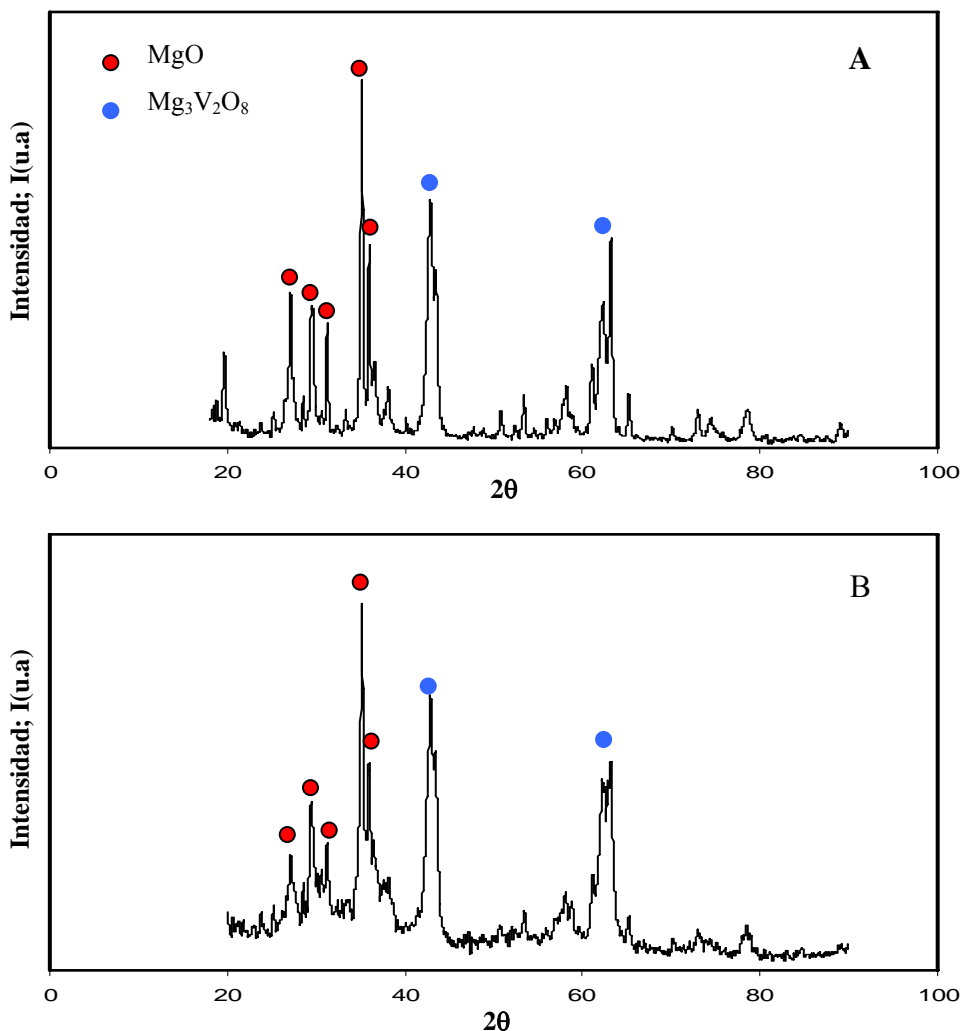


Figura N° 15. Estudio de Difracción de Rayos X. **A.-** Catalizador calcinado a 600°C.
B.- Catalizador calcinado a 700°C

Como se puede apreciar, los difractogramas generados para cada uno de estos catalizadores no presentan, de manera general, grandes diferencias estructurales ya que en ambos se observan las mismas fases responsables de la actividad catalítica. Por lo tanto la diferencia de estabilidad observada no puede atribuirse a una diferencia visible en las fases formadas, y probablemente se deba a que a 700°C se formen pequeñas cantidades de una fase muy activa en la generación de radicales libre.

Los ensayos de superficie específica (BET), realizados en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, revelaron una notable diferencia entre ambos catalizadores, reportándose que la superficie específica para el catalizador másico calcinado a 600°C fue de 27 m²/g, mientras que la del calcinado a 700°C fue de 15 m²/g, es decir aproximadamente la mitad. Este hecho lleva a inferir que la diferencia en el área superficial podría ser la responsable de la disminución de actividad catalítica observada sobre este catalizador, ya que si la superficie es menor existen menos sitios donde las moléculas reactantes puedan adsorberse y reaccionar.

Por otra parte, no se logró definir exactamente las razones por las cuales el catalizador calcinado a 700°C sufrió una pérdida casi total de sus centros activos en la mayoría de las pruebas que se realizaron empleando este tipo de sólido. Sólo puede suponerse que fue debido a la sinterización por el brusco aumento de la temperatura que se observó, disminuyendo considerablemente el área superficial del catalizador. No se determinó exactamente las razones por las cuales la temperatura aumentaba drásticamente con el uso de este catalizador en particular, por lo cual se recomienda en un futuro posibles estudios sobre este tipo de catalizadores.

Por otra parte, se determinó que los catalizadores soportados no presentaron problemas, mostrando una tendencia durante su estabilización similar a los catalizadores másicos calcinados a 600 °C.

4.2. Estudio de los catalizadores másicos

Los catalizadores másicos (o base) son aquellos a los cuales no se les añadió durante el momento de su preparación alguna sustancia que le sirviera de soporte para aumentar su resistencia a la atrición y crear una superficie de contacto del componente activo mayor. Este análisis se realizó con la finalidad de crear una base de datos de referencia en cuanto a actividad y selectividad que permitiese verificar en cierto modo la tendencia de los resultados obtenidos para los catalizadores soportados, los cuales serán discutidos posteriormente.

Al no tener un soporte, es de esperar de antemano que, bajo las mismas condiciones de operación, el catalizador másico presente una mayor actividad que los catalizadores soportados, dado a que la adición del soporte tiene un efecto de dilución originando que haya un menor porcentaje de masa activa para la misma carga de catalizador. Aún cuando el soporte pueda facilitar la dispersión de la fase activa e incrementar la actividad en cierta medida, es evidente que no es un efecto dominante.

Parte de los resultados obtenidos que permitirán analizar esta sección se presenta en la Figura N° 16, en la cual se observará la influencia de la temperatura y los tiempos de contacto sobre la conversión en la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano.

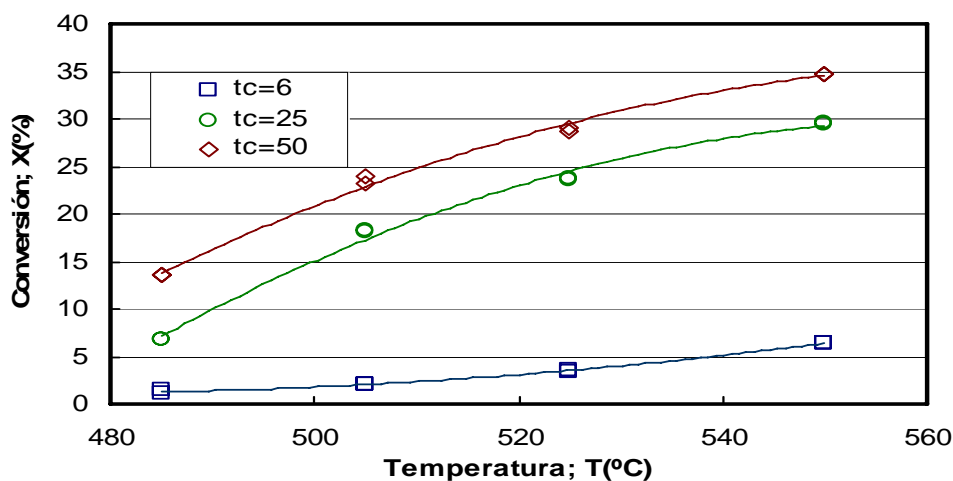


Figura N° 16. Efecto de la temperatura y los tiempos de contacto en la DHOX de n-Butano empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C

Como se puede apreciar en la figura, las tendencias presentadas por este estudio son las esperadas para distintos tiempos de contacto. Se observa que la temperatura tiene un efecto directo sobre la conversión del n-butano: en la medida que aumenta también lo hace la conversión del sistema. Como se recordará, este tipo de procesos no está limitado termodinámicamente, por lo tanto con el aumento de la temperatura es el factor cinético quien tiende a predominar sobre el curso de la reacción. De esta manera, se tiene que la constante de velocidad aumenta en la medida en la cual aumenta la temperatura y, por consiguiente, la velocidad de reacción también lo hará, ya que se encuentran directamente relacionadas.

A continuación se presenta una comparación entre los resultados obtenidos en el presente estudio con los valores obtenidos en el trabajo realizado por los Ingenieros Químicos Farías y Pedroza en el año 2005 y los valores reportados por Granieri y Cuervo en el año 2002, quienes realizaron sus experimentos bajo las mismas condiciones de operación y empleando un catalizador máxico de óxidos de Magnesio y Vanadio en una relación atómica igual a 4 y sin la presencia de soportes.

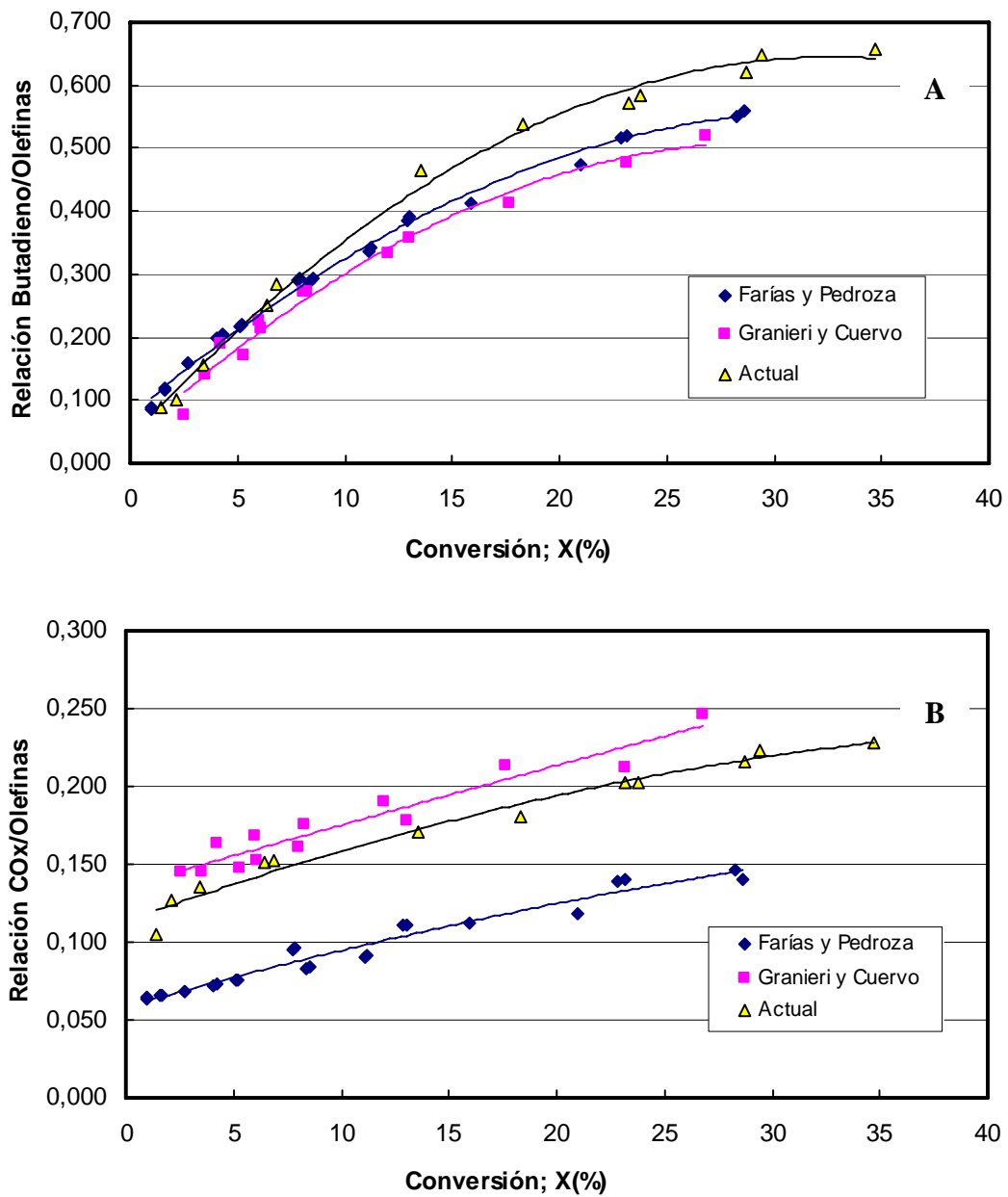


Figura N° 17. Efecto de la conversión sobre la relación de selectividades en la DHOX de n-butano empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C a diferentes tiempos de contacto. **A.-** Relación de selectividades [butadieno/Olefinas] **B.-** Relación de selectividades [CO_x/Olefinas].

Los catalizadores másicos utilizados por Farías y Pedroza fueron preparados de manera similar a los del trabajo actual, con una pequeña modificación en el método de agitación. Ellos emplearon un sistema de agitación continua con secado en un rotovapor similar a la técnica española, mientras que en el actual se empleó un sistema de mezclado con agitación constante. En todos los casos la temperatura fue suficiente para que se formara el sólido por evaporación. Para este estudio la cantidad necesaria se obtuvo en tres preparaciones diferentes que luego del proceso de secado se homogeneizaron usando la técnica de cuarteamiento. Por su parte, Granieri y Cuervo, trabajaron con catalizadores másicos preparados en el ITQ.

Como se puede apreciar en la figura anterior, a altas conversiones, la selectividad obtenida hacia el butadieno en el presente estudio tiende a aumentar de manera significativa en relación a las selectividades reportadas por los otros autores, lo cual parece indicar que esta modificación en el método de preparación conduce a mejorar la selectividad del catalizador, favoreciendo la velocidad de reacción para la formación del butadieno, el cual representa un producto de gran interés en este proceso. Por otra parte, se consigue disminuir la selectividad hacia los productos de oxidación (CO y CO₂) en comparación con los resultados obtenidos empleando los catalizadores preparados en el ITQ (Granieri y Cuervo), lo cual permite concluir que los catalizadores másicos preparados en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica no sólo reproducen el comportamiento de los anteriores, sino que tiende a mejorarlos en cuanto a selectividad se refiere.

A continuación se presenta la Figura N° 18 la cual esquematiza el comportamiento de la selectividad en función de la conversión para todos los tiempos de contacto utilizados, realizando de manera análoga una comparación con el trabajo realizado por Granieri y Cuervo (2002) y Farías y Pedroza (2005).

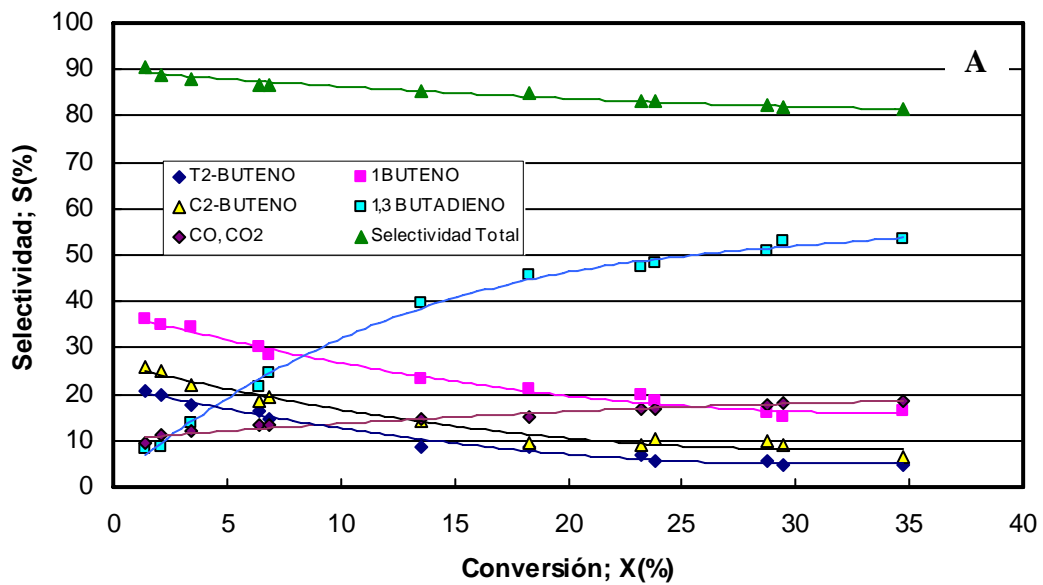


Figura N° 18-A. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C. Estudio actual

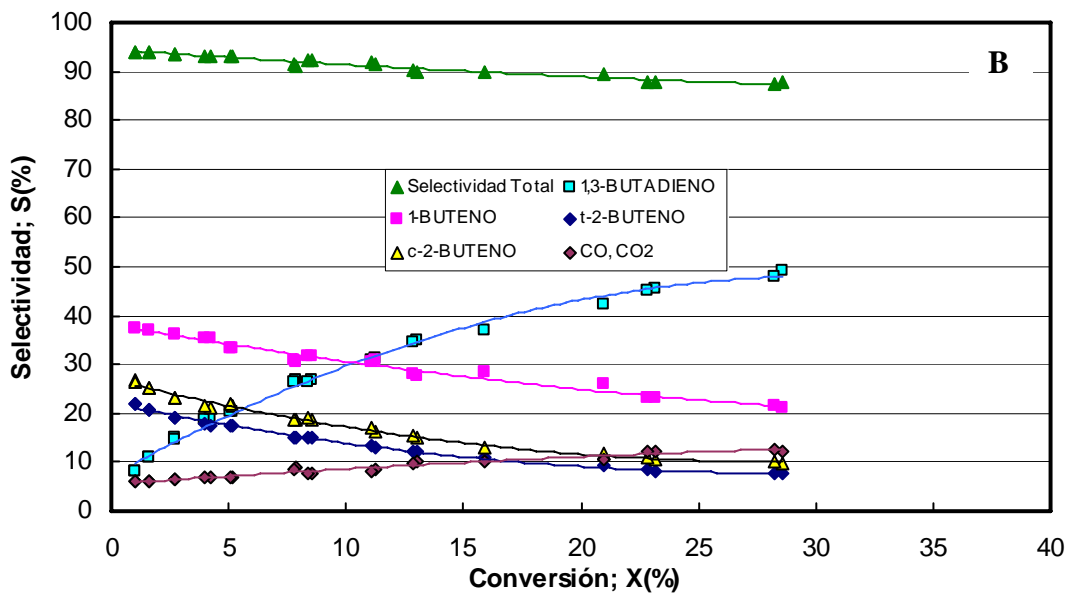


Figura N° 18-B. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C. Farías y Pedroza (2005)

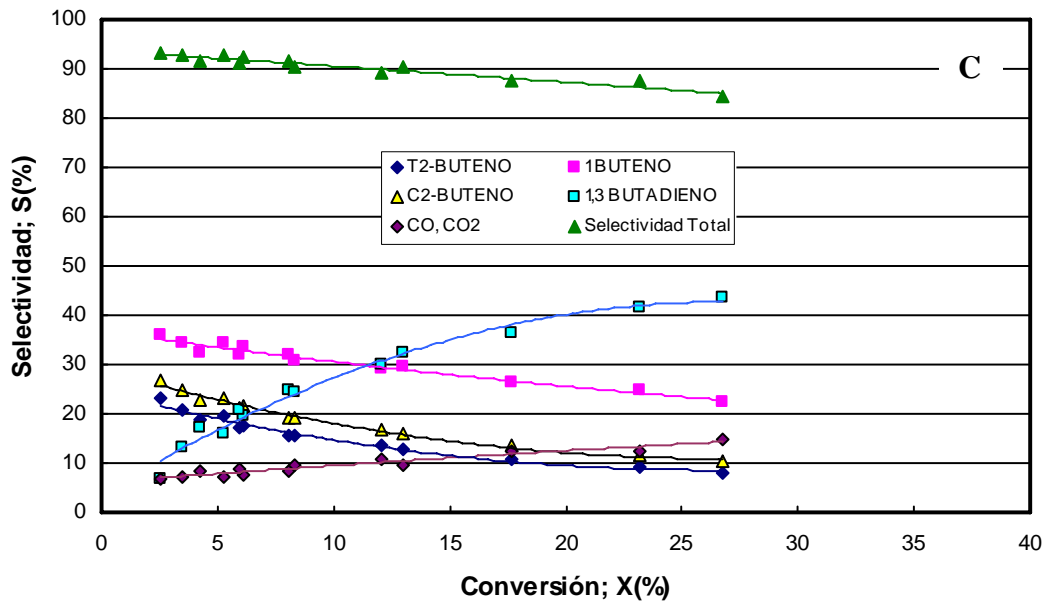


Figura N° 18-C. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C. Granieri y Cuervo (2002)

La figura anterior exhibe el comportamiento de la selectividad hacia todos los productos de deshidrogenación y de oxidación para los tres estudios presentados. Como puede observarse, los catalizadores estudiados en este trabajo son más activos pero ligeramente menos selectivos que los estudiados por Farías y Pedroza. Sin embargo, cuando se aprecia la tendencia de los productos de deshidrogenación por separado, se puede afirmar que el catalizador preparado en este trabajo es más selectivo hacia la formación de butadieno, como ya se explicó anteriormente. En esta figura se puede observar de una mejor manera cómo los catalizadores preparados actualmente logran reproducir el comportamiento de los catalizadores preparados en el ITQ, alcanzando, de esta manera, uno de los objetivos específicos definidos para este proyecto. Cabe destacar que estos tres estudios se realizaron estabilizando previamente los catalizadores, por lo cual las tendencias en relación a las selectividades son muy parecidas.

Esta tendencia de la selectividad a aumentar con la conversión particularmente con el butadieno y los productos de oxidación, conduce a pensar que son productos secundarios de la reacción de deshidrogenación oxidativa, dado que es una conducta propia de los mismos. Haciendo referencia al trabajo presentado por Tellez y colaboradores (1998), cuando se realiza una extrapolación para una conversión igual a cero, los óxidos de carbono no presentan una selectividad igual a cero, por lo que se confirma que los mismos son productos primarios y secundarios de este sistema. Al presentar el butadieno la misma tendencia, se confirma que el mecanismo de reacción para la DHOX es similar al propuesto por Tellez y col. en el año 1998. (*Obsérvese Figura N° 6 en el Capítulo II, Sección 2.3.1*). La selectividad hacia butadieno podría atribuirse al método de preparación utilizado en este trabajo.

Los resultados obtenidos confirman los reportados por López Nieto y colaboradores (1998), donde encuentran que el método de preparación incide directamente sobre la actividad, la selectividad y el tipo de especies formadas sobre la superficie de los mismos. De igual forma se puede apreciar que los resultados obtenidos poseen una tendencia consistente, lo cual permite inferir que el mecanismo de reacción no se altera a medida que aumenta la conversión, sea ésta provocada por aumentos de la temperatura de reacción o del tiempo de contacto.

4.3. Estudio de los catalizadores soportados

El estudio de los catalizadores soportados es de gran importancia dentro del campo de la catálisis debido a que no todos los compuestos empleados como soportes permiten obtener los resultados esperados en una determinada reacción química. En particular algunos pueden ocasionar que el catalizador resulte altamente selectivo a productos que son consecuencia de reacciones no deseadas y que no producen ningún beneficio al sistema con el cual se está trabajando, originando que la corriente de salida contenga una cantidad empobrecida del producto de interés.

En general para los procesos de Deshidrogenación Oxidativa de hidrocarburos, se requiere que los catalizadores empleados para mejorar la conversión del sistema sean lo más selectivos posible hacia hidrocarburos no saturados (que contienen un mayor valor agregado) tales como las olefinas y/o diolefinas. En este tipo de procesos, es común que ocurran reacciones que conduzcan a la formación de óxidos de carbonos (termodinámicamente más estables) debido a la presencia de oxígeno en la corriente de alimentación y por lo tanto se requiere de catalizadores que, en la medida de lo posible, presenten en su estructura soportes que favorezcan la formación de centros activos y desfavorezcan o retarden las reacciones de oxidación profunda.

En estudios anteriores se observó que los catalizadores de óxidos de Magnesio y Vanadio soportados sobre óxidos de sílice y α -alúmina se presentan como una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas y catalíticas de este tipo de catalizadores (Solsona y colaboradores, 2000; Blanco y Reinoso (2000); entre otros). La sílice ha sido empleada frecuentemente como un soporte en catalizadores que presentan oxidación selectiva debido a que contiene una baja reactividad y buenas propiedades físicas y mecánicas (proporciona alta resistencia a la atrición). Por esta razón se consideró conveniente estudiar el uso de la sílice como un soporte para los catalizadores de óxidos de Magnesio y Vanadio. Por otra parte, se ha estudiado que los catalizadores en los cuales se incorpora un óxido metálico como soporte como la α -alúmina son selectivos hacia la formación de butenos y butadieno (Concepción y colaboradores, 2004, Legmi Pilonieta, 2002, De Risi y col., 2004), los cuales son productos de gran interés para este estudio.

En el presente trabajo se realizaron ensayos con catalizadores de óxidos de Magnesio y Vanadio soportados en sílice (SiO_2) y en α -alúmina (Al_2O_3) cuyo peso corresponde a un 30% de la masa total del catalizador. Al igual que los catalizadores máxicos, se efectuaron pruebas de estabilidad, reproducibilidad y comportamiento para diferentes

temperaturas de reacción y distintos tiempos de contacto, con la finalidad de observar la dependencia y el efecto de estos parámetros sobre la actividad y la selectividad de los catalizadores.

4.3.1. Catalizadores soportados sobre sílice (SiO₂)

Las pruebas de estabilidad realizadas con este catalizador mostraron que el mismo es sumamente estable a las temperaturas de reacción trabajadas, ya que al efectuar el mismo procedimiento que el efectuado para los catalizadores máficos se pudo apreciar que alcanzaban la estabilidad en un tiempo relativamente corto.

Se realizaron, de forma análoga, diversas pruebas que permitieron verificar que este catalizador reproducía los valores tanto de actividad como de selectividad a distintas temperaturas de reacción. Al efectuar el recorrido de temperaturas de forma ascendente y luego de forma descendente se comprobó que los valores de subida y bajada para un mismo tiempo de contacto se superponían, confirmándose así su estabilidad.

A continuación se presenta la Figura N° 19, en la cual se expone el efecto de la conversión de n-butano sobre las relaciones de selectividades hacia butadieno y productos de oxidación. Este análisis vendrá complementado con una breve comparación entre los resultados obtenidos en el presente trabajo y los obtenidos en los estudios realizados por los Ingenieros Blanco y Reinoso (2000) y Malaver y Rosato (2004), los cuales trabajaron con catalizadores de óxidos de Magnesio y Vanadio en una relación atómica igual a 4 y soportados sobre sílica al 30% en peso, bajo las mismas condiciones de operación.

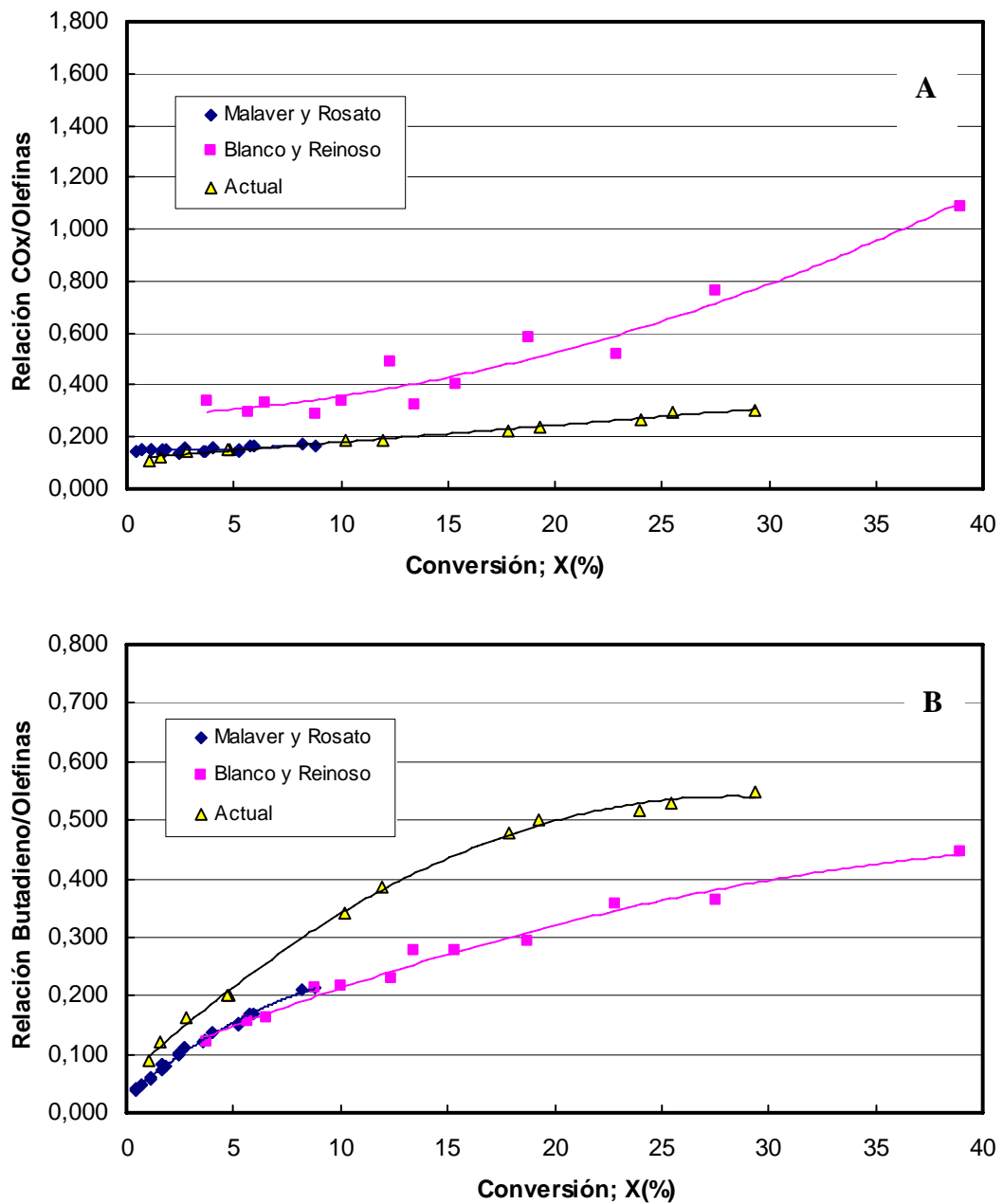


Figura N° 19. Efecto de la conversión sobre la relación de selectividades en la DHOX de n-butano empleando catalizadores máxicos calcinados a 600°C a diferentes tiempos de contacto. **A.-** Relación de selectividades [CO_x/Olefinas]. **B.-** Relación de selectividades [butadieno/Olefinas]

Cabe destacar que los catalizadores empleados por Malaver y Rosato fueron preparados en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV empleando la metodología utilizada en el ITQ en un intento de reproducir los resultados reportados por este último. Estos autores obtuvieron catalizadores con poca actividad dado que los niveles de conversión fueron muy bajos, pero que sin embargo resultaron ser altamente selectivos hacia los productos de deshidrogenación cuando se los compara con los resultados obtenidos empleando los catalizadores preparados en el ITQ (Malaver y Rosato, 2004). Ellos indicaron en el momento que las discrepancias obtenidas serían difíciles de explicar, pero más adelante se determinó que la razón de las diferencias de comportamiento encontradas estaría relacionada con un detalle que se desconocía al instante de preparar sus catalizadores y que radicaría en el método de agitación durante el proceso de preparación de los mismos.

En relación a los catalizadores preparados actualmente, cabe destacar que en todo el rango de temperaturas y tiempos de contacto estudiados exhiben una considerable mejora en la actividad catalítica del sólido en comparación con los valores obtenidos por Malaver y Rosato. Todo parece indicar que el método de agitación utilizado en el presente trabajo contribuye en gran medida a la formación de las fases responsables de la actividad del catalizador.

Con respecto al catalizador soportado en sílice preparado en el ITQ, se aprecia que los actuales catalizadores logran disminuir la selectividad hacia los productos de oxidación aumentando simultáneamente la selectividad hacia la diolefina (butadieno), sobretodo a altas conversiones, lo cual ratifica que el catalizador preparado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV es, en cierta medida, más selectivo que el preparado en el ITQ.

A continuación se presenta la Figura N° 20, en la cual se exhibe el comportamiento de la selectividad en función de la conversión para los catalizadores preparados en el

trabajo actual y los preparados por Blanco y Reinoso (2000), quienes hicieron pruebas utilizando los catalizadores preparados en el ITQ.

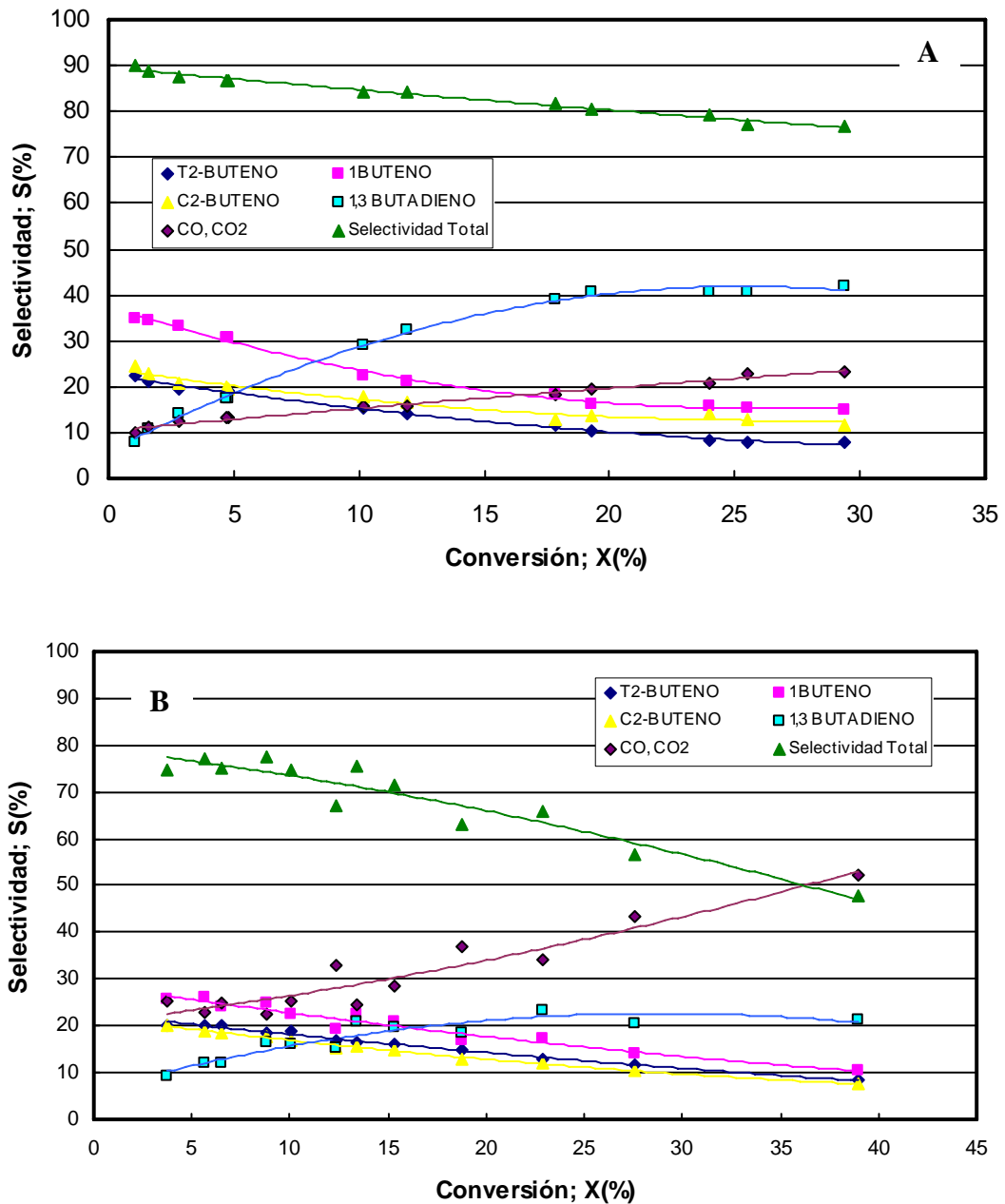


Figura N° 20. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en sílice. **A.**-Estudio actual. **B.**-Estudio realizado por Blanco y Reinoso (2000)

En la figura presentada anteriormente, se puede apreciar que en todo el rango de conversiones, la selectividad total hacia los productos de deshidrogenación es considerablemente mayor para el catalizador actual, obteniéndose una mayor selectividad hacia butadienos. El catalizador preparado en el ITQ presenta una mayor selectividad hacia los productos de oxidación, lo cual es completamente desfavorable para este tipo de procesos ya que son productos no deseables. La discrepancia observada en cuanto a la tendencia de las selectividades se puede adjudicar a la diferencia en el método de preparación empleado, el cual condujo a la elaboración de un catalizador considerablemente más selectivo y que no favoreció la formación de los centros activos responsables de la oxidación total.

De igual modo, cabe destacar que el catalizador empleado por Blanco y Reinoso no fue previamente estabilizado con lo cual se observa gran dispersión de los datos, en contraposición al trabajo actual, por lo cual se puede decir que la estabilización afecta directamente la reproducibilidad y la selectividad del sistema, en este caso favoreciéndola hacia los productos de deshidrogenación, en especial hacia el butadieno. Asimismo, se puede apreciar que si bien se obtienen mayores conversiones con el catalizador utilizado por Blanco y Reinoso (2000), la selectividad total cae drásticamente, y realmente no conviene tener altas actividades si no se obtienen en mayor porcentaje los productos de interés. Por lo tanto, se puede concluir que el catalizador actual, aún cuando es ligeramente menos activo, es el más conveniente para el proceso de DHOX de n-Butano, ya que favorece la velocidad de reacción hacia los productos de deshidrogenación (butenos y butadieno).

4.3.2. Catalizadores soportados en α -alúmina (Al_2O_3)

De manera análoga a los otros catalizadores, se observó que el catalizador soportado en α -alúmina presentó gran estabilidad, lo cual indica que bajo las condiciones de operación utilizadas el catalizador tiende a reproducir los valores de selectividad y

actividad para el rango de temperaturas empleados y bajo diferentes tiempos de contacto. De forma general se puede apreciar que el comportamiento de la conversión del sistema es similar al de los otros catalizadores estudiados, el cual radica en un aumento de la actividad catalítica al incrementarse la temperatura y el tiempo de contacto. Las razones a las cuales se adjudica este hecho fueron analizadas anteriormente y para este caso en particular no presenta ninguna variante.

A continuación se presenta la Figura N° 21, en la cual se muestra la variación de la relación de selectividades en función de la conversión obtenida para todas las temperaturas estudiadas y todos los tiempos de contacto trabajados. Este análisis vendrá respaldado con una breve comparación entre estos resultados y los obtenidos por Rojas y Padilla en el año 2003, quienes trabajaron con catalizadores soportados en α -alúmina preparados en el ITQ.

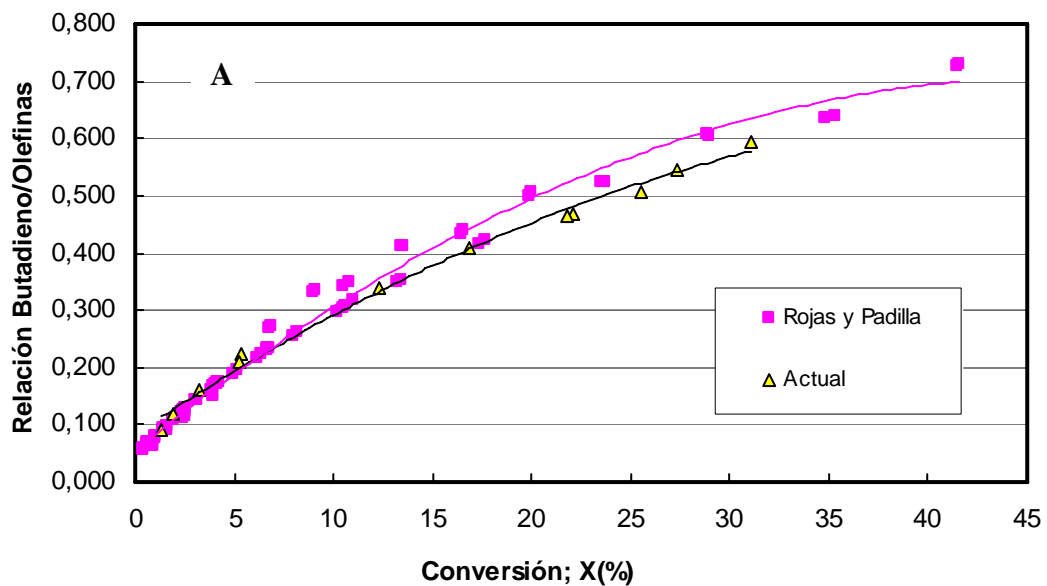


Figura N° 21-A. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en α -alúmina. Relación de selectividades [butadieno/Olefinas]

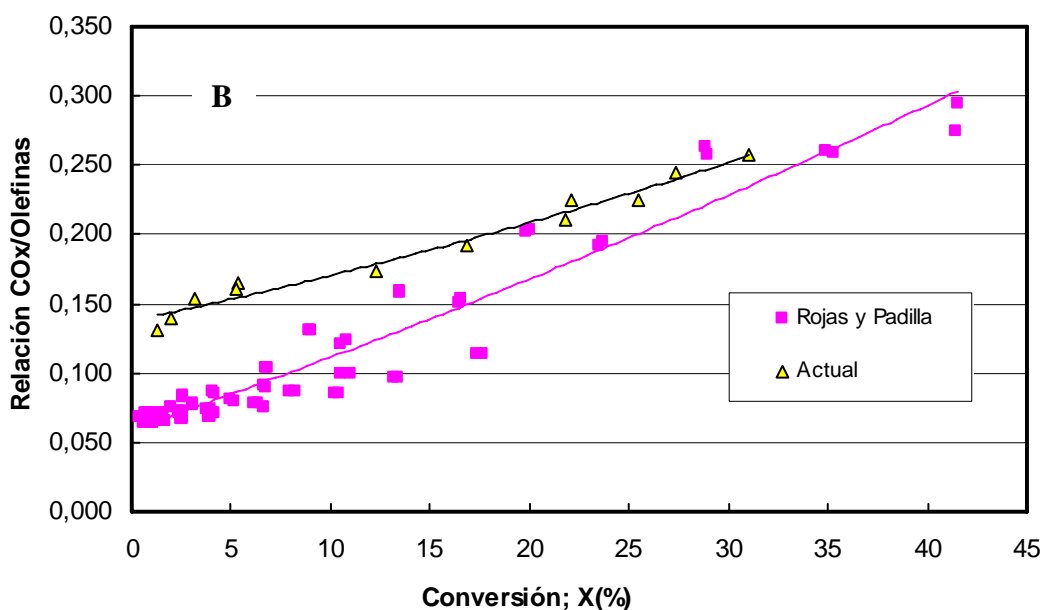


Figura N° 21-B. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en α -alúmina. Relación de selectividades [CO_x/Olefinas].

Como se puede observar, la modificación en el método de preparación aplicado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV, es capaz de reproducir la selectividad del sistema en una medida considerable, haciendo que estos catalizadores presenten prácticamente el mismo comportamiento que los catalizadores preparados en el ITQ. Se observa que el catalizador preparado para este estudio exhibe una mayor selectividad hacia los productos de oxidación, hecho que podría adjudicarse a que los centros activos formados tal vez no contribuyen a una desorción rápida de los productos intermedios de deshidrogenación, con lo cual siguen reaccionando con el oxígeno para conducir a la formación de los óxidos de carbono. Cabe destacar, sin embargo, que la pendiente de crecimiento de la relación con la conversión es menor para nuestro catalizador permitiendo prever que para conversiones superiores al 35% podría invertirse el orden a favor del preparado para este estudio.

De manera general, se concluye que la tendencia presentada en la figura anterior es la esperada, y que el comportamiento del sistema con respecto a la selectividad hacia el butadieno y los óxidos de carbono hace suponer que los butenos son productos netamente primarios. Se puede apreciar que si ambas relaciones son extrapoladas a un valor de conversión igual a cero, como se efectuó con los anteriores catalizadores, se obtienen selectividades mayores a cero; indicando que tanto los productos de oxidación total CO_X como el butadieno son a la vez productos primarios y secundarios de reacción, ya que ambos aparecen desde el inicio de la reacción de DHOX y continúan formándose, en mayor proporción, al avanzar dicha reacción, lo cual confirma el mecanismo de reacción que se ha discutido a lo largo del presente capítulo y que corresponde al propuesto por Tellez y colaboradores en el año 1998.

La figura que a continuación se expone, demuestra la tendencia de las selectividades para cada uno de los catalizadores que se están comparando en esta sección.

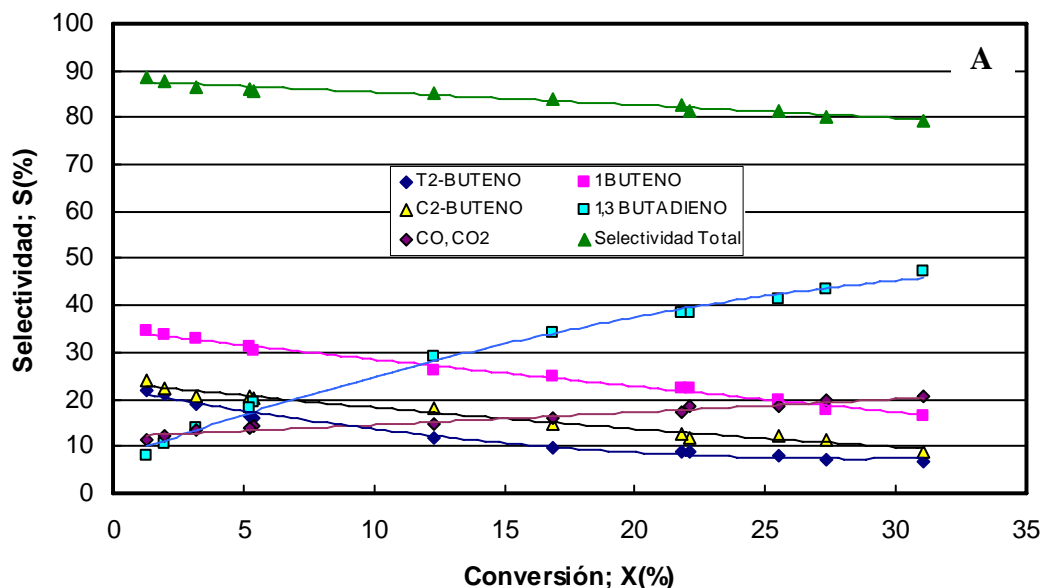


Figura N° 22-A. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en α -alúmina. Estudio actual.

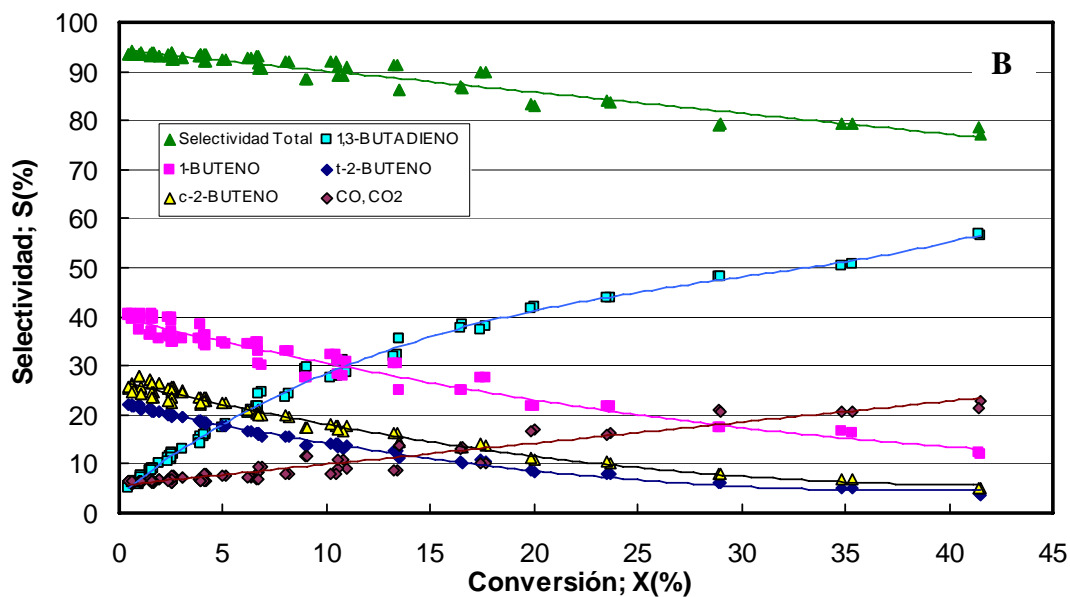


Figura N° 22-B. Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando un catalizador soportado en α -alúmina. Estudio realizado por Rojas y Padilla (2004)

Tal como se puede apreciar, los valores de selectividad para ambos catalizadores tienden a presentar casi los mismos valores y tendencias de una manera excepcional para un mismo rango de conversiones, hecho que confirma que en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la escuela de Ingeniería Química de la UCV se pudieron obtener catalizadores aptos para la Deshidrogenación Oxidativa de n-butano, mejorando paralelamente tanto la selectividad como la actividad catalítica de los mismos.

Cabe destacar que los valores obtenidos por Rojas y Padilla (2003) presentan una mayor dispersión de los datos en comparación con los catalizadores empleados en el trabajo actual. Esto se podría adjudicar a la modificación en el método de agitación durante la preparación de los catalizadores utilizados en este trabajo.

4.4. Comparación entre catalizadores másicos y soportados

Al hacer una comparación entre todos los resultados presentados anteriormente para cada uno de los catalizadores que se prepararon en el laboratorio, se tiene que los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador másico, al presentar la mayor actividad y selectividad total hacia olefinas.

Por otro lado, al comparar sólo los catalizadores soportados, los de α -alúmina presentaron mejor actividad y selectividad total que los catalizadores soportados en sílice.

Para poder complementar la comparación entre los distintos catalizadores estudiados, a continuación se presenta la Figura N° 23, la cual exhibe la relación entre las selectividades de COx y 1,3-Butadieno respecto a la selectividad total de las olefinas en función de la conversión, en dicha gráfica se muestran los resultados obtenidos para los tres catalizadores estudiados a los distintos tiempos de contacto.

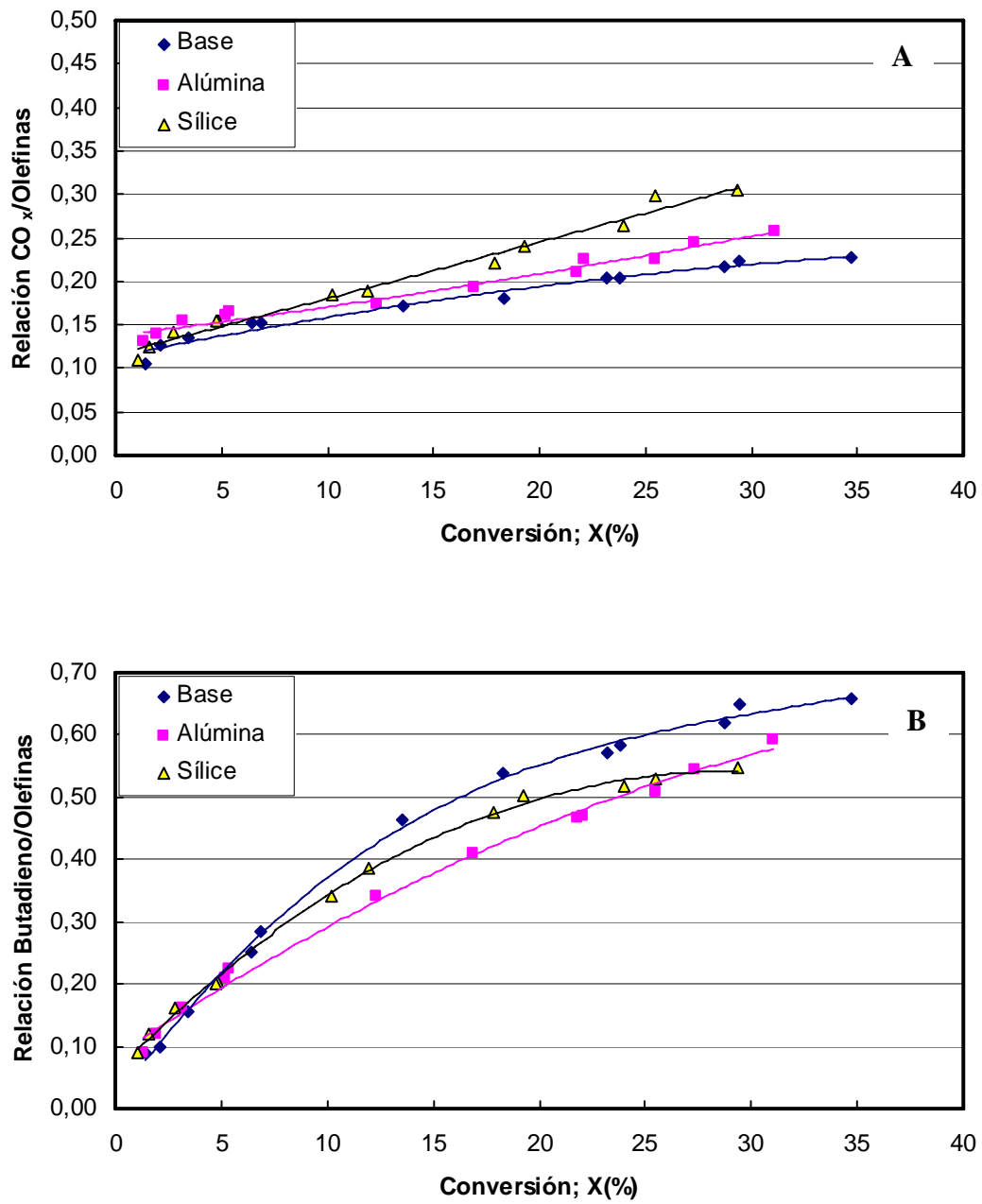


Figura N° 23. Relación de selectividades para los distintos catalizadores preparados.
A.- Relación de selectividades CO_x/(Olefinas). **B.-** Relación de selectividades Butadieno/Olefins

En la figura anterior, se observa que los datos poseen una tendencia consistente, sin mostrar saltos para las relaciones obtenidas entre distintos tiempos de contacto, lo cual hace suponer que el mecanismo de reacción no se altera a medida que aumenta la conversión, como ya se ha descrito anteriormente. Por otro lado, también se observa que la relación entre las selectividades de COx y 1,3-Butadieno respecto a la selectividad total del sistema pareciera depender sólo de la conversión, y ésta a su vez de la temperatura y tiempo de contacto.

Al comparar los resultados obtenidos para los tres catalizadores, se observa que el catalizador másico presentó las relaciones más bajas de COx el cual es un producto no deseado, además de presentar la relación de 1,3-butadieno más alta, por lo cual fue el catalizador con el cual se obtuvieron mejores resultados en este aspecto.

En cuanto a los catalizadores soportados, el de sílice fue el que presentó la peor tendencia al encontrarse los valores más altos en la relación de COx, este fenómeno se podría adjudicar al mayor carácter ácido de la sílice, dado que, según el trabajo realizado por Blasco y col. (1995), los catalizadores con mayor carácter ácido convierten con mayor velocidad los hidrocarburos a óxidos de carbonos originando que la selectividad total decaiga más rápidamente con la conversión.

Por otro lado, la menor selectividad total a olefinas presentada por los catalizadores soportados en sílice puede ser también adjudicada a la relación de Mg/V utilizada, dado que según Solsona y col. (2001), la presencia de sílice disminuye la cantidad de orto-Mg₃V₂O₈ y MgO favoreciendo la formación de catalizadores no selectivos, por lo cual recomiendan trabajar con una relación Mg/V = 12 para catalizadores soportados en sílice.

Por su parte, la relación de 1,3-butadieno presentó mejores resultados en la mayor parte de las conversiones para el catalizador soportado en sílice, respecto a los

resultados obtenidos con el catalizador soportado en α -alúmina, de igual forma esto podría ser consecuencia del carácter ácido de la sílice, dado que según Blasco y col. (1995) los catalizadores con un carácter ácido mayor son más selectivos a 1,3-butadieno en un principio, disminuyendo a altas conversiones debido a que de igual forma se convierten con mayor velocidad a óxidos de carbono.

Adicionalmente, a bajas conversiones, se observa que la relación de COx para el catalizador soportado en α -alúmina es mayor a la del catalizador soportado en sílice, dicha tendencia se invierte a conversiones mayores a 7 %, . Esto puede ser debido a que a conversiones bajas los catalizadores soportados en sílices son sumamente selectivos, sin embargo, a conversiones mayores las reacciones secundarias de degradación transcurren a mayor velocidad que la reacción de deshidrogenación, disminuyendo su selectividad, como se presenta en el trabajo de Owens y col. (1993).

Al analizar más detalladamente la relación de 1,3-Butadieno, es de esperarse que la misma tenga un máximo para luego empezar a descender, lo cual puede ser debido a que el principal precursor de la diolefina es el 1-Buteno, el cual disminuye a medida que aumenta la conversión, igualmente el aumento de la relación de COx ocasiona que la selectividad de las olefinas disminuya, esto concuerda con los resultados obtenidos por López Nieto y col. (1998). Dicha tendencia a alcanzar un máximo puede observarse sobretodo en el catalizador soportado en sílice, en el cual se observa que a una conversión de aproximadamente de 30 % pareciera estar llegando a su máximo de selectividad a 1,3-butadieno.

4.5. Verificación del método de preparación

En la presente sección se realizará una comparación entre los catalizadores preparados en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV y los preparados en el ITQ, a través de los ensayos de Difracción de Rayos X realizados en

el IVIC, los cuales permitieron establecer que con la modificación en el método de preparación se logran obtener las fases responsables de la actividad del catalizador. Los resultados presentados a lo largo de este capítulo han demostrado que los catalizadores preparados en el Laboratorio han reproducido en gran medida el comportamiento de los catalizadores sintetizados en el ITQ. Los ensayos de DRX confirmaron que ello se debe a que se forman las mismas fases activas y que se ha logrado transferir el nivel deseado de tecnología.

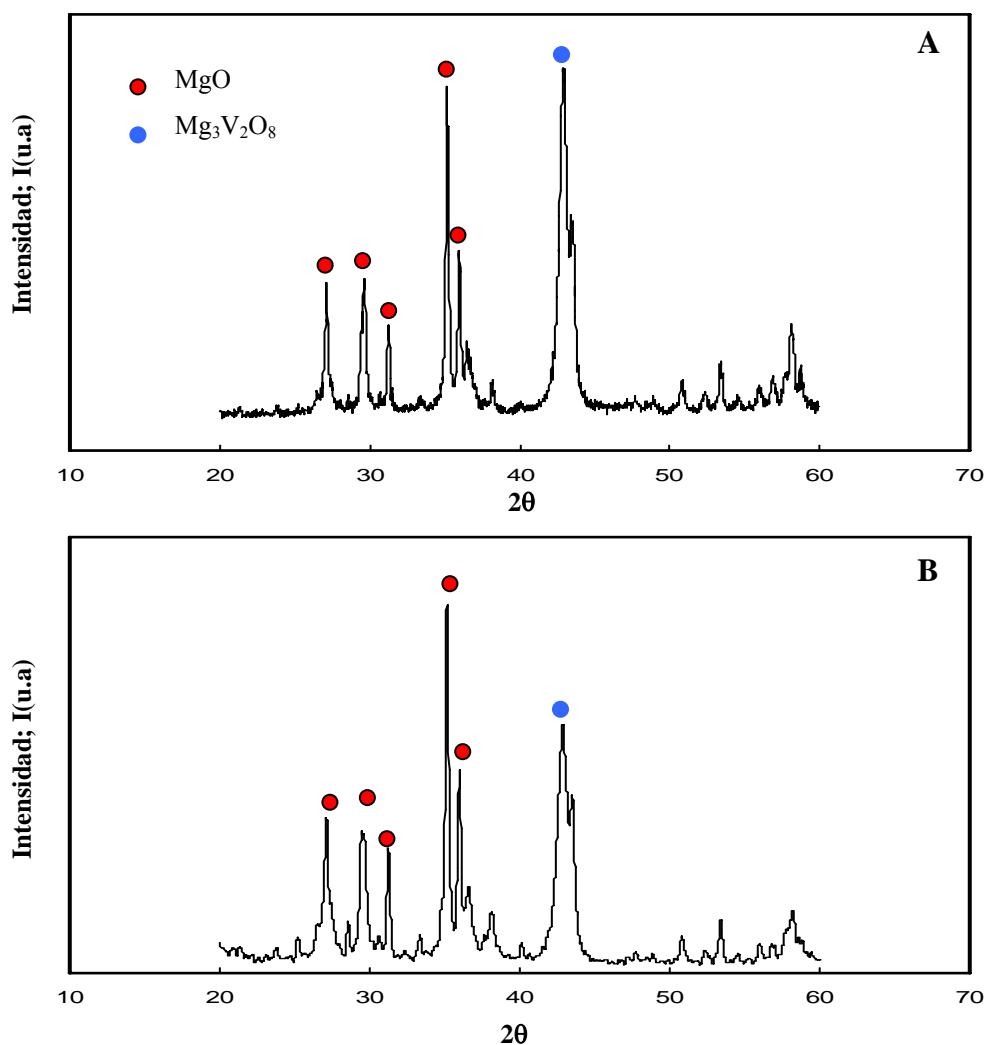


Figura N° 24. Difractogramas de Rayos X para los catalizadores máxicos. **A.** Instituto de Tecnología Química (ITQ)- **B.-** Laboratorio de Refinación y Petroquímica

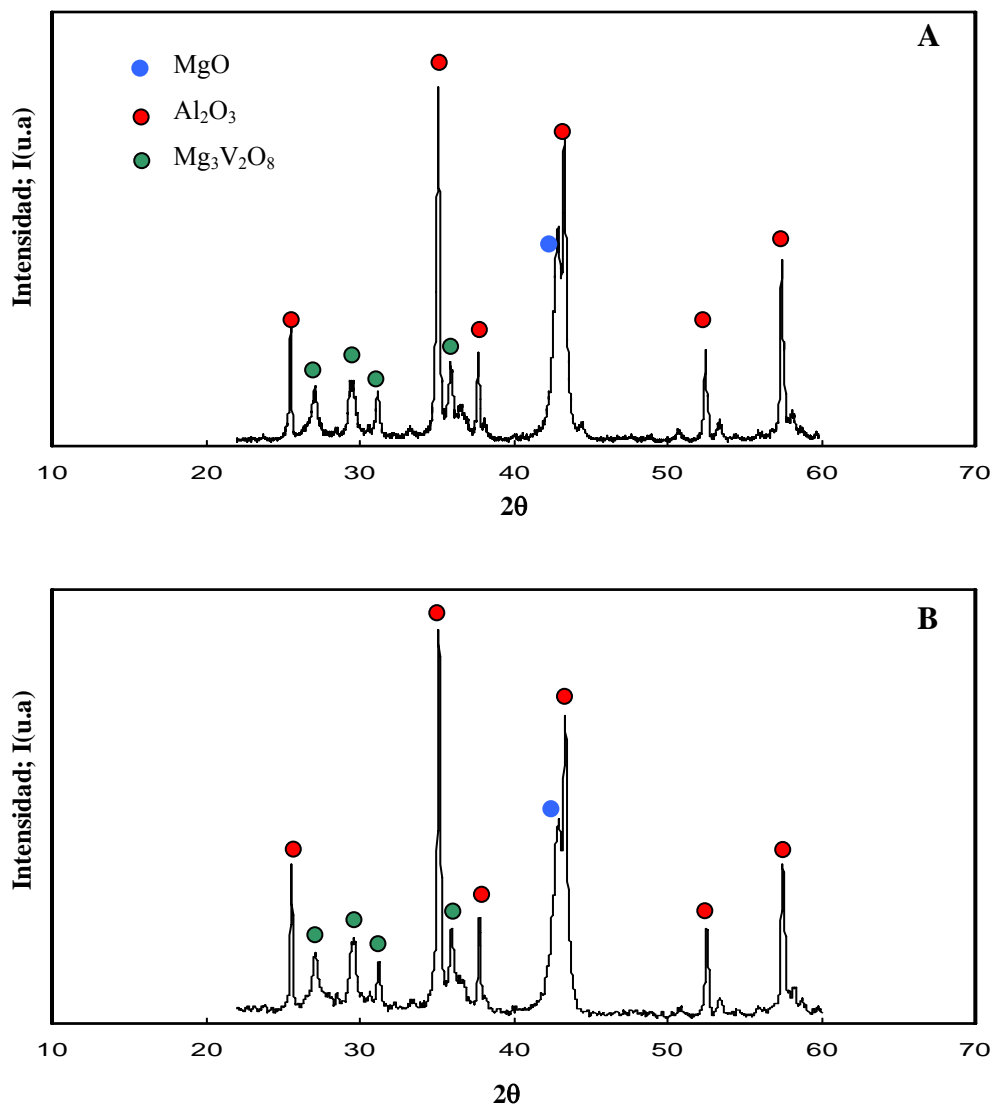


Figura N° 25. Difractogramas de Rayos X para los catalizadores soportados en α -Alúmina. **A.** Instituto de Tecnología Química (ITQ)- **B.** Laboratorio de Refinación y Petroquímica

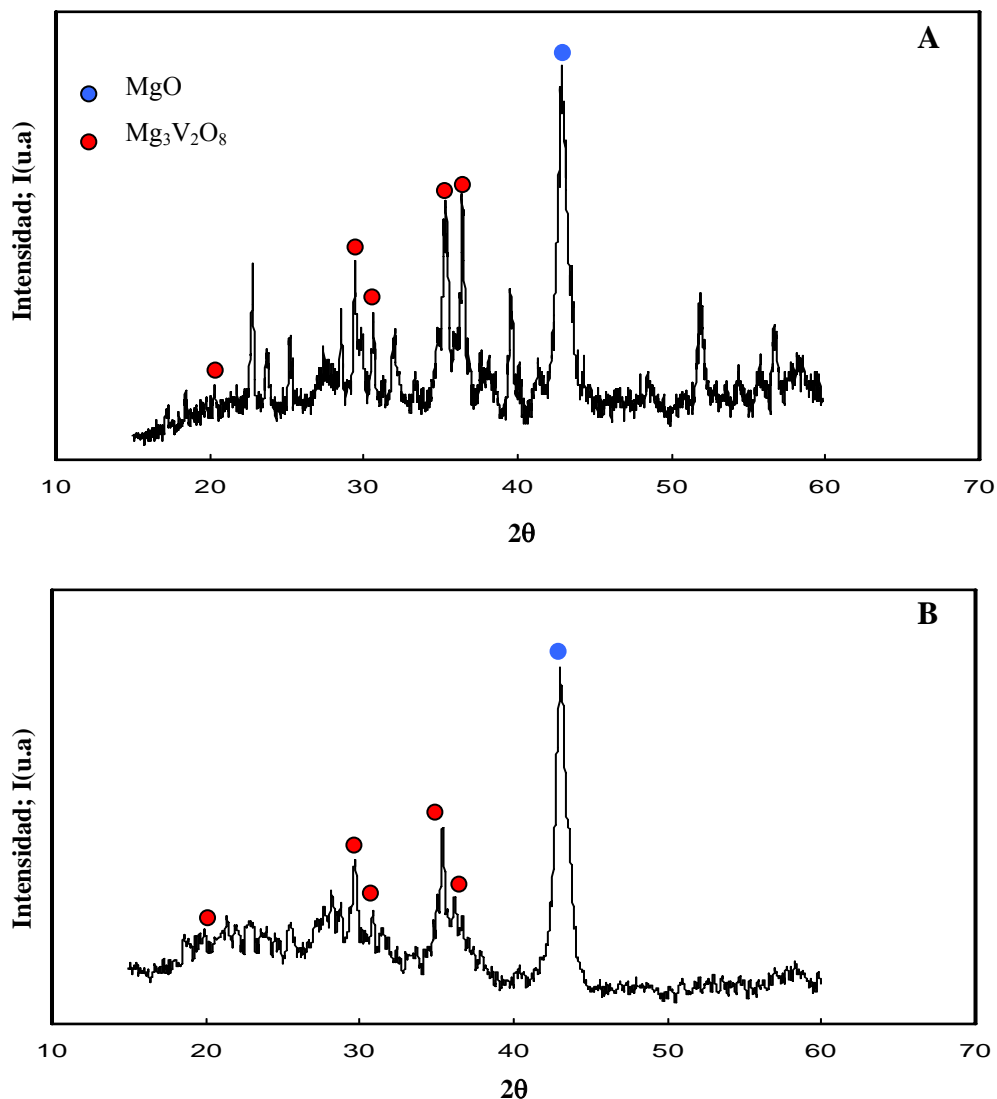


Figura N° 26. Difractogramas de Rayos X para los catalizadores soportados en Sílice. **A.** Instituto de Tecnología Química (ITQ)- **B.-** Laboratorio de Refinación y Petroquímica

De manera general, se puede apreciar que todos los catalizadores preparados en el laboratorio con la modificación en el método de preparación, presentan características estructurales muy similares a los preparados en el ITQ, lo cual viene representado por la formación de las fases responsables de la actividad catalítica del sólido. Ello conduce a pensar, que la forma en la cual se llevó a cabo el método de agitación

durante el momento de la preparación es la más adecuada para reproducir los catalizadores en el laboratorio y que los mismos sean aptos para la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano. Esto implica directamente que se logró transferir la tecnología requerida y se puede apreciar por el hecho de que se obtuvieron las tendencias esperadas y se logró mejorar la actividad y la selectividad en comparación con los resultados reportados por otros autores que emplearon otro método de agitación en la preparación de sus catalizadores.

A continuación se muestran las Tablas N° 5 y 6, las cuales exhiben los resultados obtenidos en los análisis de superficie específica (BET) para los catalizadores preparados en el presente trabajo y los preparados en el ITQ. Los análisis de superficie específica fueron realizados en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV.

Tabla N° 5. Valores de superficie específica para cada catalizador preparado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV.

Catalizador	Peso de la muestra (g)	Superficie Relativa (m²)	Superficie Específica (m²/g)
Másico (600°C)	0.0979	2.66	27
α-Alúmina	0.0959	4.63	48
Sílice	0.0942	7.49	80

Tabla N° 6. Valores de superficie específica para cada catalizador preparado en el Instituto de Tecnología Química

Catalizador	Superficie Específica (m²/g)
Másico (600°C)	24
α-Alúmina	43
Sílice	73

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Como se puede apreciar en ambas tablas, los resultados de superficie específica para los catalizadores preparados en el presente trabajo fueron similares a los preparados en el ITQ, lo cual confirma una vez más que con la modificación en el método de preparación se logró transferir la tecnología para preparar catalizadores para la DHOX de n-Butano.

La tabla que a continuación se presenta, muestra los resultados obtenidos en los análisis de absorción atómica para cada uno de los catalizadores utilizados.

Tabla N° 7. Relación Atómica Magnesio/Vanadio de los catalizadores preparados en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la UCV

Catalizador	% Magnesio (p/p)	% Vanadio (p/p)	Relación Atómica
Másico (600°C)	32.6 ± 0.7	12.7 ± 0.1	5,38
Másico (700°C)	33.6 ± 0.1	13.2 ± 0.1	5,33
α-Alúmina	23.9 ± 0.6	12.2 ± 0.2	4,10
Sílice	23.8 ± 0.9	12.0 ± 1.0	4,16

Las relaciones obtenidas para los catalizadores másicos se muestran mayores a la obtenidas por los catalizadores soportados, esto podría ser consecuencia del procedimiento empleado en la preparación de las soluciones previas a la elaboración del catalizador, debido a que las soluciones precursoras (solución de acetato de magnesio y oxalato de vanadilo) de los catalizadores másicos fueron realizadas in situ, mientras que las soluciones precursoras de los catalizadores soportados fueron tituladas previamente para confirmar la relación de vanadio y magnesio antes de preparar el catalizador, y de esta manera reducir los posibles errores experimentales.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En virtud a los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo, se puede concluir que los catalizadores preparados en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica reproducen el comportamiento de los catalizadores preparados en el ITQ, con lo cual se logró transferir el nivel de tecnología deseado y obtener valores de selectividad y actividad aptos para la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

En el presente capítulo se exponen las conclusiones que se generaron durante el análisis de los resultados obtenidos para la serie de catalizadores másicos y soportados que fueron empleados en la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano.

- El comportamiento presentado por todos los catalizadores, tanto en función de la temperatura de reacción como del tiempo de contacto, no se alejó de la tendencia esperada.
- A medida que aumentan las conversiones de n-Butano la selectividad hacia óxidos de carbono se incrementa, dando origen a la disminución de la selectividad hacia hidrocarburos no saturados
- El método de preparación de los catalizadores estudiados, incide sobre la selectividad de los productos de deshidrogenación.
- La reproducibilidad de los datos experimentales es notable.
- Las características ácido-base del óxido que actúa como soporte del catalizador influyen en sus propiedades catalíticas.
- El 1,3 butadieno y los óxidos de carbono se comportan como productos primarios y secundarios de la reacción de deshidrogenación.
- A medida que se aumenta la temperatura de reacción se favorece la reacción hacia la formación de diolefinas.
- El mecanismo de reacción no se altera con el aumento de la conversión del alcano alimentado.
- La relación entre las selectividades del sistema depende sólo de la conversión, y ésta a su vez de la temperatura y tiempo de contacto.

5.1. Análisis de estabilidad

- Los catalizadores máxicos calcinados a 700°C mostraron una mejor estabilidad pero menor actividad que los calcinados a 600°C.
- La baja superficie específica de los catalizadores máxicos calcinados a 700°C fue posiblemente la responsable de la disminución en la actividad catalítica observada sobre este catalizador.
- La mayoría de los catalizadores máxicos calcinados a 700°C presentaron problemas durante su estabilización, observándose un aumento descontrolado en la temperatura de reacción causando su desactivación.
- Los catalizadores soportados presentaron el mismo comportamiento que los catalizadores máxicos en relación a la estabilidad.

5.2. Estudio de los catalizadores máxicos

- La modificación en el método de agitación durante la preparación conduce a mejorar la selectividad del catalizador, favoreciendo la velocidad de reacción para la formación de butadieno.
- Se consiguió disminuir la selectividad hacia los productos de oxidación (CO y CO₂) en comparación con los resultados obtenidos por Granieri y Cuervo (2002) quienes emplearon los catalizadores preparados en el ITQ.
- Los catalizadores máxicos no sólo reproducen el comportamiento de los catalizadores preparados en el ITQ, sino que tiende a mejorarlos en cuanto a selectividad se refiere, lo cual demostró que se logró la transferencia de tecnología.

5.3. Catalizadores soportados sobre sílice (SiO₂)

- En todo el rango de temperaturas y tiempos de contacto estudiados exhibieron una considerable mejora en la actividad catalítica en comparación con los valores obtenidos por Malaver y Rosato (2004).
- El método de agitación utilizado en el presente trabajo contribuyó en gran medida a la formación de las fases responsables de la actividad del catalizador.
- Con respecto al catalizador preparado en el ITQ, empleado por Blanco y Reinoso (2000), se apreció que los actuales catalizadores lograron disminuir la selectividad hacia los productos de oxidación aumentando simultáneamente la selectividad hacia butadieno, sobretodo a altas conversiones.
- El catalizador actual, aún cuando es ligeramente menos activo en comparación con el preparado en el ITQ, presenta una mayor selectividad a butenos y butadienos, los cuales son los productos de interés.

5.4. Catalizadores soportados en α -alúmina (Al₂O₃)

- Los catalizadores preparados en este estudio presentaron prácticamente el mismo comportamiento que los catalizadores preparados en el ITQ.
- Los resultados obtenidos en este trabajo presentaron una menor dispersión con respecto a los valores reportados por Rojas y Padilla (2003), quienes emplearon catalizadores preparados en el ITQ.

5.5. Comparación entre catalizadores másicos y soportados

- Los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador másico, al presentar la mayor actividad y selectividad total hacia olefinas.

- Los de α -alúmina presentaron mejor actividad y selectividad total que los catalizadores soportados en sílice.
- El catalizador másico presentó las relaciones más bajas de COx (el cual es un producto no deseado) y la relación de 1,3-butadieno más alta.
- En cuanto a los catalizadores soportados, el de sílice fue el que presentó los valores más altos en la relación de COx, lo que pudo haber sido debido a su mayor carácter ácido.
- La selectividad total decayó rápidamente a conversiones altas cuando se emplearon los catalizadores soportados en sílice.
- A bajas conversiones, se observó que la relación de COx para el catalizador soportado en α -alúmina es mayor a la del catalizador soportado en sílice, dicha tendencia se invirtió a conversiones mayores a 7 %.
- A conversiones bajas los catalizadores soportados en sílices son más selectivos, pero a conversiones mayores las reacciones secundarias de degradación transcurren a mayor velocidad que la reacción de deshidrogenación, disminuyendo su selectividad.

5.6. Verificación del método de preparación

- Los catalizadores preparados en el laboratorio con la modificación en el método de preparación, presentan características estructurales muy similares a los preparados en el ITQ.
- Se formaron las fases responsables de la actividad catalítica de los sólidos preparados.
- Se logró transferir la tecnología requerida y se pudo apreciar por el hecho de que se obtuvieron las tendencias esperadas y se logró mejorar la selectividad en este tipo de catalizadores.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

En esta sección se presentan algunas recomendaciones realizadas a partir de los resultados obtenidos, con la finalidad de mejorar la tecnología de Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano.

- Llevar a cabo este estudio a escala piloto en lecho fluidizado con la finalidad de determinar la factibilidad de esta tecnología a nivel industrial.
- Ampliar los estudios en relación a los catalizadores másicos que fueron calcinados a una temperatura de 700°C, a fin de determinar con exactitud las causas que originaron su desactivación.
- Calcinar los catalizadores a 650°C con el objeto de verificar si a una temperatura intermedia de calcinación se mejora la estabilidad y la selectividad de los catalizadores que fueron calcinados a 700°C y si es posible eliminar los problemas que presentaron éstos durante su utilización.
- Al efectuar el recorrido ascendente de Temperatura, se recomienda que se realice poco a poco, debido a que un aumento brusco en esta variable, podría ocasionar un incremento descontrolado de la temperatura de reacción con la inminente consecuencia de que el catalizador se sinterice y pierda gran parte de su actividad.

BIBLIOGRAFÍA

Acevedo, A. (2002). *Deshidrogenación oxidativa del n-pentano sobre catalizadores VMgO soportados y VMgO promovidos con galio y antimonio.* Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Albonetti, S.; Cavan, F.; Trifiró, F., (1996). *Key Aspect Catalyst Deing for the Selective Oxidation of Paraffins.* Catalysis Review Science Engineering, N° 38, págs. 413-438.

Blanco, C. y Reinoso, N. (2000). *Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre catalizadores V-Mg/SiO₂.* Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

Blasco, T., Galli, A., J.M., López Nieto, J.M. y Trifiró, F. (1997). *Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n-Butane on VO_x/Al₂O₃ catalysts.* Journal of Catalysis, N° 169, págs. 203-211.

Blasco, T., López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I. (1995). *Influence of the Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalyst on their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane.* Journal of Catalysis, N° 157, págs. 271-282.

Briceño, A. (2001). *Mecanismo y Cinética de la Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre un Catalizador V-Mg/SiO₂.* Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

Concepción P., Galli, A., López Nieto, J.M, Dejoz, A., Vásquez, M.I., (1996). *On the Influence of the Acid-Base Character of Catalysts on the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes.* Topics in Catálisis, N° 3, págs. 451-460.

Concepción P., Navarro, M.T., Blasco, T., López Nieto, J.M., y Panzacchi, B. (2004) *Vanadium Oxide supported on mesoporous Al₂O₃. Preparation, characterization and reactivity.* Catalysis Today, N° 96, págs. 179-186.

Corma, A., López Nieto, J.M., Paredes, N. (1993). *Preparations of VMgO Catalysts: Nature of Active Species Precursors.* Applied Catalysis A, N° 104, págs. 161-174.

Corma, A., López Nieto, J.M., Paredes, N., Dejoz, A., Vásquez, M.I. (1994). *Oxidative Dehydrogenation of Propane and n-Butane on V-Mg Based Catalysts.* New Development in Selective Oxidation II, págs. 113-123.

Dejoz, A., (1995). *Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores de Óxido de Vanadio Soportado.* Universitat de Valencia. España.

Dejoz, A., López Nieto, J.M., Melo, F. y Vásquez, M.I. (1997). *Kinetic Study of the Oxidation of n-Butane on Vanadium Oxide Supported on Al/Mg Mixed Oxide.* Industrial and Engineering Chemistry Research, N° 36, págs. 2588-2596.

Emmett, P. (1954) *Catalysis, Fundamental Principal*, Vol. 1, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York.

Farias, A., y Pedroza, R. (2005). *Deshidrogenación Oxidativa de N-butano en contacto directo con oxígeno sobre catalizadores de óxido de magnesio y vanadio promovidos con molibdeno y galio.* Trabajo Especial de Grado. U.C.V..

Granieri, S. y Cuervo, N. (2002). *Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre Catalizadores VMgO promovidos y soportados.* Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

Holgado, M.J., San Román, S., Malet, P. y Rives, V. (2004). *Effect of the preparation method on the physicochemical properties of mixed magnesium – vanadium oxides.* Materials Chemistry and Physics, N° 89, págs. 49-55.

Lemonidou, A., Tjatjopoulos, G.J. y Vasalos, I.A. (1998). *Investigations on the oxidative dehydrogenation of n-butane over VMgO type catalysts.* Catalysis Today, N° 45, págs. 65-71.

Levenspiel, O. (1987). *Ingeniería de las reacciones químicas.* (2da ed). México: Reverte, S.A.

López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I., O'Leary, W., y Cunningham, J., (1998). *Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on MgO-Supported Vanadium Oxide Catalysts.* Applied Catalysis A, N° 40, págs. 215-228.

López Nieto, J.M., Concepción, P., Dejoz, A., Melo, F., Knözinger, H. y Vásquez, M.I., (2000). *Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y 1-Buteno sobre Catalizadores VO_x/Al₂O₃ Promovidos con K y sin Promotor.* Catalysis Today, N° 61, págs. 361-367.

López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I., (1995). *Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Vanadium Oxides Supported on Calcined Mg/Al-Hydrotalcite,* Applied Catalysis A, N° 132, Págs. 41-59.

López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I., Coenraads, R., (1997). *The Role of Metal Oxides as Promoters of V₂O₅/γ-Al₂O₃ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane.* Studies in Surface Science and Catalysis. Applied Catalysis A., N° 110, págs. 443-452.

Madeira, Luis., Portera Manuel, (2002). *Catalytic Oxidative Dehydrogenation of n-Butane*. Catalysis Reviews, N° 44, págs. 247-286.

Malaver, R., y Rosato, G.F. (2004). *Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador de óxidos de magnesio y vanadio VMgO promovidos con molibdeno y galio. Efecto de la concentración del promotor*, Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

Mamedov, E.A., Cortés Coberán, V., (1995). *Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-Based Catalysts. The present state of the Art and Outlooks*. Applied Catalysis A, págs. 127-140.

McKetta, John. (1978). *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. Vol.14. United States of America: Marcel Dekker.

Melo, F., López Nieto, J.M., Vivancos, J.L., Dejoz, A., Vásquez, M.I. (1998). *Estudio comparativo de la deshidrogenación oxidativa de n-butano y Butenos sobre Catalizadores basados en Oxido de Vanadio Soportado*. Simposio de Cartagena. Colombia.

Murgia, V., Sham, E., Gottifredi, J.C., y Farfan Torres, E.M. (2004) *Oxidative Dehydrogenation of Propane and n-Butane over Alumina supported Vanadium Catalysts*. Latin American Applied Research, N° 34, págs. 75-82.

Owens, L., Kung, H.H. (1993). J. Catal. Págs. 144, 202.

Perry, Robert, (1996). *Manual del Ingeniero Químico*. Sexta Edición. McGraw-Hill. México. Tomo II.

Pilonieta, L. (2001). *Deshidrogenación oxidativa del n-butano sobre catalizadores VMgO soportados y VMgO promovidos con Ga y Sb.* Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

Shanghai, Ge., Changhou, L., Shouchen, Z., y Zhihua, L. (2003) *Effect of Carbon Dioxide on the Reaction performance of Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over V-Mg-O Catalyst.* Chemical Engineering Journal, N° 94, págs. 121-126.

Siew Hew Sam, D., Soenen, V. y Volta, J.C., (1990). *Oxidative Dehydrogenation of Propane over VMgO Catalysts.* Journal of Catalysis, N° 123, págs. 417-435.

Smith, J.M. (1991). *Ingeniería de la Cinética Química,* McGraw Hill, México.

Soler, J., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menendez, M., y Santamaría, J. (1999). *Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor.* Industrial Engineering Chemistry Research, N° 38, págs. 90-97.

Soler, J., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menéndez, M., y Santamaría, J. (1997). *Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on V/MgO Catalysts. Influence of the type of contactor.* Catalysis Letter, N° 50, págs. 25-50.

Solsona, B., Dejoz, A., Vázquez, M.I., Márquez, F. y López Nieto, J.M. (2001). *SiO₂-supported vanadium magnesium mixed oxides as selective catalysts for the oxydehydrogenation of short chain alkanes.* Applied Catalysis A., N° 208, págs. 99-110.

Szabó, Z.G., y Kalló, D. (1976) *Contact Catalysis,* Vol. 2, Elsevier Scientific Publishing Company, Ámsterdam.

Tellez, C., Menéndez, M., y Santamaría, J. (1998). *Comparación de diversos catalizadores de óxidos mixtos en reactores de membrana de pared porosa en la DHOX de n-butano.* Simposio de Cartagena, Colombia.

Vidal-Michel, R. y Hohm, K.L. (2003). *Effect of Crystal size on Oxidative Dehydrogenation of Butane on V/MgO Catalysts.* Journal of Catalysis, N° 221, págs. 127-136.

Vivancos, J., Melo, F., López Nieto, J.M., Dejoz, A., y Vásquez, M.I., (1998). *Estudio comparativo de la DHOX de n-butano y butenos sobre catalizadores de óxido de vanadio soportado.* Simposio de Cartagena.

Volpe, M., Tonetto, G., y De Lasa, H. (2004). *Butane Dehydrogenation on Vanadium supported Catalysts under Oxygen free atmosphere.* Applied Catalysis A. N° 272, págs. 69-78.

APÉNDICES



APÉNDICE A.- Cálculo de los flujos de gases reactantes.

En esta sección se presentan los cálculos que se realizaron para determinar los flujos de gases que alimentan al reactor tubular de cuarzo, correspondiente al n-butano, utilizando un catalizador másico con un tiempo de contacto igual $6 \text{ g}_{\text{cat}} / \text{mol}_{\text{tot}}$, a partir de una relación molar de $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 8 / 12 / 80$.

Los cálculos para los flujos de gases para los tiempos de contacto 25 y 50 se realizaron de forma similar.

A.1 Cálculo del flujo molar total de reactante.

El tiempo de contacto (τ), se expresa de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{W_{\text{cat}}}{\dot{F}} \quad (1)$$

Donde:

τ : tiempo de contacto ($\text{g}_{\text{cat}} / \text{moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1}$)

W_{cat} : masa de catalizador (g_{cat})

\dot{F} : flujo total de gas reactante ($\text{moles}_{\text{totales}} / \text{min}$)

$$\frac{W_{\text{cat}}}{\dot{F}} = 6 \text{ g}_{\text{cat}} / \text{moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1}$$

Para una masa de catalizador de 0,4 g, se tiene que el flujo molar total:

$$\dot{F} = \frac{0,4000 \text{ g}_{\text{cat}}}{6 \text{ g}_{\text{cat}} / (\text{moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1})}$$

$$\dot{F} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1}$$

A.2 Cálculo del flujo de n-butano para la alimentación.

De acuerdo a la Ley de Gas Ideal, se tiene que el volumen correspondiente a un mol de gas es de 24500 cc a condiciones normales (25 °C y 1 atm), por medio de la siguiente ecuación:

$$\dot{V}_{C_4H_{10}} = \frac{\% \text{ molar } CH_4 \cdot \dot{F}}{100} * 24500 \text{ cc} \quad (2)$$

Donde:

$\dot{V}_{C_4H_{10}}$: Flujo molar de n-butano (mol/min).

$$\dot{V}_{C_4H_{10}} = \frac{8 \cdot 6,67 \times 10^{-2} \text{ moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1}}{100} * 24500 \frac{\text{cc}}{\text{moles}_{\text{totales}}}$$

$$\dot{V}_{C_4H_{10}} = 130,67 \text{ cc} / \text{min}$$

Se necesitó calcular el porcentaje volumétrico que se fija en los controladores. Para ello, se utilizó el rango máximo en el cual opera el mismo.

Para el n-Butano este rango de control, está comprendido entre 0 – 500 cc/min, por lo tanto el porcentaje volumétrico correspondiente es:

$$\% \text{Cont}_{C_4H_{10}} = \frac{130,67 \text{ cc/min} \times 100}{500 \text{ cc/min}} = 26,1\%$$

A.3 Cálculo del flujo de oxígeno para la alimentación.

Para la determinación del flujo de oxígeno se tiene: relación C_4H_{10}/O_2 es 8/12. En ese sentido, el flujo volumétrico del oxígeno es:

$$\dot{V}_{O_2} = \frac{12 \times \dot{V}_{CH_4}}{8} \quad (3)$$

Donde:

\dot{V}_{O_2} : Flujo volumétrico de oxígeno (cc/min).

$$\dot{V}_{O_2} = \frac{12 \times 130,67}{8} = 196 \text{ cc/min}$$

El oxígeno que se va alimentar proviene de un cilindro de aire sintético con composición 20 % oxígeno y 80 % nitrógeno, la cantidad de aire en la alimentación es:

$$\dot{V}_{aire} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{0,20} \quad (4)$$

Donde:

\dot{V}_{aire} : Aire sintético que entra en la alimentación (cc/min).

$$\dot{V}_{aire} = \frac{196}{0,20} = 980 \text{ cc/min}$$

El rango que opera el controlador de aire sintético es entre 0 – 1000 cc/min, entonces el porcentaje correspondiente para este flujo es:

$$\% Cont_{aire} = \frac{980 \text{ cc/min} \times 100}{1000 \text{ cc/min}} = 98 \%$$

Por otra parte, el 80 % del flujo de aire contenido en la bombona corresponde al flujo de nitrógeno, por lo tanto:

$$\dot{V}_{N_2} = \frac{80}{100} \cdot \dot{V}_{aire} \tag{5}$$

Donde:

\dot{V}_{N_2} : Nitrógeno que contiene la bombona de aire sintético.

$$\dot{V}_{N_2} = \frac{80}{100} \times 980 = 784 \text{ cc/min}$$

A.4 Cálculo del flujo de nitrógeno alimentado.

Para la determinación del flujo de Nitrógeno (gas inerte) se tiene la relación $C_4H_{10}/N_2 = 8/80$. Por lo tanto el flujo volumétrico del nitrógeno es:

$$\ddot{V}_{N_2} = \frac{80 \times \dot{V}_{C_4H_{10}}}{8} \quad (6)$$

Donde:

\ddot{V}_{N_2} : Flujo de nitrógeno (cc/min).

$$\ddot{V}_{N_2} = \frac{80 \times 130,67}{8} = 1306,7 \text{ cc/min}$$

Como el aire alimentado contiene un 80% de nitrógeno, se debe agregar el restante, por lo cual:

$$\ddot{\ddot{V}}_{N_2} = (1306,7 - 784) = 522,7 \text{ cc/min}$$

Donde:

$\ddot{\ddot{V}}_{N_2}$: Flujo de nitrógeno alimentado (cc/min).

El rango que opera el controlador de nitrógeno es entre 0 – 1000 cc/min, entonces el porcentaje correspondiente para este flujo es:

$$\% \text{ Cont}_{\text{Nitrogeno}} = \frac{522,7 \text{ cc/min} \times 100}{1000 \text{ cc/min}} = 52,3 \%$$

APÉNDICE B.- Cálculo de la Selectividad, Rendimiento y Conversión.

En este apéndice se presentan los cálculos típicos para la determinación de la selectividad y la conversión en la DHOX del n-butano a partir de la data obtenida por el análisis de los productos de reacción reportada por el cromatógrafo de gases, las cuales son: CO, CO₂, isobutano, n-butano, t-2-Buteno, 1-Buteno, c-2-buteno, 1-3-Butadieno.

El cálculo tipo presentado es para un catalizador másico calcinado a 600 °C, para una prueba realizada a 550 °C usando como tiempo de contacto 6 g_{cat} min/mol_{tot} y una relación molar CH₄/O₂/N₂=8/12/80.

B.1 Cálculo de la Fracción másica.

$$W_i = \frac{A_i}{A_t} \times 100 \quad (7)$$

Donde:

W_i : Fracción másica, (%)

A_i : Área del compuesto “i” (pA·s)

A_t : Área total de todos los compuestos (pA·s)

El siguiente cálculo se presenta para el n-butano a T = 550 °C. El área presentada en el cromatograma fue de 10592149 pA·s, y el área total de todos los compuestos orgánicos es 11342422 pA·s, por lo tanto la fracción másica de este compuesto es:

$$W_i = \frac{10592149}{11342422} \times 100$$

$$W_i = 93.39 \%$$

B.2 Cálculo de la Fracción molar.

$$\eta_i = \frac{W_i}{PM_i \cdot \sum_{i=1}^x \frac{W_i}{PM_i}} \times 100 \quad (8)$$

Donde:

η_i : Fracción molar del compuesto "i" (%)

PM_i : Peso molecular del compuesto "i" (g/mol)

$$\eta_i = \frac{93.39}{58 \cdot \left(\frac{93.39}{58} + \frac{0.41}{58} + \frac{0.93}{48} + \frac{1.01}{56} + \frac{1.86}{56} + \frac{1.15}{56} + \frac{1.25}{52} \right)} \times 100$$

$$\eta_i = 90.90 \%$$

B.3 Cálculo del Rendimiento, R_i (%)

El cálculo de los rendimientos se realizó tomando en cuenta los átomos de carbono reactivos, considerando la relación entre el número de átomos de carbono del producto y de la alimentación:

$$R_i = \frac{\eta_i \cdot N_{C_i}}{\sum_{i=1}^x (\eta_i \cdot N_{C_i})} \times 100 \quad (9)$$

Donde:

N_{C_i} : Número de átomos de carbono del compuesto "i"

R_i : Rendimiento molar del compuesto "i" (%)

El siguiente cálculo se realiza para el CO, CO₂ a T = 550 °C y una composición de gases reactantes CH₄/O₂/N₂ de 8/12/80:

$$R_{CO,CO_2} = \frac{3.282 \cdot 1}{(3.282 + 4 \cdot (0.400 + 90.904 + 1.015 + 1.879 + 1.163 + 1.357))} \times 100$$

$$R_{CO,CO_2} = 0.841 \%$$

B.4 Cálculo de la Conversión

La conversión molar de n-butano se determinó como la suma de los rendimientos de los productos:

$$X = \sum_{i=1}^x R_i \quad (10)$$

Donde:

X : Conversión molar de n-butano (%)

$$X = 0.841 + 1.040 + 1.927 + 1.192 + 1.391$$

$$X = 6.392 \%$$

B.5 Cálculo de la Selectividad

La selectividad hacia un producto “i” se definió en base al porcentaje de moles de carbono de reactivo reaccionado transformado en moles de carbono de producto “i”:

$$S_i = \frac{R_i}{X} \times 100 \quad (11)$$

Donde:

S_i : Selectividad del compuesto "i" (%)

$$S_{\text{CO,CO}_2} = \frac{0,841}{6.392} \times 100$$

$$S_{\text{CO,CO}_2} = 13.162 \%$$