

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA ANAERÓBICA DE N-BUTANO SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE VANADIO Y MAGNESIO MÁSCOS Y SOPORTADOS USANDO UN REACTOR INTEGRAL.

TUTOR: Prof. José Papa

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

FANDIÑO, Miguel A.

Y el TSU:

GUARAN, Nury E.

Caracas; Noviembre de 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA ANAERÓBICA DE N-BUTANO SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE VANADIO Y MAGNESIO MÁSCOS Y SOPORTADOS USANDO UN REACTOR INTEGRAL.

TUTOR: Prof. José Papa

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

FANDIÑO, Miguel A.

Y el TSU:

GUARAN, Nury E.

Caracas; Noviembre de 2007

Caracas, 19 de Noviembre de 2007

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Miguel Ángel Fandiño Sampredo y el TSU Guarán Nury Esperanza, titulado:

**“ESTUDIO DE LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA
ANAERÓBICA DE N-BUTANO SOBRE CATALIZADORES
DE ÓXIDOS DE VANADIO Y MAGNESIO MÁSICOS Y
SOPORTADOS USANDO UN REACTOR INTEGRAL”**

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**.

Dr. Joaquín Brito
(Jurado)

Prof. Leonardo Oropeza
(Jurado)

Prof. Papa José
(Tutor académico)

Dedicatorias

Miguel

Cuando en la vida se logra una meta tan anhelada sólo se tiene en la mente poder compartirla y regalársela a las personas que se aman, por eso quiero dedicarles este logro a los que más amo.

A Dios y muy especialmente a mi Madre por su esfuerzo en todo momento y su apoyo incondicional (te adoro), a mi padre, a mi hermano y a mi tía Maricarmen por ayudarme a realizar mi sueño, a Nataly por apoyarme y creer en mí, a mis familiares. Ustedes estuvieron siempre en este sueño y siento la satisfacción de verlo convertido en toda una realidad.

Nury

Agradecimientos

Miguel

A Dios, a la Virgen en especial a María Auxiliadora y a Don Bosco, por iluminarme el camino cuando este se tornaba oscuro y por darme la energía y salud necesaria para afrontar todos los momentos que se me han presentado en la vida.

Quiero agradecer a todas aquellas personas que contribuyeron al logro de este proyecto en especial a Nury, A la Universidad Central de Venezuela por tener el honor de aprender y formarme profesionalmente bajo su tutela. A sus profesores, gracias a ellos y sus enseñanzas hoy puedo decir que he logrado una de mis mayores metas.

Al tutor Prof.: José Papa agradezco su dedicación, motivación y paciencia para encaminar de la mejor forma el desarrollo de esta investigación. ¡Que Dios lo Bendiga!

Gracias a mis amigos, por los agradables momentos que vivimos, por todas las vivencias que hemos tenido dentro y fuera de la universidad.

Nury

Fandiño S., Miguel A.

Guarán, Nury E.

**ESTUDIO DE LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA ANAERÓBICA DE
N-BUTANO SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDOS DE VANADIO Y
MAGNESIO MÁSICOS Y SOPORTADOS USANDO UN REACTOR
INTEGRAL**

**Tutores académicos: Prof. José Papa. Tesis. Caracas, U.C.V., Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química. Año 2007, 146 pp.**

Palabras clave: Deshidrogenación Oxidativa, n-butano, vanadio, magnesio,
catalizadores soportados.

Resumen. Se ha estudiado la Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) bajo condiciones anaeróbicas de n-butano sobre catalizadores a base de óxido de vanadio, el cual tiene la característica de ser uno de los óxidos no estequiométrico con la mayor cantidad de oxígeno reticular móvil activo en este tipo de procesos. El mecanismo descrito de oxido-reducción es el que se conoce como mecanismo redox o de Mars van Krevelen. La literatura indica que si la etapa de reducción del catalizador, y por lo tanto de oxidación del hidrocarburo, se separa de la de su re-oxidación, la selectividad hacia la producción de olefinas se ve sustancialmente aumentada. El propósito de este trabajo fue verificar la actividad y el nivel de selectividad que los catalizadores estudiados son capaces de alcanzar cuando son operados bajo condiciones anaeróbica. Si se desea que la tecnología de DHOX de n-butano tenga un futuro promisorio, este estudio es esencial por tres razones: a) selectividad, b) seguridad y c) tratamiento de efluentes corriente abajo. En el presente trabajo se estudió la DHOX de n-Butano sobre catalizadores VMgO másicos (B16) y soportados sobre un 30% en peso de SiO₂ o sobre un 30% en peso de α -Al₂O₃ (A16) manteniendo en todos ellos una relación atómica Mg/V = 4. Se prestó atención al efecto que las condiciones operativas como temperatura de reacción, tiempo de contacto y composición de la alimentación tienen sobre la estabilidad, selectividad y la conversión. La composición de n-butano utilizada en la alimentación para este estudio fue de 10, 40, 70 y 100 %, la temperatura de reacción osciló en un rango de 470 y 550 °C, y los tiempos de contacto utilizados fueron 5, 15, 30 y 50 g_{cat} min/mol_{tot}. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo operado a presión atmosférica. La composición de alimentación de n-butano y del gas de arrastre 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. Los resultados experimentales muestran que la conversión de n-butano disminuye con el aumento del tiempo en operación del catalizador y que la mayor conversión se logra siempre a los primeros cinco minutos de reacción, luego de la completa re-oxidación del catalizador. La máxima conversión siempre se caracterizó por estar asociada con la máxima selectividad a la diolefina, lo cual se atribuye a la elevada concentración de oxígeno superficial de red disponible. Durante los minutos subsiguientes de reacción, se observa una sustancial reducción en la actividad de los catalizadores debido a que el oxígeno pasa a ser suministrado por difusión a través de las vacancias reticulares al agotarse el oxígeno superficial. Bajo este régimen, a partir de los veinte minutos la selectividad hacia olefinas se incrementa y la selectividad a la diolefina disminuye considerablemente. Comparando las actividades de los catalizadores se observó que los soportados son más activos que el másico. Para todos los catalizadores se observó que la selectividad hacia butenos aumenta con el tiempo en operación. Lo contrario sucede con la selectividad hacia butadieno. Esto demuestra que la selectividad depende del estado de oxidación y por lo tanto de la disponibilidad de oxígeno del catalizador. Los catalizadores soportados, demostraron ser los más selectivos a butadieno, en comparación al catalizador másico. Se encontró que los resultados de actividad y selectividad en el catalizador másico y en los soportados en condiciones anaeróbicas son muy semejantes a estudios realizados recientemente en condiciones similares. Sin embargo tanto el catalizador másico (B16), como los soportados, S16 y A16, presentaron una menor actividad pero un considerable aumento en la selectividad, cuando se los compara con los estudios realizados en condiciones de operación aeróbicas. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se concluyó que se logró mejorar la tecnología de DHOX utilizando catalizadores de VMgO másicos y soportados, logrando adicionalmente mejorar la selectividad a Butadieno con respecto a las condiciones aeróbicas, si el tiempo en operación se limita a los primeros 10 a 20 minutos en operación. Finalmente, independientemente del tiempo en operación, se observó que la selectividad a olefinas totales es siempre superior a lo obtenido operando bajo condiciones aeróbicas.

CONTENIDO	Pág
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
OBJETIVOS	4
GENERAL	5
ESPECÍFICOS.....	5
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
ASPECTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS	7
1.1. Catálisis.....	8
1.1.1. Catálisis heterogénea.	11
1.1.2. Mecanismo de las reacciones catalíticas.....	12
1.2. Técnicas de Caracterización de Catalizadores	15
1.2.1. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	15
1.2.2. Superficie específica por BET (Brunauer-Emmet-Teller).....	15
1.2.3. Difracción de Rayos X.....	16
1.2.4. Absorción atómica (AA).....	17
1.2.5. Resonancia Magnética Nuclear del Estado Sólido (RMN-MAS).....	17
1.3. Desactivación de catalizadores.	18
DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ALCANOS.....	19
2.1. Deshidrogenación.....	20
2.1.1. Deshidrogenación Directa.....	20
2.1.2. Deshidrogenación Oxidativa.....	22
2.2. Aspectos Termodinámicos de la Deshidrogenación de Alcanos	26
2.3. Catalizadores empleados en la DHOX de alcanos ligeros.....	28
2.3.1. Catalizadores a base de molibdeno.....	30
2.3.1.1. DHOX de Propano.....	30
2.3.1.2. DHOX de n-butano	31
2.3.1.3. Conclusiones.....	33
2.3.2. Catalizadores basados en níquel-molibdeno	33
2.3.2.1. DHOX de propano	33

2.3.2.2. DHOX de butano	34
2.3.2.3. Conclusiones.....	35
2.3.3. Catalizadores basados en vanadio	36
2.3.3.1. DHOX de propano.	37
2.3.3.2. DHOX de butano.	39
2.3.3.3. Conclusiones.....	48
2.4. Tipos de reactores útiles en la DHOX de alcanos ligeros.	49
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	51
3.1. Materiales Empleados.....	52
3.1.1 Gases a Emplear	52
3.1.2 Catalizadores a ser utilizados.	52
Catalizadores Soportados.....	53
3.2. Preparación de los catalizadores.	53
3.3. Caracterización de los Catalizadores.....	54
3.4. Equipo Experimental.	55
3.5. Procedimiento experimental.	58
3.5.1 Preparación del lecho catalítico.....	58
3.5.2 Montaje del lecho catalítico.	58
3.5.1 Preparación del lecho catalítico.....	59
3.5.2 Montaje del lecho catalítico.	59
3.5.3 Oxidación del Catalizador.....	60
3.5.4 Ensayos de DHOX de n-butano.	61
3.5.5 Desmontaje del lecho catalítico.....	62
3.6. Pruebas catalíticas a realizar.	62
RESULTADOS Y ANÁLISIS	64
4.1. Consideraciones previas	65
4.2. Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión.....	68
4.3. Dependencia de la conversión con el tiempo de contacto.	70
4.4. Influencia de la concentración de n-butano sobre la conversión.	71
4.5. Influencia del soporte sobre la conversión.....	72

4.6.	Análisis de las selectividades obtenidas con los tres catalizadores.....	77
4.7.	Comparación entre los resultados obtenidos en el presente estudio con los valores obtenidos en trabajos anteriores.....	83
4.8.	Técnicas de caracterización del catalizador másico y los soportados en α -alúmina y sílica.....	89
CONCLUSIONES		100
5.1.	Generales:	101
5.2.	Catalizadores soportados	101
5.3.	Comparación entre catalizadores másicos y soportados.....	102
RECOMENDACIONES.....		103
BIBLIOGRAFÍA.....		105
APÉNDICES		115
APÉNDICE A: Procedimiento Experimental		116
APÉNDICE B: Cálculo de los Flujos de Gases Reactantes.....		120
APÉNDICE C: Cálculo de la Selectividad, Rendimiento y Conversión.....		123
APÉNDICE D: Tabla de Resultados.....		126
APÉNDICE E: Figuras de Resultados y Análisis.....		139

CONTENIDO	Pág.
Figura 1. Etapas de un proceso de reacción en superficie (Levenspiel, 1975).....	10
Figura 2. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo (Levenspiel, 1987).....	12
Figura 4. Esquema del mecanismo de Mars Van Krevelen.	25
Figura 5. Diagrama del equipo de reacción.....	56
Figura 6. Esquema del reactor de cuarzo.	57
Figura 7. Diagrama del sistema catalítico	58
Figura 8. Montaje del lecho catalítico en el reactor.....	60
Figura 9. Programa de calentamiento para la oxidación del catalizador.	61
Figura 10. Conversión en función del tiempo en operación para distintas temperaturas utilizando el catalizador base, con una alimentación de 10% de n-butano en nitrógeno y un tiempo de contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$).	68
Figura 11. Conversión en función del tiempo en operación a $T= 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para distintos tiempos de contacto y utilizando el catalizador base (B16).	70
Figura 12. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador B16 para $T= 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$) y diferentes concentraciones de n-butano.....	71
Figura 13. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 a $T= 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de 30 ($g_{cat} \cdot \text{min/mol}_{total}$) y concentración de n-butano en la alimentación del 10%.....	74
Figura 14. Conversión en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 para $T= 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de 30 ($g_{cat} \cdot \text{min/mol}_{total}$) y una concentración de n-butano en la alimentación del 40%.....	75
Figura 15. Conversión en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 para $T= 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de 30 ($g_{cat} \cdot \text{min/mol}_{total}$) y una concentración de n-butano en la alimentación del 70%.....	76

Figura 16. Conversión en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 para $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $30\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano en la alimentación del 100%..... 76

Figura 17. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $30\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano igual al 10%..... 77

Figura 18. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $30\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano igual al 40%..... 78

Figura 19. Selectividades en función del tiempo en operación obtenida sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $30\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano igual al 70%..... 78

Figura 20. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $30\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano igual al 100%..... 79

Figura 21. Conversión en función del tiempo en operación sobre los catalizadores B16, A16 y S16 para $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y concentraciones de n-butano en la alimentación del 40% y del 100%. 81

Figura 22. Selectividades hacia butenos y butadieno en función del tiempo en operación para los catalizadores A16 y S16 a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una composición de entrada del 40% en n-butano..... 82

Figura 23. Selectividades hacia butenos y butadieno en función del tiempo en operación para los catalizadores A16 y S16 a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una composición de entrada del 100% en n-butano..... 83

Figura 24. Variación de las selectividades en función de la conversión a T= 550 °C, tiempo de contacto de 50 (g _{cat} min/mol _{total}) empleando el catalizador α-alúmina bajo condiciones anaeróbicas y la técnica de pulsos. (Hernández y Vásquez, 2006).	84
Figura 25. Variación de las selectividades en función de la conversión a T= 550 °C, tiempo de contacto de 50 (g _{cat} min/mol _{total}) empleando el catalizador α-alúmina bajo condiciones aeróbicas (Dávila y Ojeda, 2006).....	85
Figura 26. Variación de las selectividades en función de la conversión a T= 550 °C, tiempo de contacto de 50 (g _{cat} min/mol _{total}) empleando el catalizador α-alúmina bajo condiciones de operación continua y anaeróbicas (estudio actual).	85
Figura 27. Variación de las selectividades en función de la conversión a T= 550 °C, tiempo de contacto de 50 (g _{cat} min/mol _{total}) empleando el catalizador S16 bajo condiciones anaeróbicas y la técnica de pulsos. (Hernández y Vásquez, 2006).	87
Figura 28. Variación de las selectividades en función de la conversión a T= 550 °C, tiempo de contacto de 50 (g _{cat} min/mol _{total}) empleando el catalizador S16 bajo condiciones aeróbicas (Dávila y Ojeda, 2006).	87
Figura 29. Variación de las selectividades en función de la conversión a T= 550 °C, tiempo de contacto de 50 (g _{cat} min/mol _{total}) empleando el catalizador S16 bajo condiciones de operación continua y anaeróbicas (estudio actual).....	88
Figura 30. Patrones de difracción de catalizadores másicos y soportados antes de utilizar y utilizados. (a) catalizador másico. (b) catalizador soportado en α-Al ₂ O ₃ (c) catalizador soportado en SiO ₂	90
Figura 31. Deconvolución de catalizador B16; soportado en A16 y soportado en S16. Todos sin usar. (a) Deconvolución del carbono C1s. (b) Deconvolución del vanadio V2p.....	93
Figura 32. Deconvoluciones del catalizador másico B16 fresco y B16 usado. (a) Deconvoluciones de carbono. (b) Deconvoluciones de vanadio.	94
Figura 33. (a) Deconvoluciones de carbono para el catalizador soportado en alúmina. (b) Deconvolución de Vanadio para el catalizador soportado en alúmina.	

(c) Deconvoluciones de carbono para el catalizador soportado en sílica.	
(d) Deconvolución de Vanadio para el catalizador soportado en sílica.	96
Figura 34. (a) Calentamiento en atmósfera de Nitrógeno (inerte). (b) Calentamiento en atmósfera de hidrógeno (reductora). Catalizador másico. Negro: Pérdida de peso con el aumento de la temperatura. Rojo: Derivada de la pérdida de peso con el aumento de la temperatura.	97
Figura 35. Calentamiento en atmósfera de hidrógeno (reductora). (a) α -alúmina. (b) Sílica. Ambos sin utilizar. Negro: Pérdida de peso con el aumento de la temperatura. Rojo: Derivada de la pérdida de peso con el aumento de la temperatura.	98
Figura 36. Calentamiento en atmósfera de Nitrógeno (inerte). (a) α -alúmina. (b) Sílica. Ambos sin utilizar. Negro: Pérdida de peso con el aumento de la temperatura. Rojo: Derivada de la pérdida de peso con el aumento de la temperatura.	98
Figura 37. Conversión en función del tiempo en operación para distintas temperaturas utilizando el catalizador α -alúmina, con una alimentación de 10% de n-butano en nitrógeno y un tiempo de contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$).	139
Figura 38. Conversión en función del tiempo en operación para distintas temperaturas utilizando el catalizador sílica, con una alimentación de 10% de n-butano en nitrógeno y un tiempo de contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$).	139
Figura 39. Conversión en función del tiempo en operación a $T= 550 \text{ }^\circ\text{C}$ para distintos tiempos de contacto y utilizando el catalizador α -alúmina (A16).	140
Figura 40. Conversión en función del tiempo en operación a $T= 550 \text{ }^\circ\text{C}$ para distintos tiempos de contacto y utilizando el catalizador sílica (S16).	140
Figura 41. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador B16 para $T= 530 \text{ }^\circ\text{C}$, un tiempo de contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$) y diferentes concentraciones de n-butano.	141
Figura 42. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador A16 para $T= 550 \text{ }^\circ\text{C}$, un tiempo de contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$) y diferentes concentraciones de n-butano.	141

Figura 43. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador A16 para $T= 530\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto $30\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y diferentes concentraciones de n-butano..... 142

Figura 44. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador S16 para $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto $30\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y diferentes concentraciones de n-butano..... 142

Figura 45. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador S16 para $T= 530\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto $30\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y diferentes concentraciones de n-butano..... 143

Figura 46. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $5\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y concentración de n-butano en la alimentación del 10%..... 143

Figura 47. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $15\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y concentración de n-butano en la alimentación del 10%..... 144

Figura 48. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $5\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano igual al 10%..... 144

Figura 49. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $15\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano igual al 10%..... 145

Figura 50. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y concentración de n-butano en la alimentación del 10%. Estudio realizado por Hernández y Vásquez (2006)..... 145

Figura 51. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y

concentración de n-butano en la alimentación del 10%. Estudio realizado por Dávila y Ojeda (2006).....	146
Figura 52. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 a T= 550 °C, tiempo de contacto de 5 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$) y concentración de n-butano en la alimentación del 10%. Estudio actual.	146

CONTENIDO	Pág.
Tabla 1. Entalpías de reacción a 800 K (527 ° C) (McKetta, John 1978).....	27
Tabla 2. Catalizadores propuestos para la DHOX de n-butano (Hernández, Vásquez; 2006)	28
Tabla 3. Gases a emplear en las experiencias	52
Tabla 4. Catalizadores a emplear sen la DHOX de n-butano.....	53
Tabla 5. Planificación experimental para la DHOX de n-Butano.	61
Tabla 6. Análisis de superficie específica (BET) para los catalizadores B16, A16 y S16 frescos y usados en la DHOX de n-butano en condiciones anaeróbicas.....	92
Tabla 7. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 5 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	127
Tabla 8. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 15 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	127
Tabla 9. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 470 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	127
Tabla 10. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 490 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	127
Tabla 11. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 510 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	128
Tabla 12. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	128
Tabla 13. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	128
Tabla 14. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C_Rep., 10 % de alimentación de n-butano.....	128
Tabla 15. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 40 % de alimentación de n-butano.....	129
Tabla 16. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano.....	129

Tabla 17. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 70 % de alimentación de n-butano.....	129
Tabla 18. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 70 % de alimentación de n-butano.....	129
Tabla 19. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 100 % de alimentación de n-butano.....	130
Tabla 20. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano.....	130
Tabla 21. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C_Rep., 100 % de alimentación de n-butano.....	130
Tabla 22. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 5 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.	131
Tabla 23. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 15 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.	131
Tabla 24. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 470 °C, 10 % de alimentación de n-butano.	131
Tabla 25. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 490 °C, 10 % de alimentación de n-butano.	131
Tabla 26. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 510 °C, 10 % de alimentación de n-butano.	132
Tabla 27. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 10 % de alimentación de n-butano.	132
Tabla 28. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.	132
Tabla 29. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C_Rep., 10 % de alimentación de n-butano. ...	132
Tabla 30. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 40 % de alimentación de n-butano.	133
Tabla 31. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano.	133

Tabla 32. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 530 °C, 70 % de alimentación de n-butano.	133
Tabla 33. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 70 % de alimentación de n-butano.	133
Tabla 34. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 530 °C, 100 % de alimentación de n-butano.	134
Tabla 35. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano.	134
Tabla 36. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 50 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano.	134
Tabla 37. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 50 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano.	134
Tabla 38. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 5 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	135
Tabla 39. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 15 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	135
Tabla 40. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 470 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	135
Tabla 41. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 490 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	135
Tabla 42. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 510 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	136
Tabla 43. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 530 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	136
Tabla 44. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.....	136
Tabla 45. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 550 °C_Rep., 10 % de alimentación de n-butano.....	136
Tabla 46. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol _{total}), Temperatura de reacción 530 °C, 40 % de alimentación de n-butano.....	137

Tabla 47. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano..... 137

Tabla 48. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$), Temperatura de reacción 530 °C, 70 % de alimentación de n-butano..... 137

Tabla 49. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$), Temperatura de reacción 550 °C, 70 % de alimentación de n-butano..... 137

Tabla 50. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$), Temperatura de reacción 530 °C, 100 % de alimentación de n-butano..... 138

Tabla 51. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano..... 138

Tabla 52. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 50 ($g_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano..... 138

Tabla 53. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 50 ($g_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano..... 138

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA



Venezuela es un país con alta potencialidad en la producción de gas natural (GN) ya que cuenta con grandes reservas estimadas en 226 trillones de pies cúbicos (TPC). De ellos 146 TPC corresponden a reservas probadas de los cuales 132 están asociados a la extracción de petróleo.

El gas venezolano es relativamente rico en hidrocarburos licuables. El n-butano y n-pentano previa isomerización pudieran emplearse en procesos de alquilación y para producir antidetonantes para gasolina, pero es de interés la búsqueda de alternativas con mejor tasa de retorno que la que se obtiene usándolos en refinerías o para la producción de energía. (Fuente: Ministerio de Minas e Hidrocarburos. Venezuela)

La necesidad de reducir el impacto ambiental de numerosos procesos industriales, en los últimos años ha inducido un crecimiento apreciable de trabajos orientados hacia el desarrollo de tecnologías limpias, que contemplen, entre otros factores, el empleo de materias primas menos contaminantes. El bajo costo de los hidrocarburos saturados ligeros, así como su menor carácter tóxico, ha incentivado el estudio de su utilización como materias de partida de la industria petroquímica, en sustitución de algunos compuestos aromáticos mucho más contaminantes. Así pues, cualquier proceso que contemple la utilización de parafinas de bajo peso molecular puede ser considerado con posibilidades de uso en el futuro, al constituir una ruta alternativa para importantes procesos petroquímicos.

A nivel mundial la demanda de dienos y alquenos se ha incrementado debido al crecimiento de la industria química y petroquímica. La Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de parafinas para producir olefinas es una alternativa interesante para incrementar el valor agregado de n-butano. Este proceso ofrece la posibilidad de superar algunos de los problemas encontrados en los procesos actualmente en uso. Adicionalmente la deshidrogenación oxidativa es potencialmente más económica, ya que siendo una reacción exotérmica, no requiere del suministro externo de calor y además no está sujeta a limitaciones termodinámicas.

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 la necesidad de continuar realizando estudios basados en el uso de los catalizadores de VMgO para la Deshidrogenación Oxidativa de n-butano y n-pentano bajo diferentes condiciones de operación, con el objetivo de alcanzar resultados satisfactorios que permitan reemplazar la actual tecnología.

En este trabajo se estudiarán las reacciones de deshidrogenación oxidativa (DHOX) del n-butano en un reactor tubular empacado y bajo condiciones de operación anaeróbicas. Para ello, se emplearán tres tipos de catalizadores: uno a base de VMgO, otro con la fase VMgO soportada sobre 30% de α -alúmina y finalmente otro con la fase activa soportada sobre 30% en peso de sílica; con la finalidad de conocer el efecto del agregado de un tercer óxido sobre la actividad y la selectividad del catalizador.

OBJETIVOS



GENERAL

- ∅ Estudiar la evolución de la actividad y la selectividad de catalizadores a base de óxidos de vanadio y magnesio máxicos así como los soportados en α -alúmina para la deshidrogenación oxidativa de n-butano en ausencia de oxígeno molecular usando reactores tubulares de lecho empacado.

ESPECÍFICOS

- ∅ Estudiar el efecto del agregado de un tercer óxido como la α - Al_2O_3 y el SiO_2 sobre la actividad y la selectividad de la fase activa en la DHOX de n-butano.
- ∅ 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 empleados.
- ∅ Realizar estudios comparativos entre los resultados que se obtendrán en condiciones anaeróbicas en el presente trabajo, con los reportados por otros autores que hayan estudiado la DHOX de n-butano en condiciones de operación aeróbicas.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA



CAPÍTULO I

ASPECTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS

Dado que la DHOX de n-butano es un proceso catalítico, en este capítulo se desarrollarán los conceptos más relevantes sobre catálisis y catalizadores para este proyecto.

1.1. Catálisis

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico relacionado con la capacidad de ciertas sustancias para actuar como aceleradores de las velocidades de reacción activando mecanismos con barreras energéticas más bajas. Los catalizadores tienen además una de las propiedades más interesantes para la industria química, la cual es la de acelerar selectivamente ciertas reacciones, en detrimento de otras, derivándose enormes beneficios económicos. Las propiedades catalíticas dependen de la naturaleza química del catalizador.

Una de las definiciones más modernas que identifican a un catalizador es la que establece que es una sustancia capaz de transformar otras especies mediante reacciones que siguen una secuencia cerrada de etapas elementales, entendiéndose por esto que los centros activos que intervienen en la reacción se regeneran, para luego intervenir en otro ciclo de la secuencia. Los centros activos pueden generarse en el seno de la fase en reacción por medio de una reacción de iniciación, o suministrarse mediante especies solubles lo que se conoce como *catálisis homogénea*, o ser suministrados por otra fase, líquida o sólida, en cuyo caso se habla de *catálisis heterogénea*.

El catalizador es entonces un suministrador de centros activos, que intervienen en las reacciones y las aceleran. Pequeñas cantidades de centros son capaces de transformar una apreciable cantidad de materia prima en productos de mayor valor por su capacidad de regenerarse, e intervenir en un número elevado de ciclos de reacción. En los sistemas catalíticos homogéneos la cantidad de centros activos es regulada por las reacciones de terminación, que cuando fallan o están ausentes pueden conducir a una propagación explosiva. En los sistemas catalíticos heterogéneos los centros activos son suministrados por un sólido o líquido y la cantidad disponible depende en general de la superficie de contacto con la fase reactiva.

En catálisis heterogénea sólido-fluido, el fenómeno catalítico está relacionado muy particularmente con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del mismo.

Para que el fenómeno catalítico heterogéneo ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador con la posible excepción de sus características superficiales. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el reactivo (o reactivos) se lleva a cabo en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Para que un centro activo pueda iniciar una secuencia de etapas elementales cerrada debe adsorber químicamente moléculas de la fase fluida (gas o líquido). Este tipo de adsorción se conoce como adsorción química la cual está estrechamente ligada al fenómeno catalítico heterogéneo.

Para que una reacción catalizada por sólidos tenga lugar, se pueden identificar las siguientes etapas (Figura 1).

1. Difusión de reactivos a través de la película límite externa que rodea a una partícula de catalizador. (Figura 1, a).
2. Difusión a través de la estructura porosa del sólido hasta algún centro activo expuesto del catalizador (Figura 1, b)
3. Adsorción química de los reactivos (Figura 1, c y d)
4. Reacción en la superficie (Figura 1, e y f)
5. Desorción de los productos (Figura 1, g)
6. Difusión de productos hacia la superficie externa del catalizador (Figura 1, h)
7. Difusión de los productos a través de la película límite hacia el seno del fluido.

Incluso en los procesos industriales, las etapas 1 y 7 son más rápidas que las restantes y, si llegan a tener alguna incidencia casi nunca son dominantes netas. Las etapas 2 y 6 en cambio pueden llegar a ser muy importantes para algunos procesos ya que la estructura porosa dificulta la difusión de los reactantes hacia los centros activos,

llegando a falsificar tanto la energía de activación como el orden de la reacción en forma significativa. Dependiendo del proceso, como el de reformado o el de convertidores catalíticos en los cuales se usan fases activas muy caras, se ha llegado a la preparación de catalizadores con dicha fase distribuida como una cáscara en una región cercana a la superficie de las partículas del catalizador. Sin embargo las etapas intrínsecas de un proceso catalítico heterogéneo donde el catalizador es sólido, son las etapas 3 a 5. Langmuir asumió que la etapa 4 de reacción en la superficie es la etapa más lenta del proceso, y no las etapas de adsorción y desorción (3 y 5). Esto permite el uso de la isoterma de Langmuir para estimar la concentración de las especies adsorbidas.

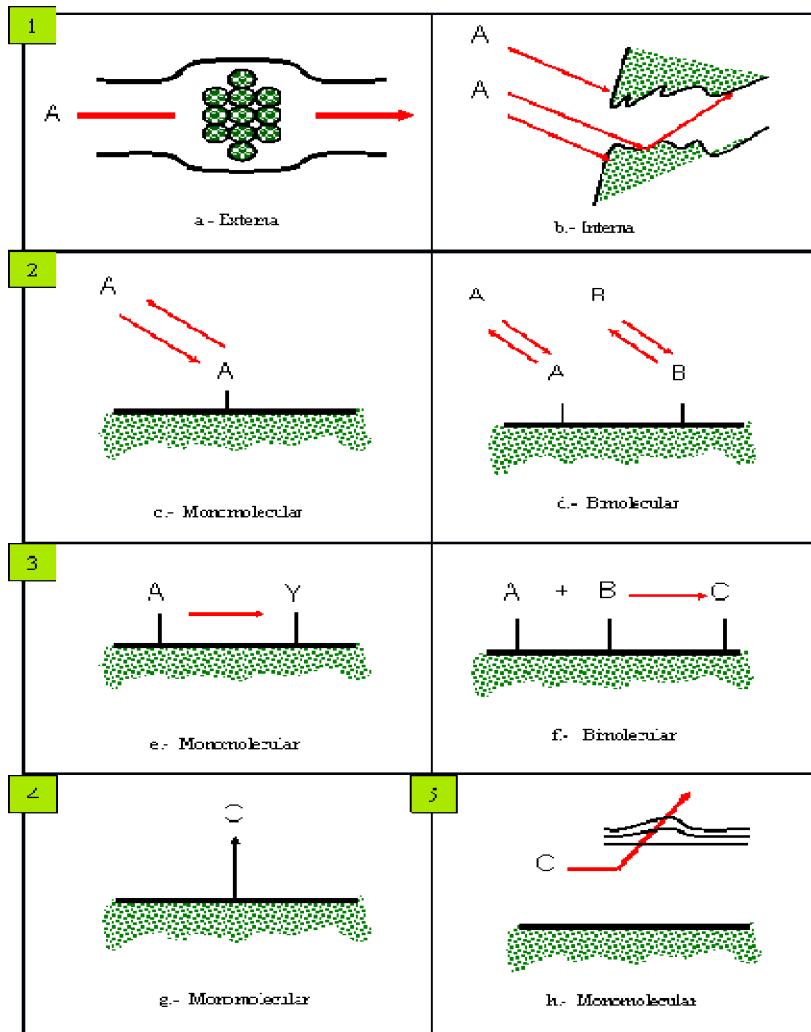


Figura 1. Etapas de una proceso de reacción en superficie (Levenspiel, 1975).

Aunque se las considere rápidas, las etapas de adsorción y desorción de los reactantes son esenciales para el proceso catalítico. Por lo tanto es importante hacer referencia a los dos tipos de adsorción conocidos y a su relevancia en la catálisis:

Adsorción física. Esta adsorción ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe re-arreglo electrónico en el sistema y sólo entran en juego fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares. Este tipo de interacción ocurre sin modificación alguna de la molécula y se conoce como fisorción. Su única posible influencia sobre la catálisis es el de un efecto de masa al aumentar la concentración superficial de reactantes.

Adsorción química. Es el proceso en el cual la molécula se fija a la superficie a través de la formación de una unión química. 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 los átomos que conforman las moléculas. Algunas de las características de la quimisorción son:

- Es un fenómeno activado.
- Hay especificidad. Sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas o líquido) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
- Como consecuencia de la interacción química en la superficie (rompimiento y formación de enlace) hay un intercambio de energía. Generalmente son reacciones exotérmicas.

1.1.1. Catálisis heterogénea.

Este trabajo se enmarca en el área de la catálisis heterogénea, la cual ha alcanzado un lugar muy importante en la industria de procesos. Se caracteriza por el hecho de que el catalizador es insoluble en los sistemas químicos donde provoca la transformación, y muy a menudo es una fase sólida. La reacción se lleva a cabo sobre la superficie de

contacto y el fluido en una reserva de moléculas por transformar o que ya han sido transformadas.

1.1.2. Mecanismo de las reacciones catalíticas.

En general las reacciones químicas se llevan a cabo en etapas sucesivas que se denominan etapas elementales, las cuales siguen el principio del menor cambio posible. Estas etapas en las cuales participan moléculas de reactivos, productos y reactantes intermedios adsorbidos sobre centros activos, constituyen lo que se denomina mecanismo de la reacción. En general, existirá una etapa más lenta que las otras, y será la que controle la velocidad global de la transformación y determinará la forma de la expresión de velocidad de reacción y el orden respecto a los reactantes. El efecto del catalizador sobre una reacción determinada, es la de abrir la posibilidad de un camino diferente al original, constituido por etapas elementales de menor energía de activación, y por lo tanto más rápido (Figura 2).

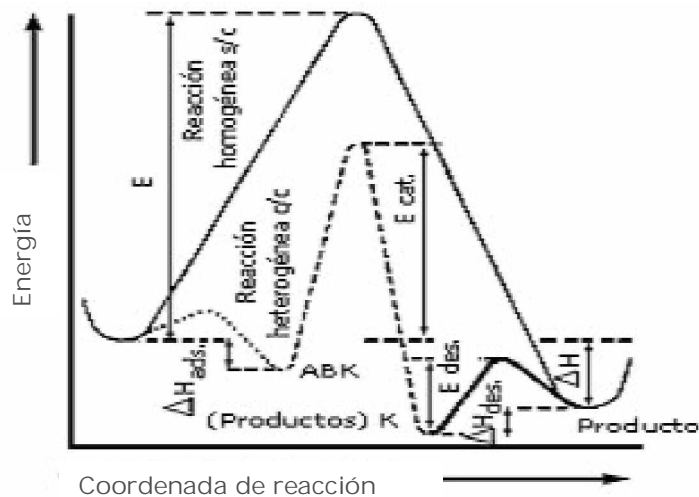


Figura 2. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo (Levenspiel, 1987)

Los catalizadores al permitir vías alternas de reacción, son además capaces de hacerlo en forma selectiva, favoreciendo la producción de ciertos productos en detrimento de otros, fenómeno que se denomina *selectividad*. Esta característica llega a veces a ser más importante que el aumento de actividad. En la práctica el aumento de velocidad

causado por el catalizador es aprovechado para obtener velocidades de reacción adecuadas, pero a temperaturas más bajas que las necesarias para la reacción no catalizada.

Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química, suministrando centros activos que intervienen en la reacción, pero que son regenerados al final de una secuencia de etapas elementales, lo que se conoce como secuencia cerrada. Una característica de los catalizadores es que aceleran o retardan (catalizadores negativos) las reacciones pero no afectan al estado de equilibrio; lo que indica que catalizan tanto la reacción directa como la inversa. Los catalizadores funcionan formando complejos químicos superficiales con los reactantes inestables, conocidos como centros activos. Este complejo reacciona para producir nuevos compuestos con disociación del complejo y regeneración del catalizador que estará disponible para la transformación de moléculas adicionales de los reactivos.

Los catalizadores tienen elementos propios que les hacen adecuados para una determinada reacción. Estos elementos varían según la composición del sólido que, en general, es muy compleja, pero pueden agruparse en tres bloques básicos.

La fase activa: es la que suministra los centros activos. Puede estar constituida por una fase única o una combinación de ellas, puede ser monofuncional o polifuncional. Uno de los problemas que presentan las fases activas es que, son sensibles al medio reaccionante y a las condiciones de operación (como los metales nobles Pt, Pd, Rd) conduciendo a los fenómenos de desactivación cuyas causas pueden ser múltiples. Esto introduce la necesidad de agregar otros elementos para lograr mitigar el fenómeno citado, con funciones como la de dispersar la fase activa, la de estabilizarla y la de proporcione buenas propiedades mecánicas, etc.

El soporte: es la matriz sobre la cual se coloca la fase activa. La mayoría de los soportes son sólidos porosos, lo que indica que su área superficial es generalmente elevada. Esto hace que la fase activa pueda dispersarse sobre una superficie mayor, lo que redunde en mayor área de reacción. Esta característica es muy importante cuando la reacción química es lenta. Los soportes también se usan con la finalidad de

aumentar la resistencia mecánica y térmica del catalizador. En algunos casos se pueden aprovechar las características propias del soporte y emplearlo también como un componente que interacciona con la fase activa, de modo que en el material final se logre una mejora en las propiedades catalíticas de la fase activa.

El promotor que es aquel elemento que, incorporado en pequeñas proporciones a la fase activa o al soporte, permite mejorar las características del catalizador. Los promotores que dan mayor estabilidad a la fase activa se llaman textuales y los que aumentan la actividad de la misma, electrónicos.

Estos elementos que conforman un catalizador proveen al mismo de ciertas características que son las que lo hacen apropiado para acelerar el proceso de la o las reacciones de interés.

Para evaluar un catalizador se presta especial atención a las siguientes características:

La actividad que es una medida de su capacidad para acelerar en mayor o menor medida, una determinada reacción. La actividad se expresa en moles transformados por segundo por gramo de catalizador o por unidad de superficie específica.

La selectividad que mide la capacidad del catalizador para favorecer la producción de determinados productos. Es siempre importante y a veces resulta ser la determinante. La selectividad se expresa como la cantidad transformada de reactante hacia un producto determinado dividido por el total transformado.

La estabilidad del catalizador es una medida de su tiempo de vida y de la producción, en cantidad de productos, que se puede generar en dicho tiempo. La naturaleza fisicoquímica del catalizador es responsable de la estabilidad del mismo. La temperatura, la naturaleza de los reactantes y productos formados, son factores que pueden afectar al catalizador y hacer que su estabilidad, y también su selectividad, cambien con el tiempo.

Usualmente para determinar la estructura y composición de sólidos porosos, específicamente catalizadores, se emplean técnicas de caracterización, mediante las

cuales se puede conocer la composición atómica, grado de cristalinidad, área superficial etc.

1.2. Técnicas de Caracterización de Catalizadores

A continuación se hace una breve descripción de las técnicas de caracterización más comúnmente empleadas para la identificación y/o determinación de propiedades estructurales de catalizadores.

1.2.1. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica de análisis ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de catalizadores y la identificación de las fases soportadas presentes. La técnica XPS posee una alta sensibilidad a escala superficial lo cual le permite la determinación y cuantificación de casi todos los elementos de la tabla periódica a excepción del hidrógeno y el helio. Además posee la habilidad de diferenciar el estado químico y electrónico de los elementos analizados, extendiéndose la posibilidad de análisis a los más diversos materiales y compuestos, (Ruiz, 2004). Cada elemento tiene un espectro de "impresión digital" y cuando varios elementos están presentes en la misma superficie, éstos pueden identificarse claramente y sus estados son determinados por la energía de los fotoelectrones emitidos. La información es importante ya que los cambios en los niveles de energía en los centros activos pueden medirse y relacionarse con el ambiente químico. La instrumentación para XPS puede ser considerada, en términos muy simples, como una fuente primaria de Rayos X, una muestra, un analizador de energía y un detector de electrones contenidos dentro de una cámara de ultra alto vacío, controlado todo por una computadora especializada.

1.2.2. Superficie específica por BET (Brunauer-Emmet-Teller)

La técnica de fisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores (Pavan, 2005). El método de Brunauer, Emmet y Teller (BET), esta basado en la adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido. Tiene la característica de producir multicapas adsorbidas que terminan llenando los micros y mesoporos del sólido. La principal

suposición que se realiza para desarrollar el modelo BET es que el calor de adsorción para capas distintas a la primera, es igual al calor de licuefacción del gas adsorbido.

La fisisorción se produce por la acción de fuerzas tipo Van Der Waals que pueden ser de tipo London, de tipo dipolo-dipolo, etc. Aquí no existen enlaces permanentes de la molécula con la superficie y ésta última no se modifica, es decir, no se forman ni rompen enlaces. El nitrógeno es uno de los gases más utilizados, pero para bajas superficies específicas suele sustituirse por kriptón. Al ponerse en contacto un gas con la superficie del sólido se establece un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción, la cual puede interpretarse mediante el modelo BET. La forma de la isoterma varía dependiendo del sólido y se han caracterizado varios tipos. Una vez agotada la capacidad de adsorción a veces se procede a determinar la de desorción que se conoce como Isoterma de Kelvin, pudiendo presentarse entonces un loop de histéresis que da información sobre el tipo de estructura y sobre la distribución de tamaños de poros. El modelo BET, simula el volumen de gas adsorbido a una determinada presión, y convenientemente utilizada permite calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución; además de los calores de adsorción entre las más importantes.

1.2.3. Difracción de Rayos X.

Desde su descubrimiento en 1912 por M. von Laue, la difracción de rayos X ha suministrado una cantidad importante de información a la ciencia y a la industria.

La difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Los métodos de rayos X de polvo cristalino se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un difractograma único. Así, si se encuentra una coincidencia entre el difractograma de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química (Skoog, 1984). El registro experimental obtenido en cada análisis, llamado patrón de difracción, contiene señales particulares de cada material que

forman parte de un agregado, pudiéndose establecer cuantitativamente, la relación porcentual en que se encuentran los diversos materiales que forman parte de esos agregados. A través de los años se han desarrollado formulaciones adicionales que permiten, a partir de datos difractométricos de diversos materiales, la determinación de aspectos microestructurales tales como: tamaño de dominios cristalinos, esfuerzos residuales, tensiones de la red cristalina, etc.

1.2.4. Absorción atómica (AA).

La espectroscopía de absorción atómica se basa en la medida de la absorción, emisión o fluorescencia de la radiación electromagnética por parte de átomos o iones elementales (como K^+ , Mg^+ , Al^+) en un medio gaseoso (Skoog, 1984). La espectroscopía de absorción atómica de llama, es una técnica útil para la determinación de la relación atómica entre determinados elementos.

De acuerdo con la teoría cuántica, los átomos sólo pueden existir en niveles discretos de energía potencial y ello depende de su configuración electrónica. Las transiciones de electrones externos (valencia) entre determinados niveles de energía, producen la emisión o absorción de radiación con valores discretos de energía, siendo la frecuencia de la radiación proporcional al cambio de energía potencial involucrada.

En teoría, las medidas de emisividad deben cumplir con la Ley de Beer que establece que la emisividad es directamente proporcional a la concentración. Mediante el uso de patrones apropiados, hace posible la determinación cuantitativa de la composición.

1.2.5. Resonancia Magnética Nuclear del Estado Sólido (RMN-MAS).

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una de las técnicas analíticas más utilizadas para la caracterización de materiales sólidos. Con el empleo de esta técnica se logra información estructural detallada sobre el entorno local y el comportamiento dinámico de los núcleos bajo estudio. Materiales porosos tales como algunos tipos de tamices moleculares (zeolitas, metalozeolitas, aluminofosfatos (AIPOs), silicoaluminofosfatos (SAPOS) y metaloaluminofosfatos (MeAPSOs), han sido extensamente estudiados por RMN del estado sólido (Méndez, B. 2000).

La resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si y ^{27}Al se ha impuesto como uno de los métodos de estudio de los tamices moleculares, como consecuencia de los interesantes resultados que logra aportar. La aplicación de RMN de ^{29}Si y ^{27}Al al estudio de los cambios estructurales acaecidos en los sólidos antes mencionados, debido a los diferentes procesos de modificación, es sumamente importante puesto que ha permitido aclarar una serie de hechos experimentales que hasta hace muy poco tiempo eran motivo de controversia.

1.3. Desactivación de catalizadores.

La actividad catalítica disminuye con el tiempo de uso del catalizador, lo cual hace necesaria su regeneración o sustitución periódica. Si la desactivación se debe a una deposición o a un bloqueo de la superficie (ensuciamiento), la separación del sólido depositado se hace por regeneración. Si la superficie del catalizador se modifica lentamente por quimisorción sobre los centros activos de sustancias que no se separan fácilmente (envenenamiento), la restauración de la actividad del catalizador se denomina reactivación. Si la adsorción es reversible puede ser suficiente una variación de las condiciones de operación para la reactivación del catalizador, pero si la adsorción no es reversible, el envenenamiento es permanente y se requiere de un tratamiento químico de la superficie o la sustitución total del catalizador gastado.

CAPÍTULO II

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ALCANOS

En este capítulo se expondrán los aspectos más importantes relacionados con la Deshidrogenación de alcanos livianos, haciendo especial énfasis en la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano.

2.1. Deshidrogenación

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 con frecuencia en las refinerías y en la industria petroquímica. Algunos de los procesos donde la deshidrogenación juega un papel importante son: la pirólisis, el craqueo, gasificación por combustión parcial, coquificación y otros.

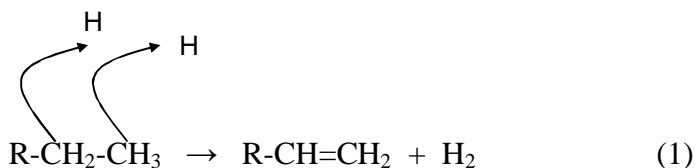
La producción de olefinas de gran demanda, como las de C₃ y C₄, se producen a partir de sus correspondientes parafinas. Son de gran interés para la industria petroquímica, ya que permite aprovechar materias primas de bajo costo para la obtención de productos con mayor valor agregado. Esto puede realizarse por medio de dos tipos de procesos de deshidrogenación.

2.1.1. Deshidrogenación Directa

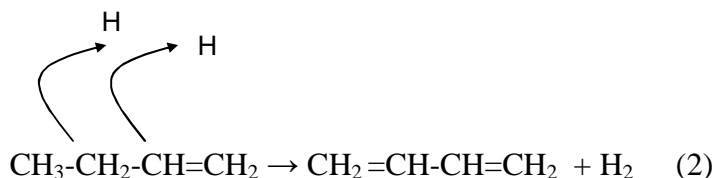
Son procesos donde la producción de hidrocarburos no saturados va acompañada de la producción de hidrógeno como subproducto. Las reacciones de deshidrogenación directa más comunes son las de parafinas a olefinas, de olefinas a diolefinas, de cicloparafinas a compuestos aromáticos y las de alcoholes a aldehídos o cetonas.

Estas reacciones son endotérmicas y están sujetas a restricciones termodinámicas de equilibrio. Para el n-butano se tendrían las reacciones.

a. De parafina a olefina:



b. De olefina a diolefina:



Eventualmente el butadieno también podría obtenerse directamente de n-butano, con la sustracción sucesiva o simultánea de 2 moléculas de hidrógenos.

Para los hidrocarburos de cadenas cortas (C₃-C₆) la temperatura de reacción necesaria para obtener conversiones por paso aceptables para la economía del proceso, es en general elevada: más elevada a medida que disminuye el número de átomos de carbono. En general debe ser superior a los 600 ° C, ya que a bajas temperaturas las reacciones están desplazadas hacia los reactantes. Al ser endotérmicas, estas reacciones tienen la desventaja adicional de que requieren el suministro de energía a altas temperaturas, lo cual es caro. Adicionalmente los reactantes craquean a las temperaturas de trabajo generando productos no deseados, alterando así en forma desfavorable la selectividad de la reacción. (Mc Ketta, 1977)

Aparte de las desventajas del consumo energético, de la limitación termodinámica de equilibrio en la conversión y de los productos de craqueo, a la deshidrogenación directa se le suman otras, como ser que los productos de la reacción puedan actuar como inhibidores, o que el catalizador se desactiva con rapidez debido a la deposición de coque, necesiéndose entonces regeneraciones frecuentes que elevan aún más, los costos de producción.

Existen en la actualidad algunos procesos industriales para la obtención de olefinas ligeras a partir de las correspondientes parafinas por deshidrogenación directa. Aunque su principal aplicación se centra en la síntesis de isobuteno, también se obtiene por esta vía butadieno (Cavani y Trifiró, 1995). Entre los procesos más importantes para la obtención de butadieno a partir de butenos, se pueden mencionar:

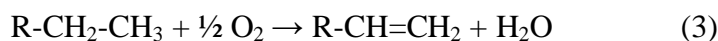
1. El proceso *Houdry* llevado a cabo a presión reducida y utilizando como catalizador cromo sobre alúmina (que es el más empleado). En este proceso el catalizador es mezclado con sólidos inertes que sirven como reservorios de energía: la almacenan durante el proceso de regeneración para luego liberarla durante la etapa de reacción, ayudando para aliviar el consumo energético requerido por la reacción.
2. La deshidrogenación catalítica continúa en presencia de vapor en el entorno de los 620 °C, empleando un catalizador a base de óxido de hierro.

Muchos de los problemas que se presentan en las reacciones de deshidrogenación directa pudieran superarse generando in situ el calor necesario para la reacción, mediante la oxidación in-situ del hidrógeno generado como producto de la reacción.

2.1.2. Deshidrogenación Oxidativa

En este tipo de procesos se utiliza algún oxidante, como pudiera ser el oxígeno, para convertir los hidrocarburos en olefinas con formación simultánea de agua. En este caso la reacción está totalmente desplazada hacia los productos, lo cual permite llevarlas a cabo a temperaturas más bajas. Además siendo exotérmicas hacen posible un ahorro significativo de energía. Sin embargo al ser las olefinas productos intermedios inestables bajo las condiciones de operación, aparece un problema serio de selectividad que hasta ahora ha impedido la implantación del proceso a nivel industrial. Adicionalmente aparece un problema serio de seguridad debido a que las mezclas de hidrocarburos con oxígeno son explosivas.

La reacción tipo podría escribirse de la forma:



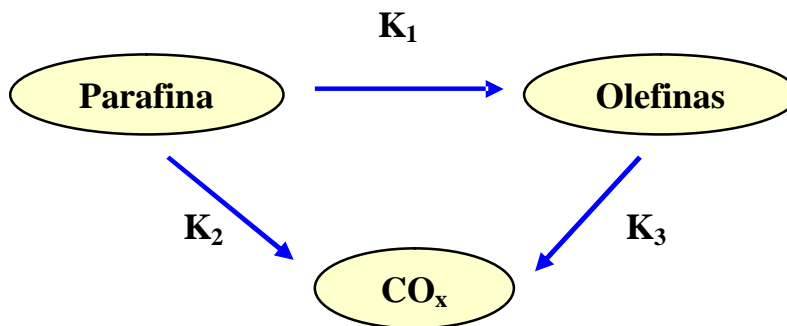


Figura 3. Esquema de reacciones paralelas y consecutivas

En cambio el proceso completo, que es complejo, pudiera resumirse en el esquema operativo de reacciones simplificado que se muestra en la Figura 3, constituido por reacciones en paralelo y consecutivas. Un catalizador determinado será tanto más selectivo cuanto más favorezca la reacción K_1 y más retarde las reacciones K_2 y K_3 .

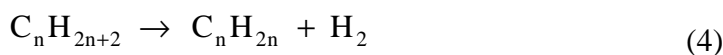
Los procesos de DHOX permiten solucionar las limitaciones termodinámicas presentes en los procesos de deshidrogenación catalítica directa, ya que las reacciones de DHOX eliminan al hidrógeno como agua. Por lo tanto no están limitadas por el equilibrio termodinámico y pueden llevarse a cabo en condiciones de temperaturas más bajas, incrementando así la vida útil del catalizador. Por otro lado, la desactivación del catalizador por coquificación no es un problema debido a que la formación de coque y sus precursores está termodinámicamente impedida bajo las condiciones de operación. Sin embargo, presentan el inconveniente de que la selectividad hacia las olefinas es limitada debido a que los óxidos de carbono (CO_x) y el agua, que son productos de combustión total, son termodinámicamente más estables. Esto determina que la selectividad disminuye a medida que aumenta la conversión de la parafina, trayendo como consecuencia limitaciones en su implementación industrial (Dejoz, 1995).

Los agentes oxidantes más indicados para este tipo de reacciones son: a) el oxígeno molecular, que genera problemas de selectividad y de control de la temperaturas dentro del reactor, b) los óxidos nitrosos que son más costosos, menos reactivos, pero más selectivos que el oxígeno y c) los halógenos, el azufre elemental o cualquiera de

sus compuestos, que generan costos de operación altísimos, especialmente en el área de los procesos de separación y de corrosión de quipos. De todos estos el que resulta más atractivo y más viable a nivel industrial es el oxígeno, por el bajo costo y porque genera menor impacto ambiental.

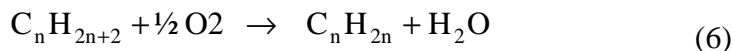
Se ha estudiado el papel que desempeñarían las diferentes especies de oxígeno en estas reacciones, llegándose a proponer que el oxígeno puede actuar durante la reacción según algunos de los siguientes mecanismos (Mamedov y Coberan, 1995):

a) Transformando en agua al hidrógeno generado por la reacción de deshidrogenación directa, desplazando así el equilibrio de ésta hacia la formación de los productos deshidrogenados. El proceso se desarrollaría con dos reacciones consecutivas que tendrían lugar sobre sitios activos diferentes del catalizador:



Sin embargo este mecanismo parece poco probable ya que en las condiciones de reacción no se ha detectado la presencia de hidrógeno libre.

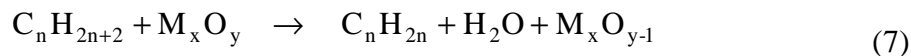
b) Reaccionando directamente con el hidrocarburo sobre la superficie del catalizador de acuerdo con la siguiente reacción:



Los productos intermedios de deshidrogenación son inestables y por este mecanismo y en presencia de oxígeno seguirían oxidándose hasta transformarse en los productos finales de combustión.

c) El oxígeno necesario para la reacción es suministrado por el catalizador, el cual se reduce, para luego recuperarlo por incorporación a partir del oxígeno molecular presente. Este mecanismo, se conoce como mecanismo de *Mars-Van Krevelen*, y contempla la participación del oxígeno estructural móvil del catalizador. En primer lugar el óxido metálico entraría en contacto con el hidrocarburo dando como resultado la deshidrogenación oxidativa del hidrocarburo y un óxido metálico

parcialmente reducido, para luego en presencia de oxígeno volver a su estado de oxidación original. Este mecanismo se podría traducir en las siguientes reacciones:



Este sistema de reacciones opera como un ciclo que queda representado en el siguiente esquema:

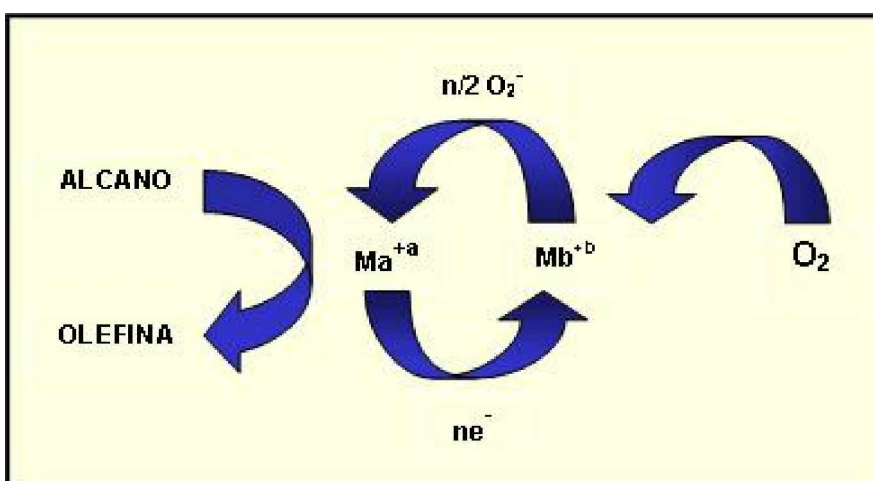


Figura 4. Esquema del mecanismo de Mars Van Krevelen.

Este mecanismo goza actualmente de un gran nivel de aceptación y explica las selectividades experimentales observadas ya que implica que una vez oxidada, la molécula del hidrocarburo debe desorberse para que el sitio activo pueda reoxidarse. Este proceso genera sin embargo la necesidad de preparar catalizadores estables, tanto física como químicamente, que sean capaces de soportar los continuos ciclos redox que involucra.

Es usual subdividir la DHOX en aeróbica o anaeróbica dependiendo si los ciclos del esquema de la figura 4 se desarrollan simultáneamente en el mismo reactor o en tiempos o reactores diferentes. Cuando se separan los ciclos, durante el ciclo de oxidación del hidrocarburo no existe la presencia de oxígeno molecular, y de allí la denominación de proceso anaeróbico. Hay que destacar que los mejores desempeños

catalíticos se han obtenido en ambientes casi completamente anaeróbicos (Volpe, Toneto y De Lasa, 2004), ya que al parecer, la presencia de oxígeno molecular en fase gaseosa genera reacciones homogéneas indeseables y aumenta la actividad de los sitios activos responsables de la oxidación total. Igualmente, operando en forma anaeróbica se evita la formación de mezclas explosivas entre el hidrocarburo y el oxígeno; y además aumenta considerablemente la selectividad hacia las olefinas (López Nieto y col., 1997). Este último aspecto es de importancia, ya que el objetivo de esta investigación es la obtención de butadieno a partir de la DOHX de n-butano en medio anaeróbico.

Por otra parte, varios autores proponen que el oxígeno débilmente adsorbido en la superficie del catalizador es el responsable de la combustión (Dejuz y col., 1997; Lemonidou, 1998). En este sentido, se ha observado que la etapa de reducción del catalizador es mucho más lenta que la etapa inversa de oxidación, sugiriendo entonces que es la etapa clave de la deshidrogenación oxidativa de alcanos (López Nieto y col., 1997)

2.2. Aspectos Termodinámicos de la Deshidrogenación de Alcanos

Un aporte importante para el desarrollo de los procesos de deshidrogenación fue el estudio del equilibrio termodinámico de la reacción. En las curvas correspondientes a los datos de equilibrio de deshidrogenación de parafinas C₂-C₆, se pudieron apreciar que de todos los hidrocarburos, el que mayor temperatura necesita es el etano. A partir del C₄ las conversiones de equilibrio son mayores debido a la diversidad de los productos generados por estos hidrocarburos, pero el rendimiento sigue siendo bajo a bajas temperaturas. Los aportes de estos estudios son valiosos ya que dieron información en cuanto a la energía necesaria para llevar a cabo las mismas y sobre las limitaciones de equilibrio.

En ausencia de oxígeno, la deshidrogenación es un proceso reversible y altamente endotérmico, donde la máxima conversión por paso, está termodinámicamente muy limitada a bajas temperaturas, necesitándose, para obtener una conversión conveniente, temperaturas de reacción relativamente elevadas, en el orden de los

600°C para parafinas C₂-C₆. A estas temperaturas, las reacciones secundarias indeseables de craqueo térmico y de formación de coque son difíciles de controlar. El coque formado se deposita sobre el catalizador, por lo que en la práctica se hace necesaria la regeneración continua del mismo en un proceso cíclico. Además el consumo de energía es muy elevado debido a la naturaleza fuertemente endotérmica de la reacción de deshidrogenación, con la dificultad adicional de tener que suministrarla a elevadas temperaturas.

La tabla 1 muestra los valores de las entalpías de reacción a 800° K (527 ° C) para algunas reacciones de deshidrogenación de hidrocarburos livianos. Aunque los calores de reacción varían con la temperatura de operación, estos datos dan una idea del requerimiento energético de estas reacciones. En el último renglón de la tabla se añadió la entalpía de reacción para la reacción de obtención de Butadieno pero por DHOX del 1-buteno. La adición de oxígeno además de desplazar la reacción hacia los productos, transforma una reacción endotérmica en una exotérmica.

Tabla 1. Entalpías de reacción a 800 K (527 ° C) (McKetta, John 1978).

Reacción	$\Delta H_{800\text{ K}}$ (cal/mol)
etano \rightarrow etileno + H ₂	34300
propano \rightarrow propileno + H ₂	30900
butano \rightarrow 1-buteno + H ₂	31300
butano \rightarrow t-2-buteno + H ₂	28500
1-buteno \rightarrow 1,3-butadieno + H ₂	28400
2-buteno \rightarrow 1,3-butadieno + H ₂	31100
1-buteno + ½ O ₂ \rightarrow 1,3-butadieno + H ₂ O	-30500

En la actualidad existen procesos industriales para la obtención de olefinas ligeras a partir de las correspondientes parafinas por deshidrogenación catalítica, aunque su principal aplicación se centra en la síntesis de isobuteno y butadieno (Cavani y Trifiró, 1995). También hay en funcionamiento algunas plantas para la obtención de propileno, mientras que en el caso del etano, resulta en la práctica imposible operar a las temperaturas necesarias y conseguir un rendimiento razonable de etileno que convierta al proceso en atractivo desde un punto de vista económico.

2.3. Catalizadores empleados en la DHOX de alcanos ligeros.

En el caso de la DHOX de alcanos de bajo peso molecular (etano, propano y butano) se han estudiado un buen número de sistemas catalíticos basados fundamentalmente en óxidos mixtos de unos relativamente pocos elementos metálicos: Mo, Co, Ni, Bi, Mg y V. Sin embargo, hasta el momento, no existe un proceso industrial. Para el caso de la DHOX de propano y de butano, componentes presentes en cantidades apreciables en el gas natural, los sistemas catalíticos que en los últimos tiempos han recibido una mayor atención son los que incluyen vanadio o molibdeno como especie activa. En la tabla 2 se listan algunos de los que han sido propuesto como más apropiados para la DHOX de n-butano.

Tabla 2. Catalizadores propuestos para la DHOX de n-butano (Hernández, Vásquez; 2006)

Catalizador	T(°C)	Conversión de butano (%)	Selectividad a butenos (%)	Selectividad a butadieno (%)
CoO-MoO ₃	550	30	48	25
MgO-MoO ₃	630	50	10	44
V-Mg-O	540	56	13	37
ZnO	450	13	65	0.7
ZnFe ₂ O ₄	450	11	67	0.9
ZnFe ₂ O ₄ -ZnO	450	12	16	22
Bi ₂ O ₃ /MoO ₃	560	10	42	11
B-Bi ₂ Mo ₂ O ₉ /Al ₂ O ₃	450	32	14	23
V ₂ O ₅ /SiO ₂	540	23	39	7
Ni-V-Sb/Al ₂ O ₃	630	39	31	42
Sn-V-Sb/Al ₂ O ₃	630	38	31	36
Bi-V-Sb/Al ₂ O ₃	630	36	32	33

Tablas similares podrían prepararse para la DHOX de propano. La variedad de óxidos, y sus mezclas, que han sido empleados es grande e intentar clasificarlos resulta una tarea difícil. Sin embargo a nuestro criterio podría intentarse dividirlos entre los basados en molibdeno, en molibdeno-níquel y en vanadio. Éstos últimos son

los más estudiados para la DHOX de alcanos ligeros, y han sido el objeto de un sostenido esfuerzo de investigación en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química, UCV. Algunos de los catalizadores desarrollados son el objeto central de este trabajo. Esto se debe a que los compuestos de vanadio son más eficaces en la activación del alcano (abstracción de un hidrógeno) para la formación de las olefinas (Mamedov y col., 1995; Blasco y col., 1997). En el desarrollo de catalizadores para la aplicación que interesa en este trabajo hay tres aspectos claves que deben tenerse en cuenta: i) La naturaleza de los centros activos; ii) Las propiedades redox de los centros activos y iii) Las propiedades ácido-base de los catalizadores (Blasco, 1997).

Respecto al primer punto, en las aplicaciones de la DHOX de alcanos ligeros que interesan para este trabajo, son importantes aquellos centros activos que tienen una elevada actividad en la abstracción de átomos de hidrógeno, y una baja actividad, y en lo posible nula, para las reacciones de inserción de oxígeno. Así, para el caso del vanadio, las especies aisladas con coordinación tetraédrica aparecen como las más selectivas, mientras que las especies con vanadio en coordinación superior (dímeros o polímeros) presentan una selectividad hacia la DHOX inferior, favoreciendo reacciones de oxidación total e incluso aquellas con inserción de oxígeno. En lo que respecta al segundo punto, las evidencias experimentales apuntan a que las reacciones tienen lugar por un mecanismo redox o mecanismo Mars-van Krevelen, dado que se ha observado que existe una relación entre actividad catalítica y reducibilidad del catalizador (López Nieto y col., 1997). El tercer punto en cambio aparece como un factor importante para la selectividad en función del hidrocarburo a ser transformado. Así la DHOX de butano se ve favorecida sobre catalizadores básicos (Corma y col., 1994). Estos resultados se han explicado en función de la menor o mayor interacción de los productos intermedios de reacción con el catalizador lo que podría favorecer la formación de olefinas o de productos de combustión, respectivamente. (Blasco y col., 1995; Concepción y col., 1996).

A continuación se hará una breve descripción informativa sobre los dos primeros grupos y en forma más extensa sobre el último.

2.3.1. Catalizadores a base de molibdeno

2.3.1.1. DHOX de Propano

El sistema de óxidos mixtos Mo-Mg-O presenta, dependiendo de la composición, diferentes fases cristalinas, entre las que se encuentran las fases puras (óxidos metálicos) y fases mixtas (molibdatos magnésicos) (Aritani, H y col. 1996).

La actividad de los molibdatos de magnesio (MgMoO_4) en la DHOX de propano, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno molecular cambia, y a veces drásticamente, con la composición del catalizador. Así se encontró que el catalizador con una relación $\text{Mg}_{0.95}\text{MoO}_x$ y con un leve exceso de molibdeno muestra la actividad más alta en la DHOX (61% de selectividad a 22% de conversión y 515°C). La actividad catalítica también muestra una fuerte dependencia con las propiedades ácidas del catalizador y se determinó que el oxígeno de la red cristalina actúa como oxígeno activo de la reacción (Yoon y col., 1995)

Al estudiar la actividad de catalizadores de óxido de Molibdeno soportado sobre molibdato de magnesio y de MgMo_xO_y , se encontró que cuando son tratados con ácido acético para eliminar el exceso de magnesio, la velocidad del proceso de DHOX aumenta considerablemente. Por otro lado el tratamiento con hidróxido de amonio de un catalizador activo rico en molibdeno como el $\text{MgMo}_{1.05}\text{O}_y$, hace que la actividad descienda debido a la disolución del MoO_x superficial. Se encontraron evidencias de que las especies activas son agregados de MoO_x formados en la superficie (Lee y col., 1997).

En esta línea de modificar catalizadores de Mo-Mg, Ueda y col. (1998) estudiaron el comportamiento de catalizadores ricos en magnesio ($\text{MgMo}_{0.99}\text{O}_x$) tratados con ácidos orgánicos o inorgánicos para eliminar el exceso de magnesio en la superficie, encontrando que dicho tratamiento conduce a un drástico aumento de la actividad. El mismo comportamiento se observó al añadirle trióxido de molibdeno. También encontraron que el añadido de Mo en condiciones acídicas conduce al incremento de la actividad, mientras que si se hace en un medio básico el incremento es pobre, lo cual sugiere que las especies activas son agregados de MoO_3 /Molibdato de magnesio.

Cadús y col. (1996) estudiaron catalizadores de Mg-Mo-O en diferentes proporciones. Todos los catalizadores revelaron ser pocos activos, pero muy selectivos. Encontraron que, para que el catalizador empiece a ser activo, era necesaria la presencia de un leve exceso de trióxido Mo, que sería la fuente de formación de los iones de Mo^{5+} activos en esta reacción.

Posteriormente, Abello y col. (1996) estudiaron el comportamiento de molibdeno soportado sobre una mezcla de óxidos de magnesio y alúmina. Los catalizadores fueron muy activos y estables, aunque la selectividad a propileno se vio reducida en favor de la formación de dióxido de carbono. Estos autores han encontrado evidencias de que los centros activos incluyen iones de Mo^{5+} .

Meunier y col. (1997) estudiaron el comportamiento de catalizadores que contienen Mo soportado sobre diferentes óxidos en el DHOX de propano. De todos los estudiados, el más selectivo en condiciones de isoconversión fue el soportado sobre titanio. En este caso el recubrimiento necesario para una buena selectividad hacia propeno, fue superior al de la monocapa. Este catalizador además de producir propeno, conduce a la formación de pequeñas cantidades de compuestos oxigenados, mayormente acroleína. La adición de vanadio como promotor hace más activo al catalizador, sin que por eso se pierda selectividad.

2.3.1.2.DHOX de n-butano

Dada su actividad para la DHOX de etano y de propano, el molibdeno también se ha empleado como elemento clave de catalizadores para la DHOX de butano. En las primeras investigaciones llevadas a cabo sobre catalizadores $\text{MoO}_3\text{-CoO}$ se propuso que la reacción de n-butano con oxígeno transcurriría a través de una oxidación directa del n-butano por un mecanismo de oxidación-reducción superficial (Boutry y col., 1967; 1968). Un estudio posterior realizado sobre este mismo sistema reveló que los rendimientos de butenos y butadienos mejoraban considerablemente al introducir vapor de agua en la alimentación.

Vrieland y col. (1996a) estudiaron la DHOX de n-butano sobre catalizadores a base de óxido de molibdeno soportado sobre óxido de magnesio bajo condiciones anaeróbicas, encontrando selectividades del orden del 80% a butadieno para niveles de conversión del 40-50% cuando el catalizador es expuesto a 5-10 pulsos de n-butano, seguidos de una regeneración por aire. El catalizador óptimo fue uno con 15-25% de MoO_3 dispersado sobre magnesia. La adición de pequeñas cantidades de compuestos alcalinos minimiza la producción de CO_2 , y las especies presentes en el catalizador fresco de mayor actividad fueron polimolibdatos octaédricos y microcristales de molibdatos de magnesio.

Posteriormente, Vrieland y col. (1996b) estudiaron el mismo sistema pero empleando como soportes óxidos mixtos de Mg/Al con estructura de espinela. Al igual que en el trabajo anterior, el óptimo de rendimiento se obtiene para un catalizador con un 15-25% de trióxido de molibdeno, con la adición de pequeñas cantidades de óxidos alcalinos para minimizar la producción de óxido de carbono. En este caso el óxido de vanadio se mostró como un buen promotor. Nuevamente en la superficie del soporte se encuentran partículas de molibdatos de magnesio, pero fueron más grandes y más estables que las formadas sobre óxido de magnesio. Al mismo tiempo se determinó que son menos activas inicialmente, pero más estables que las soportadas en óxido de magnesio.

Sham y col. (1998) estudiaron el efecto del precursor de molibdeno utilizado en la preparación de catalizadores de MoO_3 /alúmina para la DHOX del n-butano. Las mayores conversiones se obtuvieron con los catalizadores preparados a partir de cloropropóxido de molibdeno, y cuando la cantidad de MoO_3 fue igual o superior al 4%. Sin embargo, la selectividad resultó ser independiente del precursor empleado.

Se han empleado también mezclas de óxido de magnesio, níquel, cobalto y molibdeno como catalizadores con el objeto de mejorar las condiciones de reacción. Los resultados llevaron a la conclusión que, en un catalizador selectivo, no sólo es importante la fuerza del enlace O-Metal, sino también la presencia de fases activas de estructura cristalina específica. A partir del estudio realizado con catalizadores

multicomponentes del tipo Bi-Mo-O se ha propuesto que la reacción de oxidación selectiva de n-butano transcurre a través de un mecanismo térmico y catalítico combinado, siendo el primero responsable de la formación de butenos y óxidos de carbono, y el segundo de la formación de butadieno (Romero y col., 1984).

2.3.1.3. Conclusiones

De la revisión se concluye que la fase molibdeno-magnesio es activa en la DHOX de propano y n-butano por lo que pudieran ser candidata para ser empleada en la DHOX de hidrocarburos ligeros. Se observa una cierta carencia de información sobre el comportamiento de esta fase, en especial cuando el soporte empleado no contiene magnesio.

2.3.2. Catalizadores basados en níquel-molibdeno

2.3.2.1. DHOX de propano

Este tipo de fase activa ha sido menos estudiada en relación a la DHOX de hidrocarburo de bajo peso molecular. A diferencia de los sistemas VMgO y MoMgO, en donde el catalizador selectivo es una mezcla de fases cristalinas dispersas en MgO (el cual está en exceso), en el caso del sistema MoNiO, la fase activa es el molibdato de níquel.

Se han estudiado las propiedades catalíticas de las fases α - y β -NiMoO₄, observando que la fase β - (la cual se obtiene al calcinar el catalizador entre 550 y 700°C) es más selectiva para la DHOX de propano que la fase α -. Se observó que sus propiedades catalíticas dependen de la composición, estructura y presencia de promotores (Kaddouri y col, 1998; Cauzzi y col., 1999).

Levin y Yung. (1997) estudiaron el comportamiento de catalizadores basados en molibdatos no estequiométricos de Ni, encontrando que la actividad es muy sensible a la composición y que se incrementa con el aumento del contenido de níquel en el catalizador. Sin embargo, encontraron que la selectividad es independiente del

contenido de Ni siempre que la relación Ni/Mo sea menor que 1, pero decrece linealmente con la cantidad de Ni cuando la relación Ni/Mo es superior a 1.

Stern y Grasselli. (1997a) estudiaron la reacción de DHOX de propano sobre catalizadores de Co-Mo (80% fase activa, 20% de soporte) promovidos con diferentes óxidos de metales de transición. Como fase activa se utilizaron molibdatos simples o combinados con cobalto. La cantidad de propano convertida y el rendimiento a propileno variaron con las fases que conforman el molibdato, el soporte elegido y la superficie específica del catalizador. A 500°C y a una atmósfera de presión, la mayor conversión de propano y el mayor rendimiento de propileno se obtuvo con molibdato de níquel soportado sobre sílica (16% de selectividad a un 27% de conversión). La actividad catalítica, y el rendimiento a productos útiles, resultaron muy influenciados por el contenido de Mo. El óptimo de actividad se encuentra para la composición estequiométrica. La adición de promotores redox como el V, Fe, Ce, y Cr incrementa la actividad del sistema Ni-Co-Molibdatos. El agregado de cromo resultó interesante ya que produce un aumento de selectividad a las conversiones más elevadas. Los autores sugieren que el sistema Ni-Co-Molibdatos es una alternativa a ser considerada para sustituir catalizadores basados en óxidos de vanadio.

Por otra parte, Stern y col. (1997b) han estudiado el comportamiento de catalizadores basados en molibdatos de Ni-Co en la DHOX de propano, proponiendo un estudio del mecanismo de la reacción. El mejor ajuste lo encontraron utilizando un mecanismo tipo Mars van Krevelen o redox.

2.3.2.2. DHOX de butano

Stepanov y col. (1981) estudiaron la actividad catalítica de óxidos metálicos binarios para la reacción de DHOX de n-butano, encontrando que el catalizador preparado a base de Ni-Mo a 400 °C presenta una selectividad a olefinas y diolefinas C₄ alta.

Martín-Aranda y col. (1995) investigaron el efecto de promotores alcalinos (Li, Na, K, Ce) sobre catalizadores a base de Ni en la DHOX de n-butano. Los estudios demostraron que su uso reduce la actividad catalítica, pero inducen una alta

selectividad a butenos y butadienos. La selectividad fue tanto más alta cuanto mayor fue el carácter básico y la cantidad del promotor utilizado. La combinación de la actividad con la selectividad conduce a un mejoramiento del rendimiento hacia hidrocarburos C₄ no saturados. Sin embargo, el exceso de metal alcalino mostró efectos negativos. El carácter básico parece ser fundamental para promover la DHOX de butano sobre catalizadores a base de NiO-MoO₃

Posteriormente, Maldonado-Hodar y col. (1996) han estudiado el efecto del cesio. Estos autores observan que la adición de cesio no cambia la estructura del molibdato de níquel a temperatura ambiente pero, sin embargo, hace más difícil la transición de la fase α - a la fase β - por calentamiento. Los resultados catalíticos mostraron una disminución de la actividad con el contenido de Cs, mientras que la selectividad aumenta independientemente de la fase α o β presente en el molibdato de níquel. Existe la creencia de que el Cs podría estar obstruyendo los poros del catalizador, de modo que, si la actividad se calculara en base a la superficie accesible, se obtendría que la adición de Cs en realidad aumente la actividad.

Se han explorado el comportamiento de este sistema usando como dopantes potasio y calcio. El dopado con calcio condujo a una marcada disminución en la producción de CO₂.

Kaddouri y col. (1998) estudiaron la DHOX de isobutano y propano sobre catalizadores basados en NiMo dopados con potasio, calcio y fósforo, encontrando que el agregado de óxido de potasio incrementa la producción de isobuteno y metacroleína. La oxidación de propano a propeno, sin embargo, es más sensible a la adición de óxido de calcio. La selectividad hacia los correspondientes alquenos, y más específicamente la selectividad a metacroleína, se ve afectada por la fase catalítica activa y también por la relación oxígeno/alcano en los reactantes.

2.3.2.3. Conclusiones

La fase activa Mo-Ni revela una cierta actividad y selectividad hacia la DHOX. El efecto de ciertos promotores modifica el comportamiento catalítico del sistema. Es

notable, sin embargo, la falta de información sobre el comportamiento de los óxidos mixtos de Ni y Mo cuando se soportan sobre otros óxidos como sílica, alúmina, titanía, etc.

2.3.3. Catalizadores basados en vanadio

El vanadio y el molibdeno en forma de óxidos o sales son los elementos más utilizados en la formulación de catalizadores para la oxidación selectiva de hidrocarburos. Sin embargo, en el caso de los alcanos ligeros, el vanadio aparece como el elemento clave, pues ha demostrado tener un mayor rendimiento y a temperaturas más bajas (Centi y col. 1991).

El pentóxido de vanadio soportado sobre alúmina ha demostrado ser un catalizador con una elevada actividad en la deshidrogenación oxidativa de etano (Cavani y Trifiró, 1995). Esto se debe a su papel específico sobre la activación de los enlaces C-H de las parafinas y, en algunos casos, a su especificidad en la inserción del oxígeno en la molécula activada. El V_2O_5 es activo pero relativamente poco selectivo en las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros (Blasco y col., 1997a). La presencia de dobles enlaces V=O favorecen no sólo la activación del alcano sino también el ataque a la olefina, dando lugar a la formación de óxidos de carbono.

Estas propiedades catalíticas se pueden modificar, e incluso optimizar, soportando el óxido de vanadio sobre un óxido metálico (Le Bars y col., 1992; Blasco y López Nieto, 1997b; Wachs y col., 2003; Venckhuysen y Keller, 2003). Aparte de proveerle estabilidad, al soportarlo se le modifican las propiedades catalíticas, disminuyendo y en algunos casos evitando, que los productos de reacción sufran reacciones de oxidación más profundas. Esto podría suceder porque el soporte hace que disminuya la concentración de sitios activos para las reacciones de oxidación profunda, o porque vuelve al catalizador más afín hacia la adsorción de alcanos comparados con los alquenos. Así por ejemplo, la sílica resulta ser un soporte interesante, ya que por su elevada área superficial permite que la fase activa quede altamente dispersa, dando origen, para contenidos de vanadio inferiores al 10% del necesario para la formación

de una monocapa, a la formación de especies VO_4 (en coordinación tetraédrica) ligadas a la superficie del sólido; mientras que para recubrimientos superiores se observa la formación de cristales V_2O_5 (López Nieto y col., 1998; Le Bars y col., 1992).

Un soporte que le ha conferido al vanadio características especiales para la DHOX es el óxido de magnesio, razón por la cual ha recibido mucha atención en años recientes. Sobre este soporte se forman vanadatos de magnesio que han mostrado un buen comportamiento catalítico en las reacciones de deshidrogenación oxidativa de propano y butano (Armas, 2004). Estos catalizadores son activos en un rango de temperaturas de 500-550 °C, lo que es un rango razonable para posibles aplicaciones industriales. El sistema formado por óxido de vanadio soportado sobre MgO difiere en su comportamiento catalítico y estructural de otros sistemas de vanadio soportado (tales como $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$). La gran interacción entre el vanadio y el magnesio hace que más que un catalizador de vanadio soportado, habría que considerarlo como vanadatos magnésicos puros o mezclados con un exceso de MgO. Para explicar el comportamiento de este sistema hay que considerar las características propias de los elementos que lo componen: el pentóxido de vanadio es ácido y el de magnesio es básico. La unión de ambos da como resultado la disminución de la acidez del pentóxido, y dependiendo de la cantidad de MgO presente, podría presentar características más básicas con efectos importantes sobre la selectividad relacionada con el número de átomos de carbono

2.3.3.1. DHOX de propano.

El sistema V-Mg-O ha sido propuesto como uno de las fases más eficientes para la DHOX de propano y butano (Chaar y col., 1987, 1988; Kung y Chaar. 1988). Para estos autores la presencia de la fase ortovanadato magnésico, $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, parece ser la responsable de las propiedades catalíticas. Siew y col. (1990) señalan al respecto la importancia de las fases presentes, y por comparación con las fases puras ortovanadato, pirovanadato y metavanadato de magnesio, llegan a la conclusión de que la fase activa en la DHOX de propano es el pirovanadato que, por tener un nivel

de coordinación más elevado del vanadio respecto del ortovanadato, tiene una mayor capacidad de activar la unión carbono-hidrógeno de un hidrocarburo relativamente más estable que el n-butano. Gao y col. (1994) obtuvieron resultados similares.

Corma y col. (1992) estudiaron la DHOX de propano sobre catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , La_2O_3 , Sm_2O_3 y Bi_2O_3 , como también sobre los ortovanadatos de La, Sm y Bi. Encontraron que las especies activas están constituidas por especies donde el vanadio se encuentra en posiciones tetraédricas y octaédricas. La fase menos activa, pero más selectiva, es la relacionada con vanadio en posiciones tetraédricas. También resaltan la relación entre las propiedades ácido-base y redox del soporte y del vanadio en el control de la proporción entre las diferentes especies formadas, y que la presencia de especies $\text{V}=\text{O}$ cercanas a las de $\text{V}-\text{O}$ (tetraédricas) favorecen la producción de productos de mayor grado de oxidación que el propeno. Otras variables a tener en cuenta son el método de preparación del catalizador y la cantidad de vanadio soportado.

Algunos autores (Concepción y col., 1995; Pantazidis y col., 1996) usando catalizadores V-Mg-O han resaltado la importancia de la presencia de especies V^{5+} aisladas en la actividad y selectividad para la DHOX de propano en matrices inertes. Recientemente, estudios de caracterización de catalizadores empleados en la DHOX de propano indican que la superficie activa en catalizadores V-Mg-O sería una monocapa de unidades VO_4^{3-} sobre la superficie del MgO (Pantazidis y col. 1998).

Corma y col. (1993a) estudiaron catalizadores de vanadio soportado sobre MgO preparados variando la cantidad de vanadio, y el procedimiento de preparación. Las mayores actividades y selectividades se obtuvieron con los sólidos que presentaron una superficie enriquecida en Mg, ya que favorecen la formación de especies de vanadio tetraédrico aisladas. En el caso en el cual se empleó sepiolita (un sílicato magnésico) como soporte, los catalizadores también resultaron selectivos, pero se encontró que es necesario optimizar el contenido de vanadio: la actividad catalítica crece con el contenido de vanadio mientras que la selectividad presenta un óptimo

con cargas de vanadio que van del 7 al 25% (Corma y col., 1993b). Estos resultados se justifican en función de las fases cristalinas presentes en el catalizador.

Los catalizadores de vanadio soportado sobre gamma alúmina también son sistemas selectivos para la DHOX de propano (Eon y col., 1994; Blasco y col. 1997a). En ambos casos se destaca la importancia de las especies estructurales desarrolladas en la superficie del soporte. Sin embargo, la adición de otros óxidos metálicos puede favorecer un aumento de la selectividad del proceso (López Nieto y col. 1997).

2.3.3.2.DHOX de butano.

La primera patente que describe la utilización de catalizadores de óxido de vanadio soportado para la deshidrogenación oxidativa de butano data de 1975. El soporte utilizado era sílica, y el catalizador contenía un 9% de V_2O_5 y aproximadamente un 30% de K_2SO_4 (Dickanson, 1975). Con este sistema, operando a temperaturas superiores a $500^\circ C$, puede obtenerse una conversión del 25% con una selectividad entre 60 y el 90%, dependiendo de las condiciones de operación.

La reacción de deshidrogenación oxidativa de n-butano presenta algunas particularidades que la diferencian de la de alcanos de cadena más corta. Al ser una molécula más reactiva que las moléculas de etano y propano (debido a que posee más carbonos secundarios para reaccionar), la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas menores. La reactividad de 1-buteno y de los 2-butenos es mayor que la de las olefinas C_2-C_3 , ya que presentan la particularidad de que de ellos se puede obtener una diolefina (butadieno), lo que representa una cierta estabilidad, respecto a la estabilidad del propileno. Sin embargo el máximo rendimiento de productos de deshidrogenación está limitado por las reacciones de degradación de las olefinas, ya que los butenos y el butadieno son mucho más reactivos que el butano. Otras característica que diferencia la DHOX de propano respecto de la de n-butano son: a) la longitud de la molécula; y b) el carácter ácido-base relativo entre reactivos, productos y catalizador.

Al igual que en el caso del propano, el sistema V-Mg-O ha sido el más ampliamente estudiado. Curiosamente, el comportamiento catalítico de este sistema difiere del de otros sistemas de vanadio soportado (V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V-P-O), que catalizan en mayor o menor medida la oxidación de n-butano a anhídrido maléico (Mori y col., 1983; Hodnett, 1985; Centi y Trifiró, 1988; Michalakos y col., 1993). Estas diferencias se han atribuido a la diferente naturaleza de la interacción vanadio/soporte, y a la presencia de especies de oxígeno superficiales activas para la inserción de oxígeno en la cadena hidrocarbonada (Chaar y col., 1987). Debido a la elevada densidad electrónica en los enlaces tipo π , tanto los butenos como el butadieno pueden considerarse moléculas con características básicas o nucleofílicas. Por otra parte, el pentóxido de vanadio es ácido, y el óxido de magnesio es básico, y como resultado de la interacción entre ambas partes, la acidez del V_2O_5 es eliminada, y el catalizador resultante presenta propiedades básicas, por lo que butenos y butadienos se adsorben más débilmente sobre la superficie del catalizador, lo que se traduce en una disminución de su reactividad y a un aumento de la selectividad. Sin embargo, sobre sistemas con un mayor grado de acidez (V_2O_5 y V-P-O) cabe esperar una mayor interacción con las olefinas formadas, aumentando su tiempo de residencia sobre la superficie y, por tanto, la posibilidad de ser oxidadas más profundamente. La actividad del V_2O_5 soportado sobre SiO_2 (Owens y Kung, 1993) o Al_2O_3 (Andersen y Kung, 1992), o no soportado, ha sido correlacionada con la presencia de dobles enlaces V=O que son los principales responsables de la inserción de oxígeno. Sin embargo en catalizadores de V_2O_5 soportado sobre MgO no se ha detectado la presencia de estas especies, por lo que el carácter diferente del enlace V-O justifica también la ausencia de productos parcialmente oxigenados y la disminución de los rendimientos de óxidos de carbono durante la deshidrogenación oxidativa de n-butano.

La importancia de la longitud del hidrocarburo estriba en la posibilidad de la existencia de ataques simultáneos a más de un átomo de carbono, lo cual favorecería el desarrollo de reacciones no deseadas (Michalakos et al., 1993). Este es el caso de la DHOX de C_2-C_4 sobre catalizadores con especies V^{5+} aisladas (ortovanadato

magnésico) o con catalizadores en los que aparecen dímeros V-O-V (pirovanadato magnésico) o polímeros V-O-V-O-V (vanadatos de metales alcalinos). Si consideramos la distancia entre los extremos de una especie etilo (0.244 nm) y una especie propilo (0.39 nm) con la distancia entre dos átomos de vanadio, V-O-V, en el pirovanadato magnésico ($Mg_2V_2O_7$) que es de 0.339 nm, es entendible que esta fase sea más activa en la DHOX de propano que de etano. Es lógico pensar que en el caso del etano y propano no podría haber interacción simultánea de dos átomos de vanadio con dos átomos de carbono de una 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 butano es similar a la del enlace V-O-V. Efectivamente se encontró que la selectividad es menor.

Respecto al carácter ácido-base de reactivos y productos, es conocido que el carácter básico de un hidrocarburo aumenta con el número de átomos de carbono y con el número de dobles enlaces (Dadyburjor et al. 1979). El uso de óxidos de vanadio soportados sobre óxidos metálicos ácidos conduce a la obtención de rendimientos bajos de olefinas y diolefinas. Este es el caso de catalizadores V_2O_5/SiO_2 (Owen y Kung, 1993), la presencia de impurezas como Na o Ca disminuye la actividad catalítica, mientras que la presencia de Cs favorece la selectividad (Owen y col., 1992).

El comportamiento diferente de las fases $Mg_3V_2O_8$ y $Mg_2V_2O_7$ durante la DHOX de propano o butano se ha justificado en función de la diferente longitud de la cadena del alcano y la disposición del vanadio (Owen y col., 1992). Sin embargo, el efecto de la acidez del catalizador juega un papel crucial. Así, se ha demostrado que la presencia de centros ácidos favorecería una mayor interacción del intermedio olefínico con la superficie del catalizador, favoreciendo una mayor selectividad a 2-buteno (a bajas conversiones de n-butano) y CO_x (a altas conversiones de n-butano) (Blasco y col., 1995). Sin embargo la presencia de centros básicos parece favorecer una desorción rápida de los intermedios olefínicos, con una mayor selectividad a 1-buteno (a bajas conversiones) y butadieno (a altas conversiones).

Blasco y col. (1995) estudiaron la influencia de las características ácido-base de catalizadores soportados de vanadio sobre la DHOX de n-butano. Encontraron que la actividad catalítica para la oxidación de n-butano tiene alguna relación con la observada en el TPR, llegando a la conclusión que la actividad catalítica está relacionada con el tipo de especie de vanadio presente en el catalizador. Sin embargo, la selectividad hacia los productos de DHOX, como la distribución de olefinas C₄, parece relacionada con las características ácido-base del catalizador. Así encontraron que la selectividad a 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. En este sentido, se propone que la etapa más importante para la selectividad en la DHOX de n-butano debe ser la desorción de los compuestos intermedios olefínicos.

Corma y col. (1993c) profundizaron en el estudio del sistema V-Mg-O, resaltando que después de la etapa de calcinación se encontró que las especies de vanadato de Mg que se forman dependen del contenido de vanadio del catalizador. Así a bajo contenido de vanadio se forma ortovanadato de magnesio, mientras que cuando es alto se forman mezclas de ortovanadato y de alfa-pirovanadato. Encuentran también que la cristalinidad de las fases de vanadato de magnesio, y la distribución del vanadio sobre la superficie del soporte depende fuertemente del método de preparación.

En el caso de n-butano, la presencia de centros básicos (o la ausencia de centros ácidos) favorece una mayor adsorción de n-butano y una desorción más rápida de los productos, conduciendo así a una mayor selectividad que en el caso de etano o propano (Concepción y col. 1996; Blasco y col. 1997b). En este sentido, se ha observado que mientras los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre alúmina son activos y selectivos para la DHOX de etano muestran una baja selectividad en la DHOX de butano (Blasco y col., 1997a). Sin embargo, la adición de potasio reduce la presencia de centros ácidos Lewis del soporte y modifica las propiedades catalíticas. Así los catalizadores con potasio son activos y selectivos en la DHOX de n-butano pero muestran una baja actividad y selectividad en la DHOX

de etano (Galli y col. 1995). En el caso de la DHOX de propano muestran unas propiedades intermedias, aunque la presencia de potasio aumenta la selectividad a propeno (López Nieto y col., 1997).

Un estudio sistemático de una serie de catalizadores de vanadio soportado sobre óxido de magnesio ha revelado una importante dependencia de la composición y del método de preparación sobre el comportamiento catalítico (Chaar y col., 1987; Kung y Chaar, 1988). En términos de actividad y selectividad, los mejores catalizadores son los que poseen contenidos de vanadio (expresado como porcentaje en peso de V_2O_5) entre el 20-30%.

López Nieto y col (1995) prepararon catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre una hidrotalcita de Mg y Al. Observaron la formación de especies de orto y pirovanadato de Mg, encontrando que la actividad es similar sobre todos ellos, si bien se observó que el aumento de contenido de vanadio favorece la actividad independientemente del método de preparación. Sin embargo se observó que 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, y que esta especie a concentraciones mayores de vanadio disminuía a favor de la formación de pirovanadato de magnesio, que para el n-butano es una especie menos selectiva. Encontraron también que la actividad catalítica en la DHOX del n-butano es menor que la observada en catalizadores soportados sobre MgO o alúmina, lo cual estaría relacionado con la menor reducibilidad de las especies de vanadio cuando están soportadas sobre hidralcitas.

Corma y col. (1994) estudiaron el comportamiento de una serie de catalizadores de vanadio soportado sobre óxido de magnesio y sobre sepiolita. Encontraron grandes diferencias en el tipo de la fase cristalina formada, dependiendo del contenido de vanadio y de 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, mientras que la presencia de especies de vanadio con coordinación mayor tiene una influencia negativa sobre la selectividad en la DHOX.

Mamedov y col. (1995) hicieron una revisión bibliográfica sobre la DHOX de alcanos ligeros sobre catalizadores basados en óxido de vanadio. Ellos proponen que si bien 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. Si bien el mecanismo generalmente aceptado para la reacción, es el ciclo redox entre las especies V^{5+} y V^{4+} , resaltan la relación inversa que hay entre actividad y selectividad con la reducibilidad.

Blasco y col (1997b) en su estudio de la DHOX de hidrocarburos con bajo número de átomos de carbono sobre catalizadores de óxido de vanadio soportado, encontraron que la característica ácido-base del óxido que actúa como soporte, influye tanto en la dispersión del vanadio sobre su superficie como también sobre el tipo de especies formadas. También encontraron que la característica ácido-base del catalizador, como la actividad hacia la DHOX de alcanos, dependen del óxido de metal utilizado como soporte y de la cantidad de vanadio cargado. Resaltan que en la DHOX de alcanos C_2 - C_4 , los sitios activos y selectivos son los relacionados con especies de V^{5+} tetraédrico

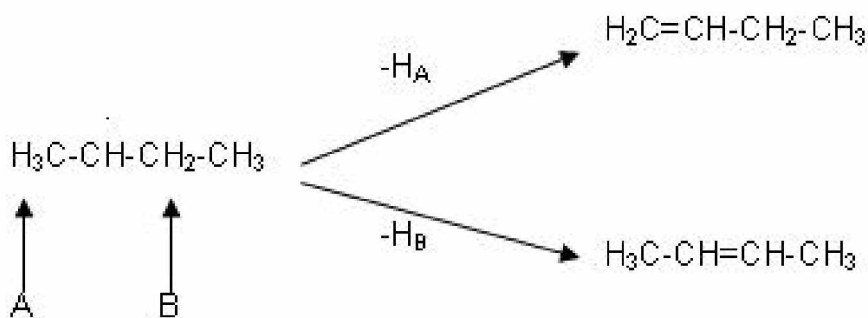
López Nieto y col. (1998) profundizaron en el estudio de la transformación del n-butano hacia sus productos no saturados utilizando catalizadores de vanadio soportado sobre óxidos de magnesio, que de acuerdo con la información acumulada son los más positivos en cuanto a actividad y selectividad. Así mismo encontraron que el método de preparación incide sobre la actividad, la selectividad y el tipo de las especies formadas sobre la superficie.

Melo, y col. (1998) al estudiar la DHOX del n-butano, 1-buteno, trans 2 buteno utilizando catalizadores de vanadio soportado sobre distintos óxidos, encuentran que la selectividad del proceso depende del carácter ácido-base del catalizador, el cual promueve una mayor o menor actividad de desorción de los intermediarios olefínicos

absorbidos, conduciendo de esta forma a una mayor o menor selectividad en el proceso de DHOX.

Algunas claves a considerar en la obtención de catalizadores selectivos para la DHOX de n-butano han sido recientemente analizadas por Albonetti, y col. (1998) y serían: i) la presencia de especies de vanadio aislado (con un estado de oxidación +5) sobre una matriz cuasi-inerte; ii) una mayor estabilidad de los productos de reacción; y iii) el carácter ácido-base del catalizador.

No existe una evidencia directa acerca del mecanismo a través del cual transcurre la reacción de deshidrogenación oxidativa sobre estos catalizadores. Sin embargo, estudios realizados permiten asumir que el primer paso es la formación del radical carbonilo. Así ocurre también para el butano, cuya reacción inicial es la disociación del enlace C-H de un carbono secundario, lo que genera un radical butilo adsorbido y un grupo OH en la superficie (Dejoz, 1995). Este radical es muy reactivo así que la abstracción del segundo hidrógeno genera la formación del buteno por cualquiera de las dos vías.



La abstracción de un hidrógeno en la posición A genera el 1-buteno, mientras que la abstracción de hidrógenos en la posición B los 2-butenos (cis- y trans-2-buteno). Una deshidrogenación posterior de los butenos formará el butadieno que también puede formarse por deshidrogenación directa de n-butano. La formación de óxidos de carbono viene por la inserción de un oxígeno, perteneciente a la estructura catalítica, en la molécula activada. Por otra parte, la disposición del centro activo en el catalizador juega un importante papel en la selectividad del proceso.

Tratando de obtener ulteriores mejoras de actividad y selectividad, Blasco, y col. (1998) estudiaron la influencia de la adición de diferentes óxidos de metales de transición en el comportamiento catalítico de catalizadores VMgO. De todos los óxidos metálicos estudiados (W, Mo, Fe, Cr), el que presentó mejor comportamiento es el óxido de Molibdeno. Posteriormente, se ha estudiado el efecto de la adición de iones de Mo a un catalizador del tipo V-Mg-O, encontrando que la adición de MoO₃ favorece la selectividad y el rendimiento hacia productos deshidrogenados especialmente butadieno (Dejoz y col, 1999). El mejor catalizador obtenido fue el que combina un 17% de óxido de molibdeno con una relación atómica Mo/V del 0,6%. En este caso, la presencia de Mo podría favorecer una rápida deshidrogenación de buteno a butadieno desfavoreciendo la ulterior oxidación total, lo que se refleja en un aumento de selectividad. El efecto positivo de la adición de dichos óxidos como promotores sobre catalizadores a base de Mg-V-O probablemente se deba a que modifican las características físico-químicas del catalizador. Al hacerlo, en algunos casos tiene un efecto positivo sobre la selectividad del proceso de deshidrogenación oxidativa de n-butano (Bhattacharyya y col., 1992; Dejoz y col., 1999). Un efecto similar también se ha observado durante la DHOX de etil-benceno a estireno sobre el mismo tipo de catalizadores, mostrando un paralelismo entre ambas reacciones Sin embargo, se conoce poco sobre el mecanismo de acción de dichos promotores en este sistema catalítico.

Pilonieta (2001), Armas y col. (2002) y Armas (2004) estudiaron el efecto de promotores como el galio y el antimonio, encontrando que el galio tiene un efecto negativo sobre la actividad y modifica muy poco la selectividad a favor del butadieno, visible solo a altas conversiones. En cambio el antimonio condujo a un catalizador con bajas actividad y selectividades probablemente debido a que forma con el vanadio la sal SbO₄V. El agregado de bismuto tuvo un efecto menos negativo que el de antimonio en cuanto a selectividad pero redujo grandemente la actividad probablemente por la formación afectó VO₄Bi (De Risi y Rosillo, 2003; Armas, 2004). La variación de la concentración de molibdeno y de galio mostró tan solo efectos secundarios y siempre adversos (Farías y Pedroza, 2005; Malaver y

Rosatto, 2004; Papa y col., 2006). El agregado de molibdeno mejoró sensiblemente la selectividad a productos de deshidrogenación pero redujo sensiblemente la actividad. Este comportamiento es soportado por la elevada disminución en la reducibilidad del vanadio puesta de manifiesto por los resultados de TPR que muestra al pico de reducción corrido a temperaturas más elevadas en más de 200°C. Este comportamiento es afectado por posibles contaminaciones del catalizador, pero la discordancia de estos resultados con los de Blasco (2001) puede atribuirse principalmente al método de preparación, que como lo describen Dávila y Ojeda (2006) y Papa y col. (2007) afectan considerablemente la actividad y la selectividad de estos catalizadores.

La DHOX de n-butano usando uno de los mejores catalizadores encontrados, a base de óxidos de vanadio y magnesio con una relación atómica Mg/V=4, que optimiza la concentración de la especie ortovanadato de magnesio sin bajar demasiado la concentración de vanadio, conduce a selectividades del orden del 40% para conversiones del orden del 60%, lo cual no es suficiente para competir con la deshidrogenación directa. (De Risi y Rosillo, 2003)

Hernández y Vásquez (2006) estudiaron la DHOX de n-butano bajo condiciones anaeróbicas en un microreactor por pulsos, mostrando un importante efecto favorable sobre la selectividad. Encontraron que la selectividad total a olefinas se mantiene siempre elevada pero que la selectividad hacia el butadieno disminuye a medida que se reduce el contenido de oxígeno reticular del catalizador, aumentando en cambio la correspondiente a butenos. Los resultados concuerdan con lo observado por Soler y col. (1998a, 1998b, 1998c y 1999) que realizaron estudios de la DHOX de n-butano bajo condiciones anaeróbicas utilizando reactores de lecho fluidizado y de membrana con selectividades a olefinas del orden del 80% para conversiones del orden del 60%. El uso de este tipo de reactores presenta además la inmensa ventaja de evitar la formación de mezclas explosivas de hidrocarburos con aire, abriendo nuevamente un panorama positivo para la aplicación industrial del proceso. Sin embargo necesitan de catalizadores resistentes a la atrición, lo cual introdujo la necesidad de agregar un soporte adicional para la fase VMgO que le confiera dicha propiedad.

Para aumentar la resistencia a la atrición de dicha fase, se utilizaron compuestos como la sílica, alúmina (γ ó α) y titanía con resultados satisfactorios (Blanco y Reinoso, 2000; De Risi y Rosillo, 2003; Dávila y Ojeda, 2006; Papa y col., 2007). Dependiendo de la acidez de éstos óxidos, la distribución de especies activas sobre la superficie de los catalizadores sufre cambios que a su vez modifican su actividad y selectividad. Ello hizo necesario estudiar el efecto de la cantidad incorporada al catalizador, y a volver a estudiar el efecto de variables como la relación atómica Mg/V. Se encontraron dos catalizadores que optimizan la relación entre el soporte (SiO_2 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y la fase activa (VMgO) en los alrededores del 30% en peso, y la relación atómica Mg/V en un valor de 4 (Blanco y Reinoso, 2000; De Risi y Rosillo, 2003; Armas, 2004; Dávila y Ojeda, 2006; Papa y col., 2007).

2.3.3.3. Conclusiones

Para el caso de nuestro interés, el n-butano, la breve revisión realizada parece indicar que los mejores catalizadores de vanadio son los soportados sobre óxido de magnesio con un contenido de vanadio (del 20 al 30% en peso de V_2O_5) que favorezca la formación de la mayor cantidad posible de especies V^{5+} aisladas en coordinación tetraédrica. También es evidente que cuando se analiza su comportamiento en el contexto de relación ácido-base, la selectividad es máxima sobre este tipo de catalizador. Se observa que, si bien los catalizadores más activos y selectivos son los de vanadio soportado sobre óxidos de magnesio, se han observado cambios cuando se le agrega un tercer óxido de diferente acidez. Otro factor a tener en cuenta es la estabilidad térmica y mecánica del catalizador. En este sentido, es conocido que los catalizadores V-MgO sufren una rápida sinterización con reducción del área superficial. La adición de óxidos metálicos estables (en especial sílica o alúmina) favorecerían una mayor estabilidad, lo que sería de gran interés para su desarrollo industrial, en especial si se decidiera emplear un reactor de lecho fluidizado (Soler y col., 1998a; 1998 b; 1999).

Nuevamente resultaría muy interesante estudiar el efecto del agregado de algunos promotores, en especial para optimizar propiedades ácido-base pero también para optimizar la reducibilidad del vanadio.

2.4. Tipos de reactores útiles en la DHOX de alcanos ligeros.

Como se describió arriba, para la DHOX se han desarrollado varios catalizadores promisorios para el empleo de la DHOX en la producción de olefinas a partir de hidrocarburos de bajo peso molecular (Blanco y Reinoso, 2000; De Risi y Rosillo, 2003; Armas, 2004; Dávila y Ojeda, 2006; Papa y col., 2007). No está cerrada la posibilidad de conseguir mejoras adicionales, pero a la luz de los conocimientos actuales no se esperan mejoras significativas que pudieran cambiar el panorama disponible. En consecuencia para operaciones aeróbicas no es previsible poder lograr que la selectividad mejore y además siempre está presente el peligro de formación de mezclas explosivas.

El panorama mejora sustancialmente si los catalizadores se operan bajo condiciones anaeróbicas. Con este propósito se han utilizado varios tipos de reactores de lecho fluidizado como por ejemplo del tipo riser o redox in situ. El resultado obtenido indica que el reactor fluidizado in situ supera a los reactores convencionales de lecho fijo y fluidizado, arrojando resultados de selectividades a olefinas más altos, con conversiones de n-butano elevadas. Incluso se observó que la selectividad a butadieno alcanza a triplicarse si se la compara con reactores de lecho fijo (Soler y col., 1998a; 1998 b; 1999).

También se han comparado diversos catalizadores en reactores de membrana observándose que cuando se soporta la fase VMgO sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtiene mejor selectividad hacia butadieno, resultado que concuerda con lo observado en operaciones anaeróbicas (Hernández y Vásquez, 2006). Este hecho es explicado en base al carácter ácido base del soporte, así como por cambios en el esquema de reacción al cambiar los reactores. (Téllez. y col., 1998)

La simulación de estos reactores se hace difícil por la carencia de modelos cinéticos desarrollados bajo condiciones de operación anaeróbicas. Los modelos cinéticos de

que se dispone (Téllez y col., 1998; Armas y col. 2003) fueron desarrollados con datos obtenidos con reactores de lecho fijo operados en condiciones aeróbicas. Hacer un estudio bajo condiciones anaeróbicas utilizando lechos fluidizados es difícil y costoso. Además De Abreu y col. (2003) realizaron una evaluación económica clase 5 para la obtención de hidrocarburos no saturados con reactores de lecho fluidizado y utilizando los catalizadores desarrollados. El estudio demostró que el proceso tiene tasas de retorno positivas pero no competitivas con el proceso Houdry, debido especialmente al encarecimiento del sistema de separación corriente abajo como consecuencia del elevado volumen de inertes que es necesario manejar.

Para solventar el problema, actualmente se están desarrollando dos Tesis de Maestría donde se simularán un reactor de arrastre y otro de caída libre impedida con recirculación de reactantes para evitar el uso de gases inertes. Ello debería mejorar las expectativas de uso de la tecnología eliminando el problema de los costos arriba mencionado para el tren de separación. Sin embargo subsisten dos problemas: uno la carencia de información detallada sobre la cinética de reacción y el otro es el elevado costo de implementación de estos reactores a nivel de laboratorio.

Con este trabajo se pretende resolver ambos problemas utilizando reactores de lecho fijo operados en forma anaeróbica, los cuales son muy económicos y simples de implementar. Ello obligará a realizar reoxidaciones periódicas del catalizador y a demostrar la estabilidad de los mismos cuando se los somete a repetidos ciclos de reducción-oxidación. Si los resultados obtenidos fuesen satisfactorios, su escalado a niveles industriales sería directo ya que se cuenta con el proceso Houdry donde solo habría que cambiar el catalizador, pues, el tren de separación corriente abajo permanecería casi idéntico.

Asimismo los resultados que se obtengan permitirán a posteriori desarrollar un modelo cinético confiable para esta clase de aplicaciones.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se muestra la metodología que se siguió para lograr los objetivos propuestos en este trabajo. Se hará una descripción del equipo y el procedimiento experimental que se llevó a cabo para el estudio de la Deshidrogenación Oxidativa de n-butano. Las experiencias fueron realizadas en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela.

3.1. Materiales Empleados.

Los materiales que se emplearon para realizar las experiencias están conformados básicamente por dos categorías:

- a. Gases.
- b. Catalizadores.

3.1.1 Gases a Emplear

Los gases se emplearon tanto para la reacción como para el análisis cromatográfico de los resultados. A continuación se presenta la Tabla 3, la cual expone de manera sencilla los gases utilizados para llevar a cabo las pruebas en el laboratorio:

Tabla 3. Gases a emplear en las experiencias

Gases a emplear en la reacción	Gases a emplear en el análisis
n-Butano	Hidrógeno para FID
Aire Sintético 80% N ₂ , 20% O ₂	Aire comprimido
Nitrógeno	Aire Sintético 80% N ₂ , 20% O ₂

3.1.2 Catalizadores a ser utilizados.

Se trabajó con 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 se denominó “base” de comparación y solo contiene los óxidos arriba mencionados. Los dos restantes están soportados sobre óxidos resistentes a la abrasión que constituyen el 30% en peso del catalizador. Dichos óxidos son SiO₂ y α -Al₂O₃.

Todos los catalizadores que se emplearon durante este trabajo (Tabla 4), se prepararon en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la escuela de

Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Los mismos además de ser calcinados a 600°C por el método estándar, también se caracterizaron por absorción atómica y por Difracción de Rayos X.

Tabla 4. Catalizadores a emplear sen la DHOX de n-butano.

Catalizadores Base		
Identificación	Relación Atómica Mg/V	Precursor
VMgO (B16)	4/1	Oxalato de Vanadilo
Catalizadores Soportados		
Identificación	Relación Atómica Mg/V	Soporte
VMgO/30% SiO ₂ (S16)	4/1	30% SiO ₂
VMgO/30% α -Al ₂ O ₃ (A16)	4/1	30% α -Al ₂ O ₃

3.2. Preparación de los 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” y tan solo contiene los óxidos arriba mencionados en cantidades tales que la relación atómica Mg/V resulte próxima a 4. Los dos restantes se prepararon soportando la fase activa base sobre el 30% en peso de dos óxidos resistentes a la abrasión, SiO₂ y α -Al₂O₃. La razón por la que la preparación se limitó a estos tres catalizadores es que de todas las formulaciones estudiadas en trabajos previos, se encontró que son las que más probabilidades tienen de llegar a ser la base de la tecnología de deshidrogenación oxidativa (Hernández y Vásquez, 2006; Blanco y Reinoso, 2000; De Risi y Rosillo, 2003; Dávila y Ojeda, 2005). Para la preparación se siguió el método desarrollado por el Instituto Tecnológico de Química (ITQ, Valencia, España) con algunas modificaciones para facilitar la reproducibilidad.

Catalizador Base (VMgO)

Primero se prepara una disolución acuosa de oxalato de vanadilo, y para ello, a una disolución acuosa de Ácido Óxálico (AO) en agua desionizada y a 70°C, se añade poco a poco bajo agitación continua Metavanadato de Amonio (MVA) en polvo de

modo que la relación molar final AO/MVA resulte igual a 3,2. La agitación se mantiene hasta disolución total del metavanadato luego de lo cual se dejó reposar a temperatura ambiente. Se obtiene una disolución de color azul-verdoso lo cual indica la formación del oxalato de vanadilo.

Por separado se prepara también una disolución acuosa de Acetato de Magnesio (AM) en agua desionizada, y ambas fueron tituladas antes de ser utilizadas. Conocido el título, la segunda disolución se agregó a la primera manteniendo temperatura ambiente y agitación continua, en proporciones volumétricas tales que la relación atómica final Mg/V resultara igual a 4 y que asegurara la obtención de la cantidad final de catalizador deseada. La agitación se mantuvo durante una hora. La mezcla resultante se llevó a 100 °C utilizando una manta de calentamiento y se mantuvo bajo agitación continua a velocidades constantes se procedió hasta evaporar todo el líquido. El sólido obtenido se secó en la estufa a 100 °C durante 12 horas.

Catalizadores soportados (VMgO / 30 % SiO₂; VMgO / 30% α-Al₂O₃).

El procedimiento es idéntico al del catalizador base, solo que una vez obtenida la disolución con una relación Mg/V=4, se le añadió la sílica (o la α-alúmina según sea el caso) en la cantidad adecuada para lograr un porcentaje en peso de 30%. La agitación se mantuvo durante una hora para luego seguir el procedimiento de secado arriba indicado.

Calcinación de los catalizadores.

La carga de catalizador base (B16) se calcinó a 600 °C, bajo corriente de aire por 16 h empleando para llegar a dicha temperatura una rampa de calentamiento de 5 °C/minuto. Los catalizadores soportados, S16 (VMgO, Mg/V=4, SiO₂ 30% peso) y A16 (VMgO, Mg/V=4, α-Al₂O₃ 30% peso), también fueron calcinados a la temperatura de 600°C que es la recomendada por la literatura.

3.3. Caracterización de los Catalizadores.

Todos los catalizadores fueron sometidos a ensayos de caracterización tales como; análisis químico por absorción atómica, DRX, XPS, TPR y BET.

La DRX se realizó en un instrumento Siemens D-5005 en el que se introduce una cantidad de catalizador previamente pulverizado el cual se irradió con radiación X al mismo tiempo que se rotaba. Se generó un difractograma representativo de las fases que componen al catalizador. Para la identificación de los picos se emplearon las cartas del Centro Internacional de Difracción de Rayos X. Luego se obtuvo de manera experimental patrones de difracción de orto, meta y para vanadato, así como de los soportes, para de esta manera agilizar la identificación de los picos.

Los experimentos de TPR se hicieron mediante un sistema para análisis termogravimétrico (TGA) Mettler Toledo TGA/SDTA851^e empleando un flujo de 100 ml/min de mezcla 10% H₂ en N₂ y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min entre 25 y 900 °C. Los espectros de XPS se obtuvieron en un sistema VG ESCALAB 220i-XL, equipado con una fuente no monocromática de doble ánodo (Mg/Al), operada a 400W. Todos los experimentos se hicieron bajo vacío ultra-alto, a una presión inferior a 10⁻⁹ Torr. El tratamiento de la información experimental con el fin de realizar la deconvolución de los espectros se realizó con los programas XPS PEAK 4.1 y XPS GRAPH. Dado que las muestras son no conductoras, la escala de energías de enlace de los espectros se ajustó utilizando la señal del C 1s (aleatorio) a 284,6 eV como estándar interno. El área superficial específica se determinó por el método de adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido (BET) y el análisis químico por absorción atómica.

3.4. Equipo Experimental.

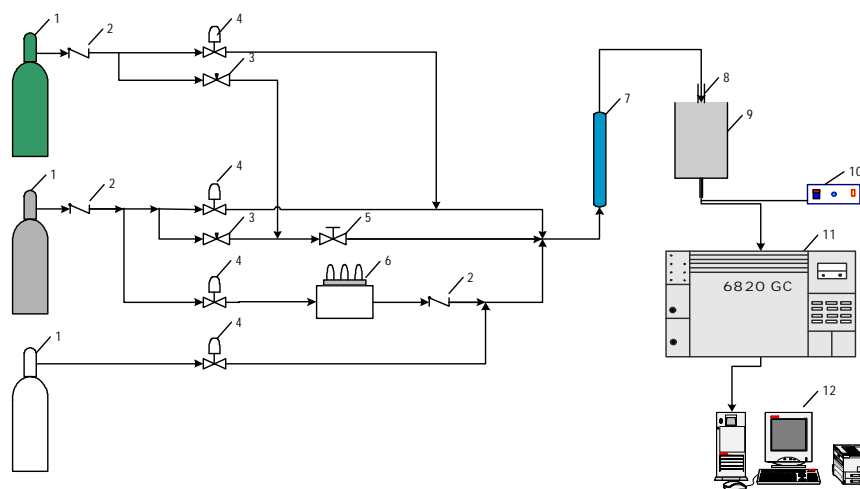
El equipo utilizado está conformado principalmente por un sistema de válvulas y de controladores de flujos, un reactor de cuarzo, un horno con su respectivo control de temperatura, un Cromatógrafo de gases y una computadora, la cual permitió obtener y procesar los datos de Cromatografía de gases y visualizar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

Los sistemas de controladores de flujos máscicos de marca AALBORG modelo AFC2600D, se encuentran conectados a tres líneas de gases (n-butano, aire sintético y nitrógeno). Los valores de los flujos de alimentación se introdujeron a la unidad de control central, la cual los mantuvo constantes mediante válvulas automáticas.

Posteriormente, los gases son alimentados a un reactor tubular de lecho fijo que opera en un régimen de flujo pistón. El mismo está construido de cuarzo y se encuentra ubicado dentro de un horno eléctrico, el cual es controlado mediante un termopar y un controlador PID de marca Omega serie CN9000A.

Por último, para el análisis de los productos de reacción, se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 6820 (G1180A), equipado con dos detectores: uno catarmétrico (TCD) y otro de llama (FID). Dicho equipo contiene las columnas necesarias para realizar los análisis de compuestos orgánicos e inorgánicos en forma simultánea.

El cromatógrafo está conectado a un cilindro de aire comprimido, el cual, es utilizado para accionar el sistema neumático de válvulas, que permiten la entrada de gases de reacción a la unidad de análisis cromatográfico. Adicionalmente, este equipo se encuentra acoplado a un computador con una interfaz gráfica para obtener los análisis de manera electrónica. En la Figura 5, se muestra un diagrama completo del equipo utilizado en esta experiencia.



Leyenda:

1. Cilindros a presión de aire, nitrógeno y n-butano; 2. Válvulas check; 3. Válvulas reguladoras de flujo de aire y nitrógeno; 4. Válvulas de control de flujo de aire, nitrógeno y n-butano; 5. Válvula paso rápido; 6. Baño termostático de n-pentano; 7. Purificador de lecho de zeolita y sílica; 8. Reactor tubular de lecho fijo; 9. Horno; 10. Controlador PID e indicador de temperatura; 11. Computador con impresora; 12. Cromatógrafo de gas 6820 (G1180A),

Figura 5. Diagrama del equipo de reacción.

Reactor catalítico.

Para el desarrollo de este trabajo se empleó un reactor catalítico el cual 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 está ubicado dentro de un horno eléctrico que es controlado mediante un termopar que está a su vez conectado a un controlador PID de marca Omega serie CN9000A. Adicionalmente, dentro del reactor se encuentra un termopar de Cromel-Alúmina, que permite medir la temperatura del lecho catalítico. En la Figura 6 se muestra un esquema de este reactor.

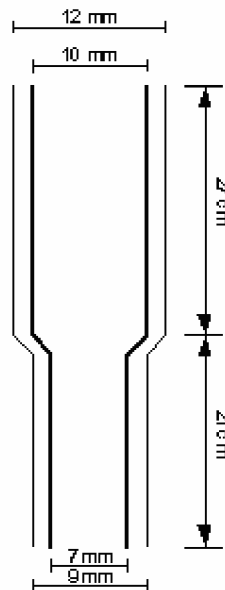


Figura 6. Esquema del reactor de cuarzo.

Horno.

Es un cilindro macizo de cerámica, aislado por una capa de lana de vidrio que está recubierto en la parte externa por un casco de acero inoxidable. Este horno actúa como una cámara de calentamiento, ya que suministra el calor necesario para llevar a cabo tanto la reacción de DHOX como el procedimiento de oxidación del catalizador

a las temperaturas establecidas. La temperatura de reacción se mide directamente con una termocupla de Cromel-Alúmina colocada en la pared interna del horno. La señal recogida es analizada por un controlador marca Nesler modelo Omega. En la figura 7, se muestra el diagrama del sistema catalítico, conformado por el horno y el reactor.

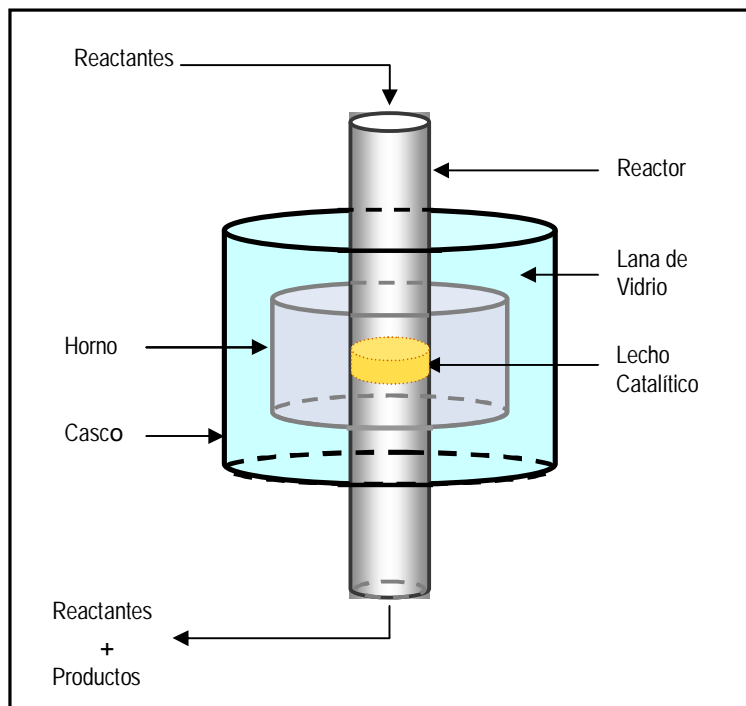


Figura 7. Diagrama del sistema catalítico

3.5. Procedimiento experimental.

A continuación se presenta en forma detallada, la metodología que se empleó para realizar la deshidrogenación oxidativa del n-butano, usando catalizadores de V-Mg-O másico y soportados sobre SiO_2 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El procedimiento experimental que consta de los siguientes pasos:

3.5.1 Preparación del lecho catalítico.

3.5.2 Montaje del lecho catalítico.

3.5.3 Oxidación del catalizador.

3.5.4 Ensayos de DHOX de n-butano.

3.5.5 Desmontaje del lecho catalítico.

Seguidamente se describe en forma más detallada las etapas del procedimiento experimental

3.5.1 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, en este caso carburo de silicio, el cual ayuda a disipar el calor generado durante la reacción evitando así la formación de puntos calientes, que al propagarse producen la desactivación casi total del catalizador. Además es importante adecuar el tamaño de partícula del catalizador al tamaño de partículas del carburo de silicio disponible en el laboratorio a fin de cumplir con los requerimientos básicos que garanticen la repetibilidad del lecho catalítico (Van Den Bleek, 1968).

Para obtener el tamaño de partículas adecuado es necesario compactar en forma de pastillas el polvo del catalizador aplicando 5 toneladas de peso, para luego molerlas cuidadosamente tamizando las partículas a un tamaño promedio de $425\mu\text{m}$ que prácticamente coincide con el tamaño de partículas del carburo de silicio. Estas partículas son luego sometidas a un proceso de secado en estufa, después de lo cual se pesa la cantidad a cargar en el reactor.

3.5.2 Montaje del lecho catalítico.

Para cargar el reactor con el propósito de realizar las experiencias anaeróbicas, primero se deslizó en su interior lana de magnesia del mismo diámetro del reactor, posteriormente, se introdujo una capa de carborundum (diámetro de partícula de $425\mu\text{m}$) seguida de lana de magnesia para evitar que las partículas de las capas se mezclaran entre sí, este sistema conforma el lecho inferior. Luego, se procedió a colocar 1.0 g del catalizador, seguido de lana de magnesia para finalmente cargar otra capa de carborundum para formar el lecho superior, como se muestra en la Figura 8. Se debe verificar que no existan espacios vacíos entre los lechos para evitar así la presencia de volumen muerto en el sistema.

La finalidad de colocar capas de carburo de silicio antes y después del lecho catalítico es 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.

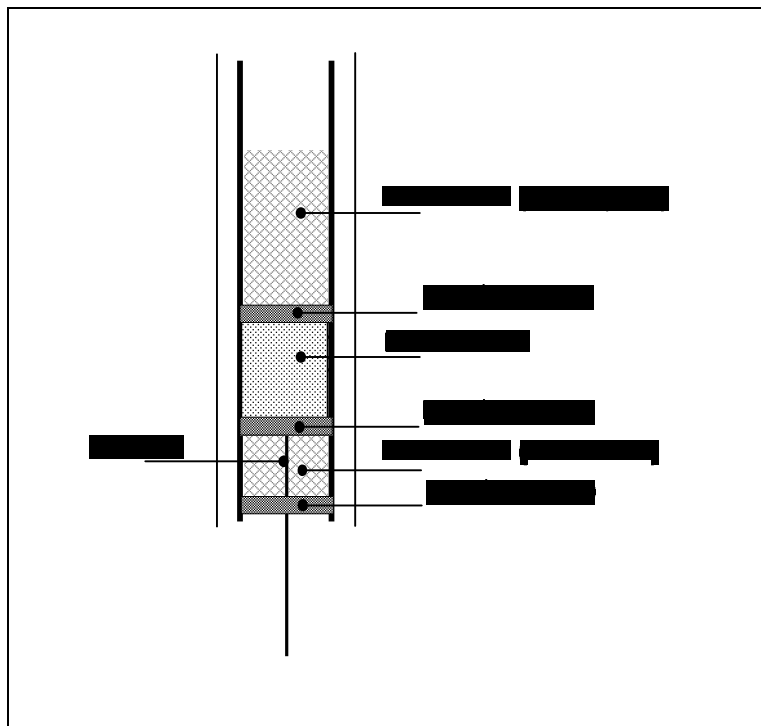


Figura 8. Montaje del lecho catalítico en el reactor.

3.5.3 Oxidación del Catalizador.

Consiste en llevar la fase activa del catalizador al estado de oxidación máximo posible. Por medio de un procedimiento o protocolo de oxidación (ver apéndice A), que se detalla en la Figura 9, se busca garantizar que todo el vanadio se encuentre en el estado de V^{+5} , la cual es la principal responsable de la actividad catalítica en la DHOX de las parafinas.

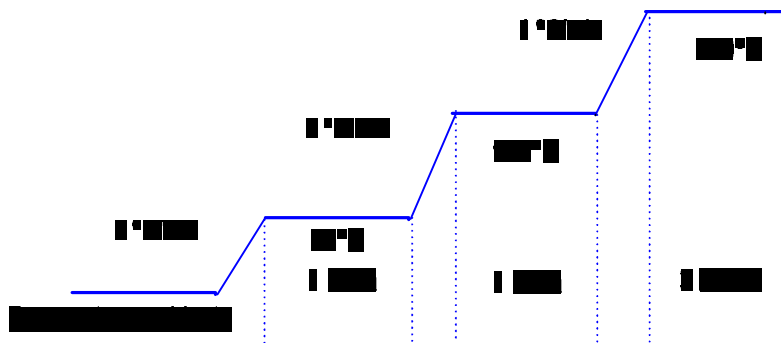


Figura 9. Programa de calentamiento para la oxidación del catalizador.

3.5.4 Ensayos de DHOX de n-butano.

Una vez finalizado el procedimiento de oxidación del catalizador, se disminuye la temperatura del horno hasta la temperatura de reacción elegida y luego de purgar el reactor con nitrógeno se procederá a alimentar n-butano puro, o diluido con nitrógeno, manteniéndolo en operación hasta que el análisis de los productos revele la conveniencia de reoxidar el catalizador.

En la Tabla 5 se resume la planificación experimental. Las variables de operación son: el catalizador, el tiempo de contacto, la temperatura y la concentración de n-butano.

Tabla 5. Planificación experimental para la DHOX de n-Butano.

Variables de operación	Valor
Catalizadores	B16, A16, S16
Temperaturas de reacción (°C)	470, 490, 510, 530 y 550
Masa del catalizador (g)	1 g
Tiempo de contacto ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$)	5, 15, 30 y 50
Concentración de n-butano (% molar)	10, 40, 70 y 100

Para realizar las experiencias se seguirá el siguiente orden:

- a. Se eligió el catalizador B16

b. Se trabajó con todas las temperaturas de reacción de la tabla y se seleccionaron las tres mejores (550, 530 y 510) °C para realizar las experiencias con los catalizadores (A16 y S16)

c. Se hicieron experiencias con los tres valores de tiempo de contacto mostrados en la tabla y se selecciono un valor de tiempo de contacto para realizar las experiencias con los catalizadores A16 y S16.

d. Se eligió la temperatura de 550 °C y se verifica repetición de resultado para todos los catalizadores.

e. Para dos de las temperaturas de la escala (550 y 530) °C se explora el efecto de la concentración de entrada para los catalizadores.

f. Para la temperatura de 550 °C y dos de las concentraciones de entrada se explora la incidencia del tiempo de contacto.

3.5.5 Desmontaje del lecho catalítico.

Consiste en retirar del reactor el catalizador usado en la experiencia de la DHOX de n-butano. El procedimiento para realizar el desmontaje del lecho catalítico se puede visualizar el apéndice A.

3.6. Pruebas catalíticas a realizar.

Comenzando con el catalizador base, se cargó el mismo al reactor como se explicó anteriormente. En ambiente de nitrógeno se lleva 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 $5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$, y composición $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{N}_2 = 10/90$ (% base molar). Luego de 20 minutos, se realizó un análisis cromatográfico de los efluentes del reactor. Posteriormente se calentó por etapas de la forma Standard a: 470, 490, 510, 530 y 550 °C. En cada una de estas temperaturas, luego de un período de estabilización de 20 minutos, se realizó los análisis cromatográficos correspondientes cada 25 minutos y se determinó la conversión lograda en función del tiempo de reacción. Luego se reactivó el catalizador mediante un flujo de aire a 600 °C empleando el procedimiento estándar de regeneración (Apéndice A). Una vez regenerado el catalizador, se comenzó nuevamente el barrido

de temperaturas como se mencionó anteriormente. Este procedimiento se realizó hasta conseguir la reproducibilidad de resultados, es decir hasta que se obtuvo poca variación de la conversión con respecto al tiempo de operación. Seguidamente se enfría el reactor en ambiente de nitrógeno, y una vez frío se retira el catalizador el cual fue sometido a ensayos de caracterización no destructivos comenzando por DRX.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos durante las pruebas de Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-butano bajo condiciones anaeróbicas, utilizando catalizadores a base de de óxidos de vanadio y magnesio: mástico (B16), así como soportados sobre α -alúmina (A16) y sílica (S16). Los resultados se muestran en forma gráfica, para así facilitar la visualización de las tendencias obtenidas para cada uno de los catalizadores empleados.

4.1. Consideraciones previas

La DHOX de alcanos ligeros, desde el etano hasta n-pentano, ha sido objeto de estudio utilizando una gran variedad de catalizadores (Cavani y Trifiró, 1995; Mamedov y Coberan, 1995; Blasco y col., 1997a; Papa y col., 2007). Los resultados publicados por los autores antes mencionados, muestran que el óxido de vanadio soportado presenta buenas características de actividad y selectividad para el proceso dependiendo de la cantidad de vanadio utilizado, del soporte y del alcano empleado; así como las características ácido-base relativas entre el soporte de dichos reactantes y los productos intermedios de deshidrogenación (Corma y col., 1992; Blasco y López Nieto, 1997b).

En los trabajos publicados hasta el presente se ha usado una amplia variedad de catalizadores, pero por actividad y selectividad se destacan los aquellos basados en óxidos mixtos V-Mg-O (Corma, 1994). Cuando el alcano utilizado es n-butano, los catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre óxidos básicos, arrojan mejores selectividades a olefinas C4 que aquellos soportados sobre óxidos ácidos (Blasco y col., 1995; Concepción y col., 1996).

Otro aspecto importante a destacar, es que los productos intermedios deseables de la DHOX son meta-estables, por lo cual terminan transformándose en productos de oxidación profunda a medida que la conversión aumenta dependiendo de la accesibilidad a los centros activos y de la cantidad de oxígeno disponible (Blasco y col.; 1997a; Concepción y col., 1995).

Del punto de vista del proceso de DHOX, existe un compromiso entre la conversión, la selectividad y la economía. A lo largo del tiempo las mejoras se han obtenido modificando la composición y los métodos de preparación de los catalizadores (Cavani y Trifiró, 1995; Albonetti y col., 1998), y también cambiando el método de contactar los reactantes con el catalizador (Vrieland y col., 1996a; Soler y col., 1998a y 1999).

En el caso de catalizadores de V-Mg-O, los cuales operan siguiendo un mecanismo redox (tipo Mars van Krevelen), se ha encontrado que con el empleo de reactores de lecho fluidizado como el de dos zonas (basado en el mecanismo de funcionamiento de un reactor tipo Raiser, pero empleando un solo reactor), se obtiene una sensible mejora en la selectividad para la DHOX de n-butano, especialmente hacia butadieno (20% adicional para niveles de conversión del 60%) (Soler y col., 1998b y 1999). Estos reactores tienen la particularidad de que en ellos el catalizador no está en contacto simultáneo con el hidrocarburo y con el oxígeno. En la parte inferior el catalizador parcialmente reducido vuelve a oxidarse en presencia de oxígeno molecular, y en la parte superior, una vez agotado el oxígeno reacciona con el hidrocarburo reduciéndose. El catalizador transita entonces en forma aleatoria por ambas zonas manteniendo un estado de oxidación óptimo para la selectividad.

Estos resultados confirman los observados con el uso de reactores de pulso (Hernández y Vásquez, 2006), en los que la selectividad del proceso de DHOX de n-butano aumenta considerablemente bajo condiciones anaeróbicas (ausencia de oxígeno molecular). Además, estos reactores tienen la ventaja de reducir los riesgos de proceso, al no operar con mezclas potencialmente explosivas de hidrocarburo con oxígeno. Sin embargo, los catalizadores de V-Mg-O como el B16 presentan el problema de no tener la resistencia a la atrición necesaria para operarlos en reactores de lecho fluidizado o de lecho móvil (Armas, 2004; Soler y col., 1999). Sin embargo la resistencia se puede incrementar agregando un tercer óxido de reconocida dureza (SiO_2 , α - Al_2O_3 , por ejemplo) pero, como estos a su vez pueden inducir cambios en la estructura de la fase activa, y por ende en su actividad y selectividad, es necesario estudiarlos para cuantificar su influencia y para poder optimizarlos.

En el presente trabajo se emplearon tres tipos de catalizadores, uno másico llamado base (B16), y dos con un 30% en peso de soporte. Uno soportado sobre α -alúmina que se denominará como A16 y el otro soportado sobre sílica que se identificará como S16.

A dichos catalizadores se le efectuaron pruebas de reproducibilidad y comportamiento para diferentes temperaturas de reacción, distintos tiempos de contacto y de composición de la alimentación, con la finalidad de observar el efecto de estos parámetros sobre la actividad y la selectividad.

En primera instancia se presenta y discute el efecto de la variación de temperatura, del tiempo de contacto y de la composición de reactivo en la alimentación, sobre la actividad de los catalizadores. Seguidamente, se estudia la influencia de estas mismas variables, sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, con la finalidad de observar las tendencias y su relación con la conversión; finalmente se realiza un estudio comparativo con otros autores que trabajaron en la deshidrogenación oxidativa de n-butano bajo condiciones similares de reacción, tanto en presencia de oxígeno como en ausencia del mismo.

En términos generales se obtuvieron dos tipos de productos durante las experiencias realizadas; los provenientes de la deshidrogenación: 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno y el 1,3-butadieno, y los derivados de la oxidación total: CO y CO₂. El comportamiento presentado por los catalizadores, tanto en función de la temperatura de reacción como del tiempo de contacto, resultó según la tendencia esperada, corroborando de esta forma los resultados reportados en la literatura; 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 muy elevados el aporte del oxígeno móvil del catalizador se ve dificultada por resistencias difusionales, lo cual a su vez

conduce a que el coque formado en superficie no pueda ser removido in situ como en cambio sucede operando bajo condiciones aeróbicas, es decir en presencia de oxígeno molecular (Dejoz, 1995). Es por esta razón que las experiencias se interrumpieron luego de un cierto tiempo en operación del catalizador, para proceder a su reactivación en ambiente aeróbico.

4.2. Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión.

En la siguiente gráfica (figura 10), se presenta la influencia de la temperatura de reacción sobre la conversión, para un tiempo de contacto igual a 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$), y una alimentación de nitrógeno con el 10% n-butano utilizando el catalizador B16.

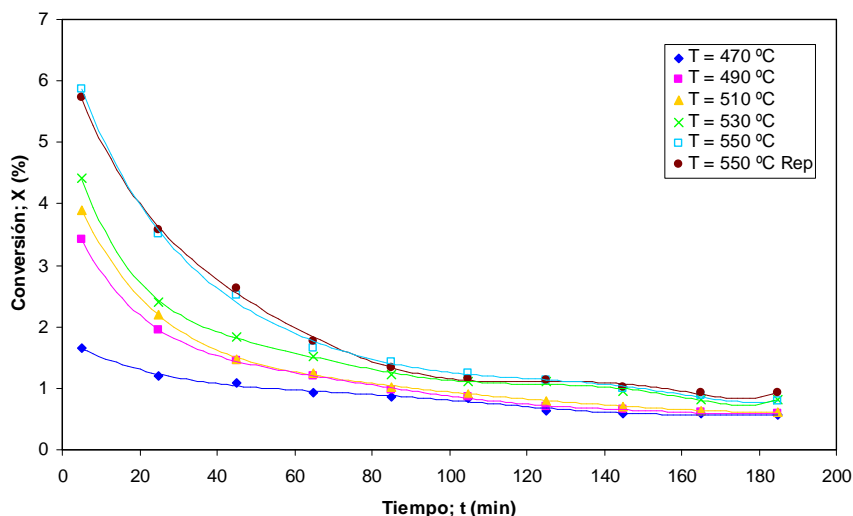


Figura 10. Conversión en función del tiempo en operación para distintas temperaturas utilizando el catalizador base, con una alimentación de 10% de n-butano en nitrógeno y un tiempo de contacto 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$).

Se puede apreciar que la conversión aumenta con la temperatura de operación, lo cual es lo esperado teniendo en cuenta que las reacciones químicas son procesos activados. Así, para las mayores temperaturas de reacción (550 °C y 530 °C) se obtuvieron las mayores conversiones (5.8 y 4.4 % respectivamente). Es por ello que se seleccionaron estas temperaturas de reacción para realizar los estudios subsiguientes de este trabajo. Como se recordará, este tipo de procesos no están limitados termodinámicamente, por lo tanto en el comportamiento del catalizador con el aumento de la temperatura

influye el factor cinético, el cual tiende a predominar sobre el curso de la reacción. Como es sabido la constante específica de reacción aumenta con la temperatura, lo cual determina que también aumente la conversión.

Este estudio también se realizó con los catalizadores A16 y S16, obteniéndose resultados análogos que por razones de espacio se muestran en el apéndice E. Los resultados experimentales también se muestran en forma tabulada en el apéndice D.

En las gráficas de conversión en función del tiempo en operación, se puede observar un primer intervalo donde existen diferencias notables en el porcentaje de conversión con la temperatura de reacción, el cual, luego de aproximadamente setenta minutos de reacción, es seguido por un segundo intervalo donde todas las gráficas presentan la misma tendencia independientemente de la temperatura de reacción. Este comportamiento se debe a que el control de la reacción cambia desde un control químico mientras dura el oxígeno superficial del catalizador hasta un control netamente difusional cuando el oxígeno debe ser aportado desde capas cada vez más profundas de la fase activa. El primer intervalo de operación refleja dicho proceso de cambio en la etapa controlante del proceso, mientras que la segunda etapa es característica de un proceso netamente controlado por difusión. Durante este proceso el estado de oxidación del catalizador cambia de V^{+5} a V^{+4} comenzando en las capas superficiales y propagándose a capas más profundas a medida que ocurre la reacción.

Siendo la velocidad de reacción una función de la concentración de reactantes, además de la temperatura, a medida que la concentración de oxígeno superficial disminuye, también baja la velocidad de la reacción. Adicionalmente se reduce de la misma manera la posibilidad de regenerar in situ los centros activos afectados por la deposición de coque ya que las reacciones de oxidación total, que pueden destruirlo, tienen órdenes de reacción mayores que los correspondientes a las reacciones de deshidrogenación. Esto ocasiona una disminución adicional de la actividad del catalizador; la coquificación es un factor importante del control de la velocidad de reacción, ya que impide que el hidrocarburo entre en contacto con el oxígeno disponible en la superficie del catalizador. Sin quitarle importancia a la desactivación

por deposición de coque, nuestros resultados indicarían que los efectos difusionales para el aporte de oxígeno a los centros activos superficiales sigue jugando un papel predominante. De no ser así resulta difícil entender como la reactividad residual se mantenga a los niveles que se muestran en el gráfico de la figura 10.

Para comprobar la estabilidad del catalizador B16 con los ciclos de uso se realizó una segunda experiencia a 550 °C y tiempo de contacto 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$) tanto para el catalizador másico (Figura 10) como para los soportados (Apéndice E). Se observa que las curvas están casi superpuestas, lo cual indica que bajo las condiciones de operación utilizadas 550 °C, el catalizador tiende a reproducir los valores de actividad para el rango de temperatura empleado con el número de ciclos de reducción-oxidación.

4.3. Dependencia de la conversión con el tiempo de contacto.

En la figura 11 se presentan los resultados de conversión obtenidos en función del tiempo en operación, para una temperatura de operación de 550 °C y para tres tiempos de contacto diferentes 5, 15 y 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$), utilizando el catalizador B16.

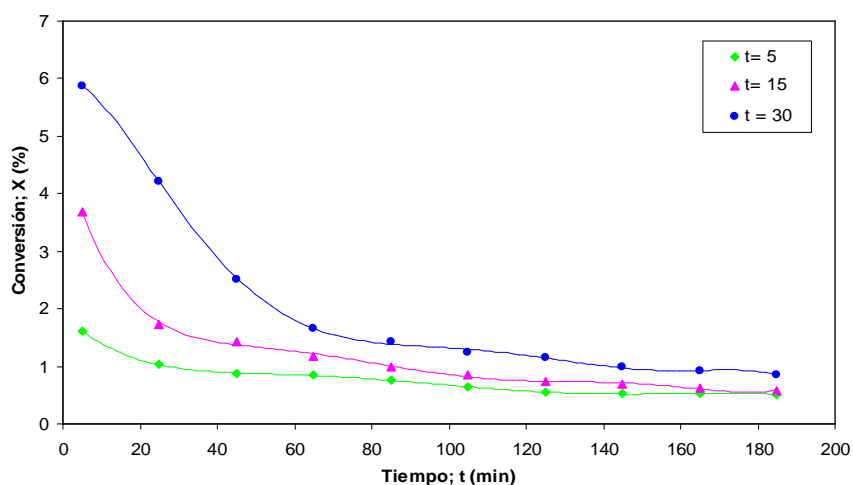


Figura 11. Conversión en función del tiempo en operación a T= 550 °C para distintos tiempos de contacto y utilizando el catalizador base (B16).

Como se puede apreciar, las tendencias presentadas son las esperadas. Se observa que el tiempo de contacto tiene un efecto directo sobre la conversión de n-butano; ya que cuando este aumenta también lo hace la conversión del sistema.

Éste estudio también se realizó con los catalizadores A16 y S16 (Ver apéndice E). Como el comportamiento es análogo, por razones de espacio sólo se muestra la gráfica correspondiente al catalizador B16. Los resultados tabulados se informan en el Apéndice D.

4.4. Influencia de la concentración de n-butano sobre la conversión.

En la figura 12 se observan los resultados de conversión utilizando el catalizador B16 para distintas concentraciones de n-butano. Los experimentos que se muestran fueron realizados a una temperatura de 550 °C y un tiempo de contacto de 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$).

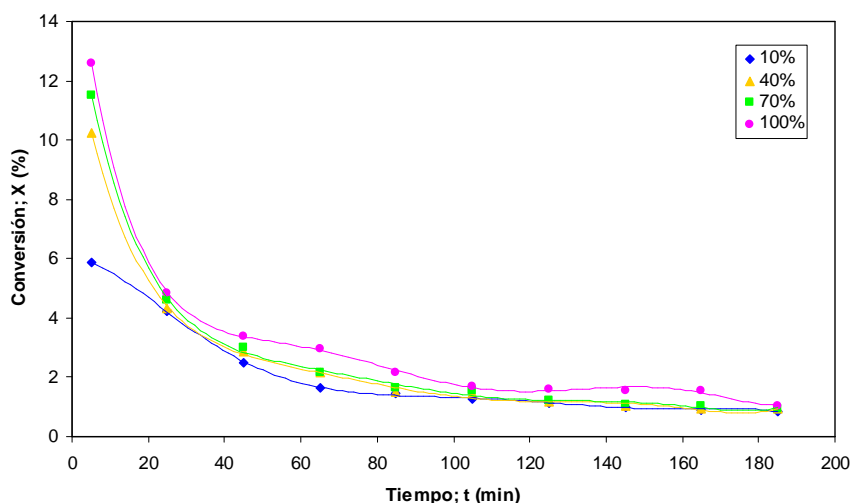


Figura 12. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador B16 para $T = 550$ °C, un tiempo de contacto 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min} / \text{mol}_{\text{total}}$) y diferentes concentraciones de n-butano

Se puede observar que la conversión aumenta con la concentración de n-butano, pero que los mayores efectos se observan a concentraciones bajas. Esto podría ser indicativo de que el orden de la reacción respecto del n-butano disminuye con el aumento de la concentración del reactante, hasta hacerse prácticamente igual a cero, lo cual es un comportamiento observado en muchos sistemas catalíticos heterogéneos.

Esto se debe a la competencia por el uso de los centros activos ejercida por el n-butano en detrimento de los butenos y el butadieno.

Se observa también que la conversión decrece bruscamente para el segundo punto de control de la reacción cuando se alimenta n-butano puro, lo cual se atribuye al agotamiento más rápido del oxígeno superficial fácilmente accesible, pues a mayor concentración de reactivo se necesitan mayores cantidades de oxígeno para la transformación del n-butano a butadieno. Esto, a su vez favorece la deposición de coque en la capa superficial del catalizador, lo cual inhibe una parte de los centros activos; obstaculizando el contacto del reactivo con dichos centros. Estas razones podrían explicar el notable descenso de la conversión que se presenta al realizar el segundo análisis ubicado a los 25 minutos de operación.

Estas experiencias se realizaron a una temperatura de 530 °C y se realizaron también con los catalizadores A16 y S16 para ambas temperaturas de reacción (550 °C y 530 °C) con resultados muy similares a los obtenidos con el catalizador B16. Dado que el comportamiento observado es equivalente los resultados obtenidos para los catalizadores soportados se muestran en forma gráfica en el apéndice E y en forma tabulada en el apéndice D.

4.5. Influencia del soporte sobre la conversión.

El estudio de los catalizadores soportados es de gran importancia dentro del campo de la catálisis debido a que pueden inducir modificaciones sobre la fase activa con resultados a veces beneficiosos y adversos en otros casos.

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) 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 selectivos y desfavorezcan o retarden las reacciones de

oxidación profunda. Además, como sucede en el caso de la DHOX de n-butano, se requiere que el catalizador tenga cierta resistencia a la atrición, que no tiene la fase activa, para que sea factible el uso de reactores de lecho fluidizado o móvil. Este requerimiento es también válido para reactores de lecho empacado ya que el catalizador debe ser capaz de soportar el peso y el uso sin desmenuzarse.

Dado que el soporte puede modificar las características de actividad y selectividad de la fase activa, es necesario realizar experiencias con catalizadores soportados para determinar la profundidad de los cambios ya que pudieran llegar a ser perjudiciales. En las pruebas de DHOX aeróbicas realizadas con los dos catalizadores soportados que estudiaremos (Dávila y Ojeda, 2006) se determinó que los cambios de comportamiento observados eran tolerables e incluso beneficiosos. En las pruebas realizadas en un reactor por pulsos bajo condiciones anaeróbicas (Hernandez y Vásquez, 2006), los catalizadores mostraron algunas características beneficiosas de selectividad. En consecuencia resulta interesante, y hasta importante, verificar y comparar su comportamiento en reactores de lechos empacados y bajo condiciones anaeróbicas.

En la figura 13 se comparan las conversiones de n-butano sobre los tres catalizadores empleados, a una temperatura de reacción de 550 °C, un tiempo de contacto de 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$) y una concentración de n-butano en la alimentación del 10%.

Puede observarse que el comportamiento en función del tiempo en operación es similar al mostrado sobre el catalizador másico (B16). Al realizar la comparación entre los catalizadores, se puede observar que los catalizadores soportados presentan conversiones similares: 11% sobre el A16 y 10% sobre el S16. El catalizador base es el que muestra la menor conversión: 6%, a un tiempo en operación de 5 minutos.

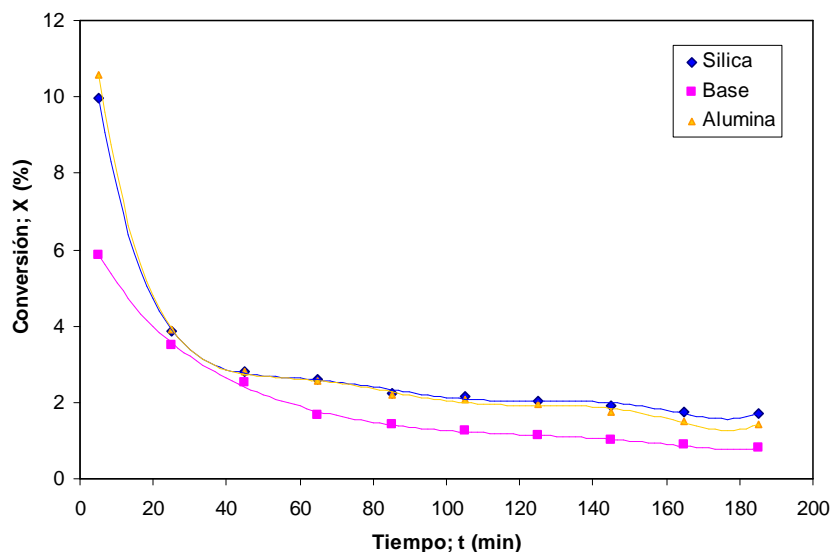


Figura 13. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $30\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y concentración de n-butano en la alimentación del 10%.

Una posible razón para explicar que la conversión sobre los catalizadores soportados es mayor que la alcanzada sobre el catalizador másico, es que el soporte hace que la fase activa ofrezca una mayor superficie de contacto con los reactantes.

El estudio de la influencia del tiempo de contacto también se realizó para tiempos de contacto de 5 y 15 ($\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}}$). Los resultados gráficos se muestran en el apéndice E, y los tabulados en el apéndice D. Las tendencias de las gráficas son similares y sólo varía la conversión obtenida en función del tiempo, razón por la cual solo se presentan los resultados obtenidos a un tiempo de contacto de 30 ($\text{g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}}$).

A continuación se comparan los resultados obtenidos con los tres catalizadores, B16, A16 y S16 variando la concentración de reactante. Esta discusión se introduce en este punto porque también reflejan el efecto del soporte. Como el comportamiento de las gráficas es semejante se presentarán en conjunto para simplificar la discusión de resultados.

En las figuras 14, 15 y 16 se muestran los resultados obtenidos para concentraciones de n-butano del 40%, 70% y 100% en la alimentación respectivamente. Se puede observar que el comportamiento es similar a la gráfica obtenida utilizando una

concentración de n-butano del 10% (Figura 13), sólo que se obtienen conversiones más altas, que luego descienden de forma más abrupta que las anteriores. Este comportamiento puede explicarse en términos cinéticos, ya que la velocidad de reacción es función de la composición de reactantes con órdenes que pueden variar con la concentración. Mirando los resultados en conjunto puede intuirse un comportamiento típico observado en la catálisis heterogénea, que es que el orden de la reacción tiende a cero a medida que aumenta la concentración del reactante. Los resultados mostrados muestran que el efecto de la concentración de n-butano disminuye con el aumento de la concentración, lo cual se ajusta a lo dicho. Esto implica que a medida que aumenta la concentración de n-butano la ocupación de los centros activos es mayor, por lo tanto la velocidad de reacción es mayor y la caída de actividad con el tiempo en operación más pronunciada por efecto de una disminución más rápida en el estado de oxidación del catalizador.

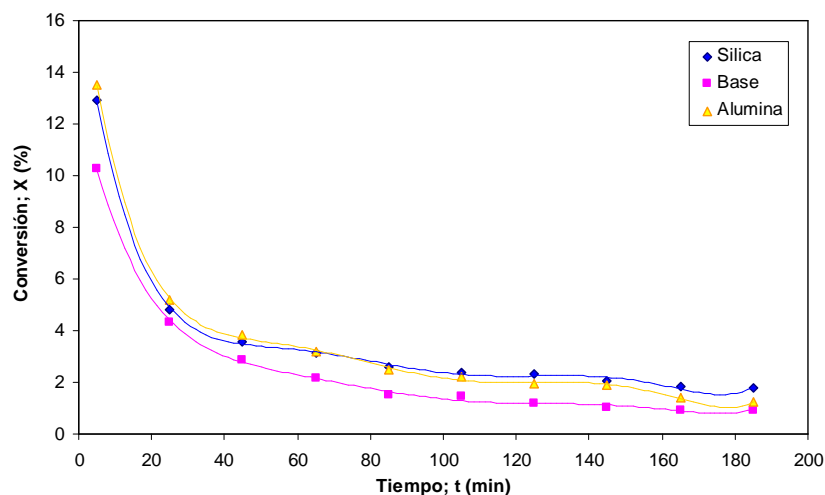


Figura 14. Conversión en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 para $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $30\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano en la alimentación del 40%.

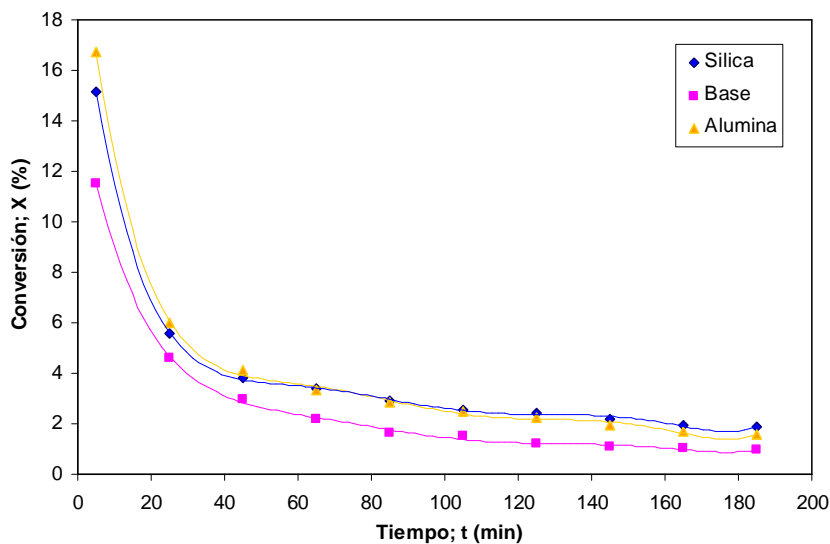


Figura 15. Conversión en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 para $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $30\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano en la alimentación del 70%.

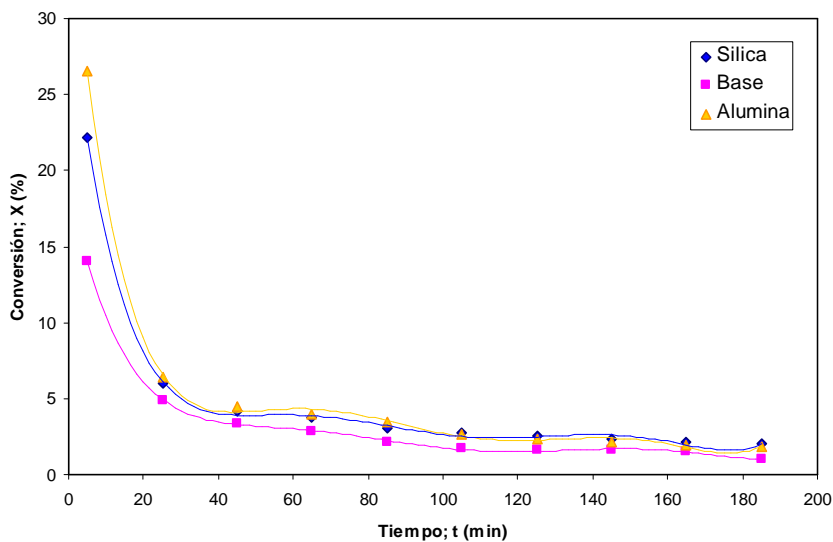


Figura 16. Conversión en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 para $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $30\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano en la alimentación del 100%.

Es importante notar que para todas las concentraciones de n-butano utilizadas, los catalizadores soportados presentan una mayor conversión a lo largo del tiempo en operación. El soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A16) aparece como levemente más activo que

el soportado sobre SiO₂ (S16), y ambos como más activos que el catalizador másico (B16).

Las mayores conversiones que se obtuvieron sobre los catalizadores A16, S16 y B16 a un tiempo en operación de 5 minutos fueron del 27, 22 y 14 % respectivamente, valores que se alcanzaron cuando se alimenta al reactor n-butano puro (figura 16).

Resumiendo se puede decir que la evolución de la actividad con el tiempo en operación es similar en forma para todos los casos, que la misma aumenta con el aumento de la temperatura y de la concentración de n-butano alimentado, del tiempo de contacto y que es mayor para los catalizadores soportados.

4.6. Análisis de las selectividades obtenidas con los tres catalizadores.

A continuación se analizan los resultados de selectividades obtenidas sobre los tres catalizadores (A16, B16 y S16) en función del tiempo en operación para una temperatura de 550 °C, un tiempo de contacto de 30 (g_{cat}·min/mol_{total}), y para distintas concentraciones de n-butano en la alimentación al reactor.

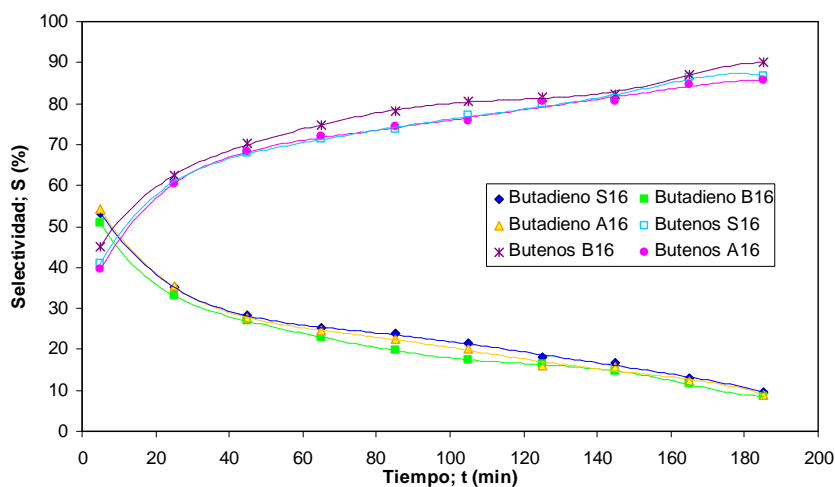


Figura 17. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de 550 °C, un tiempo de contacto de 30 (g_{cat} min/mol_{total}) y una concentración de n-butano igual al 10%.

En la figura 17 se observan los resultados obtenidos en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de reacción de 550°C, un tiempo de contacto de 30 (g_{cat}·min/mol_{total}) y una concentración de

n-butano a la entrada del 10%. Como puede observarse los tres catalizadores muestran comportamientos muy similares. Las selectividades hacia butenos incrementándose con el tiempo en operación y las selectividades a butadieno disminuyendo. También se observa que las selectividades hacia butadieno son mayores a tiempos bajos de operación para luego cruzarse con las correspondientes a selectividades hacia butenos.

En las figuras 18, 19 y 20 se presenta la evolución de las selectividades en función del tiempo en operación para distintas concentraciones de n-butano en la alimentación.

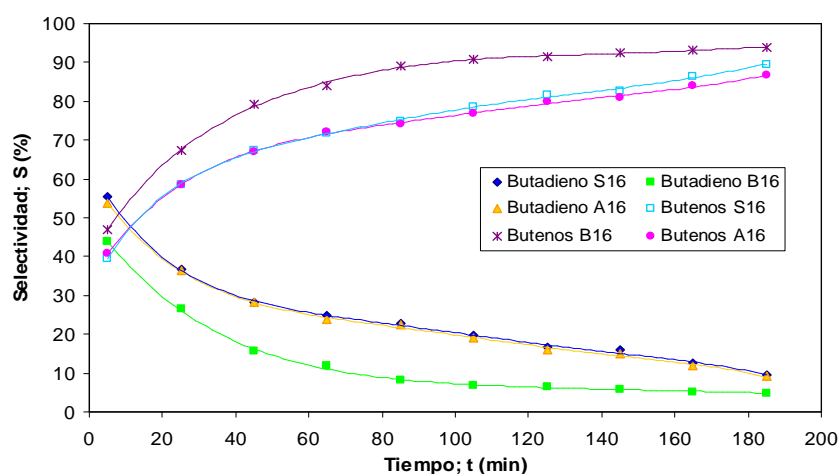


Figura 18. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de 550 °C, un tiempo de contacto de 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$) y una concentración de n-butano igual al 40%.

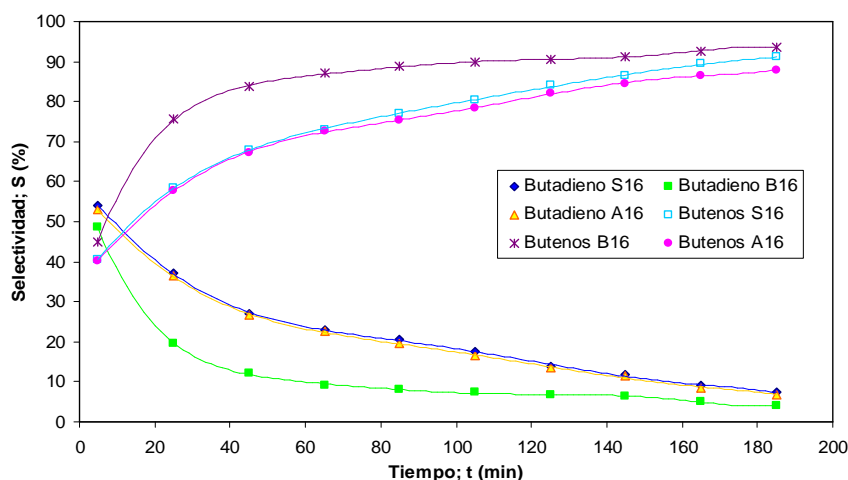


Figura 19. Selectividades en función del tiempo en operación obtenida sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de 550 °C, un tiempo de contacto de 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$) y una concentración de n-butano igual al 70%.

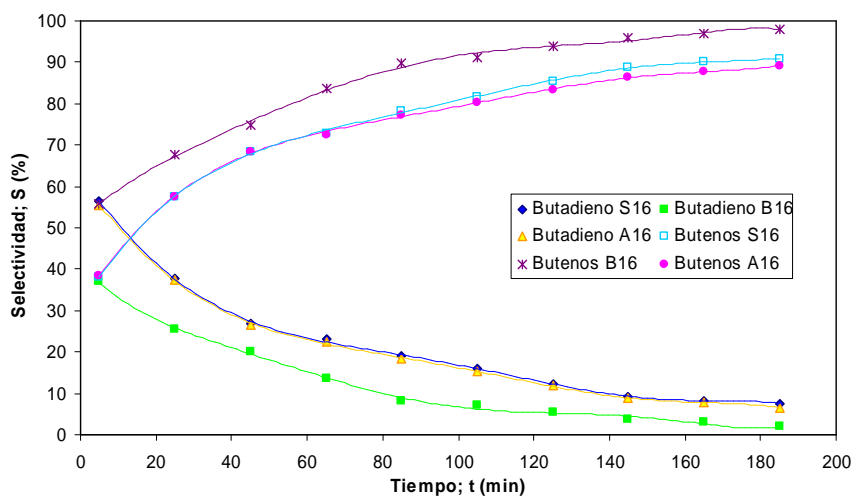


Figura 20. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de 550 °C, un tiempo de contacto de 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$) y una concentración de n-butano igual al 100%.

En estas figuras se observa que los tres catalizadores presentan las mismas tendencias. Sin embargo deben notarse las notables diferencias en las selectividades entre el catalizador másico (B16) y los catalizadores soportados (A16, S16). Éstos últimos son alrededor de un 10% más selectivo hacia butadieno para un tiempo en operación de 5 minutos. Sin embargo, una vez superado un tiempo en operación relativamente corto, las selectividades hacia butenos se hacen sensiblemente mayores. Cabe destacar que concentraciones de n-butano iguales al 40% y al 100%, el catalizador másico (B16) muestra que el punto de cruce sucede a tiempos menores a los 5 minutos en operación por lo que no se lo observa en las figuras 18 y 20 mostrándolo siempre con selectividades hacia butenos superiores a las hacia butadieno.

La selectividad hacia butadieno sólo es mayor que hacia los butenos antes del cruce de la gráfica, es decir durante los primeros minutos de reacción. Una vez transcurridos aproximadamente 17 minutos los tres catalizadores son más selectivos hacia butenos. Este comportamiento es atribuible a que el consumo de oxígeno para producir butadieno es el doble del necesario para producir butenos. Al disminuir la disponibilidad de oxígeno sobre los centros activos, la conversión del butano y de los

butenos hacia el butadieno se hace cada vez más difícil por lo se ve favorecida la selectividad hacia los butenos.

Inicialmente existe una cantidad de oxígeno máxima en la superficie del catalizador, lo cual facilita la extracción de los cuatro átomos de hidrogeno de la molécula de n-butano para formar el butadieno, lo que explica la selectividad hacia el butadieno en los primeros minutos de reacción. A medida que el oxígeno presente en la superficie del catalizador se va agotando (disminuyendo el estado de oxidación del catalizador), disminuye la formación de butadieno y se favorece la formación de butenos. De acuerdo a estos resultados es recomendable trabajar a tiempos en operación menores a los 17 minutos de reacción aproximadamente si se quiere conservar una selectividad alta hacia butadienos, y que sería recomendable encontrar una forma de mantener más alto el nivel de oxidación de la superficie del catalizador aumentando la difusividad del oxígeno móvil de la red. También se observa que las selectividades que presenta el catalizador B16 hacia los butenos fueron siempre mayores en comparación con los demás catalizadores (Figuras 17, 18, 19 y 20)

Los estudios de la evolución de las selectividades en función del tiempo en operación a una temperatura de 550 °C, también se realizaron para tiempos de contacto 5 y 15 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$) para los tres catalizadores con una concentración del 10% de n-butano. Las tendencias observadas son análogas a las presentadas en esta sección, y por razones de espacio sólo se mostraron las gráficas correspondientes al tiempo de contacto 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$). Los resultados gráficos restantes se muestran en el Apéndice E y las tablas completas se presentan en el Apéndice D.

Después de haber estudiado los resultados de la variación de las selectividades con el aumento de la concentración de n-butano en la alimentación al reactor, se puede concluir que al incrementar la concentración de n-butano se favorece la selectividad hacia butadieno, en los primeros minutos de reacción. Esto pareciera indicar que bajo las condiciones de operación el incremento de la concentración de n-butano favorece las reacciones de transformación directa a butadieno, probablemente sobre los centros más selectivos.

Al observar el comportamiento favorable de los catalizadores para tiempo de contacto de 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$), se consideró oportuno aumentar el tiempo de contacto hasta 50 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} / \text{mol}_{\text{total}}$). Este estudio se limitó a los catalizadores soportados, ya que estos presentaron la mayor conversión y mayor selectividad a butadienos. Los resultados obtenidos son los que se exhiben a continuación.

En primer lugar se presenta la gráfica de conversión en función del tiempo en reacción para dos concentraciones diferentes de reactivo alimentado al reactor, y luego se muestra la distribución de selectividades.

En la figura 21 se presenta la variación de la conversión con el tiempo de reacción para una concentración en la alimentación de n-butano del 40% y del 100%.

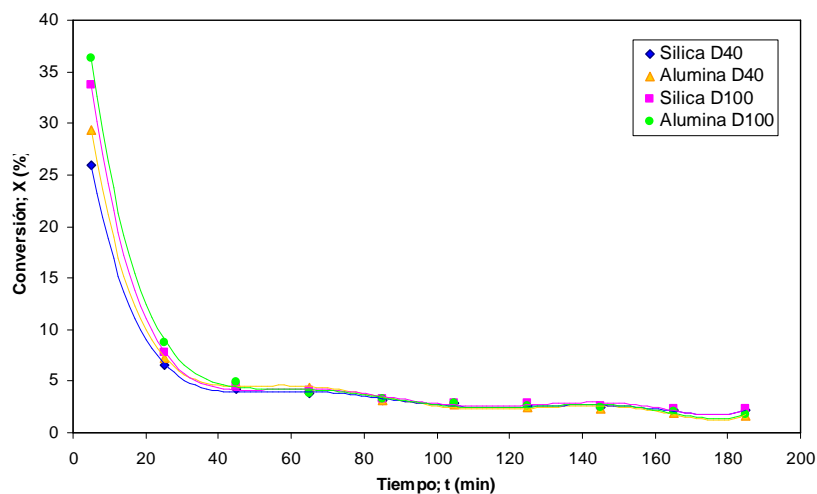


Figura 21. Conversión en función del tiempo en operación sobre los catalizadores B16, A16 y S16 para $T= 550$ °C, tiempo de contacto de 50 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min} / \text{mol}_{\text{total}}$) y concentraciones de n-butano en la alimentación del 40% y del 100%.

La máxima conversión se obtuvo alimentando n-butano puro y empleando el catalizador soportado sobre α -alúmina, tal como puede apreciarse en la figura 21. La diferencia de conversión entre los catalizadores soportados puede atribuirse a que la acidez del soporte tiene influencia sobre la estructura de la fase activa.

En cuanto a las tendencias de las curvas, son bastantes similares y luego de los dos primeros puntos prácticamente se superponen cuando llegan a la zona de control difusional. Cabe destacar que para el primer punto de las cuatro curvas las conversiones son diferentes, pero cuando decrecen en el segundo punto son muy

similares, tanto para las dos concentraciones como para ambos catalizadores. En consecuencia puede decirse que a partir de los 25 minutos en operación, el efecto del soporte y de concentración de n-butano en la alimentación se hace indistinguible. De los resultados obtenidos se puede concluir que la deshidrogenación oxidativa anaeróbica de n-butano bajo las condiciones de operación y alimentación estudiadas no puede prolongarse más allá de los primeros minutos de reacción.

En la figura 22 y 23, se muestra la influencia que tiene la composición de n-butano en la alimentación para $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$, sobre la selectividad a butenos y a butadienos obtenidas sobre los catalizadores soportados.

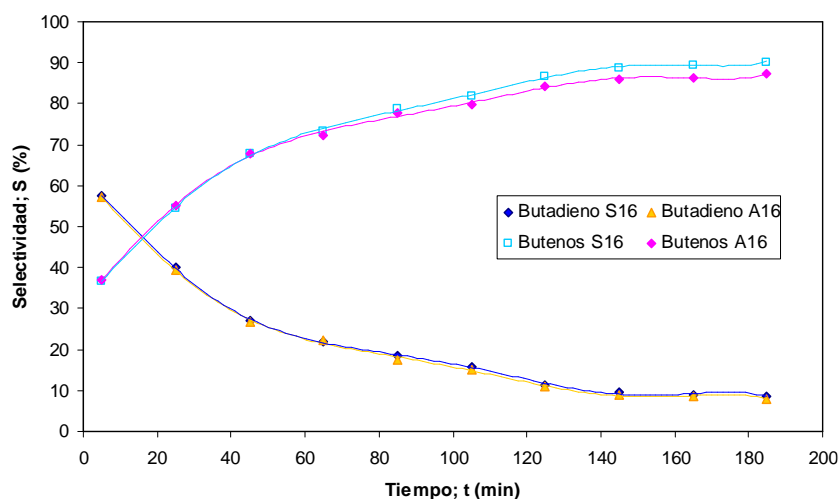


Figura 22. Selectividades hacia butenos y butadieno en función del tiempo en operación para los catalizadores A16 y S16 a $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una composición de entrada del 40% en n-butano.

Al observar la figura 22 se aprecia un comportamiento similar a las curvas de selectividad estudiadas anteriormente, la diferencia primordial radica en que el cruce ocurre muy cercano a los 20 minutos, lo cual asegura un mayor rango donde los catalizadores A16 y S16 son más selectivos a butadieno. Además se puede observar que la mayor selectividad a butadieno para estas condiciones de operación es del 59% alcanzada por el catalizador soportado sobre sílica.

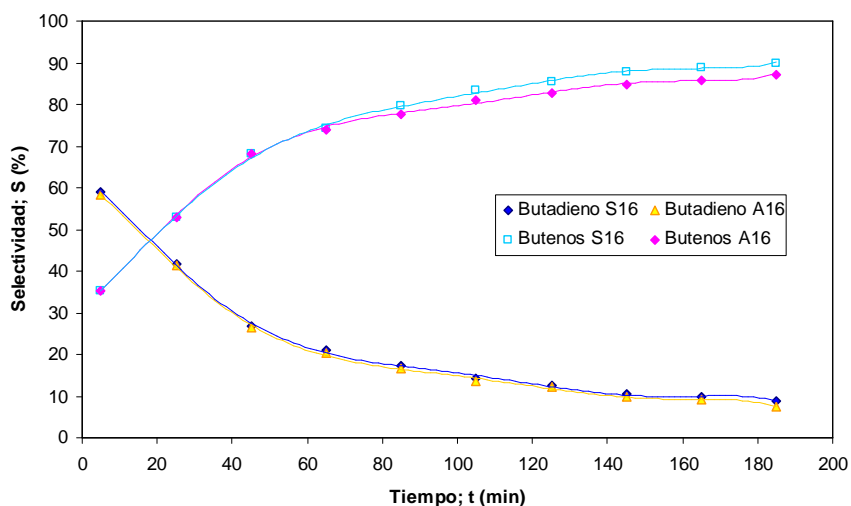


Figura 23. Selectividades hacia butenos y butadieno en función del tiempo en operación para los catalizadores A16 y S16 a $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una composición de entrada del 100% en n-butano

Se puede observar que entre las figuras 22 y 23, no existe una diferencia notable en cuanto a la tendencia de comportamiento para ambos catalizadores soportados. Sin embargo el cruce de selectividades ocurre aproximadamente a los 20 minutos, lo cual asegura un mayor rango de operabilidad del reactor empacado con el catalizador A16 o el S16 manteniendo la selectividad a butadieno más elevada que a butenos. En las figuras puede observarse que la naturaleza del soporte no introduce cambios significativos en la selectividad para tiempo de contacto $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una temperatura de reacción $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Según los resultados obtenidos con este tiempo de contacto es posible alcanzar selectividades hacia butadieno cercanas al 60% para los primeros minutos de reacción. Una vez alcanzados los 20 minutos de reacción ambos catalizadores resultaron más selectivos a butenos para un tiempos de contacto igual a $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$.

4.7. Comparación entre los resultados obtenidos en el presente estudio con los valores obtenidos en trabajos anteriores.

En esta sección se comparan los resultados de selectividad obtenidos en función de la conversión de n-butano en este trabajo, con los obtenidos sobre los mismos

catalizadores en dos estudios anteriores realizados por otros autores, los cuales realizaron sus experiencias bajo las mismas condiciones de temperatura de reacción (550 °C) y el mismo tiempo de contacto 50 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$), empleando el mismo sistema de reacción utilizado en el trabajo actual.

A continuación se presentan en forma gráfica los resultados de selectividad en función del número de pulsos sobre el catalizador A16 obtenidos por Hernández y Vásquez (2006), quienes trabajaron en condiciones de operación anaeróbica, y los obtenidos por Dávila y Ojeda (2006) empleando el mismo catalizador bajo condiciones de operación aeróbica. El presente estudio se diferencia de los anteriores en que se trabajó en forma continua bajo condiciones anaeróbicas, y resulta interesante apreciar la influencia de estas variables en cuanto a la distribución de productos y a las conversiones obtenidas a la temperatura y tiempo de contacto a que se hace referencia.

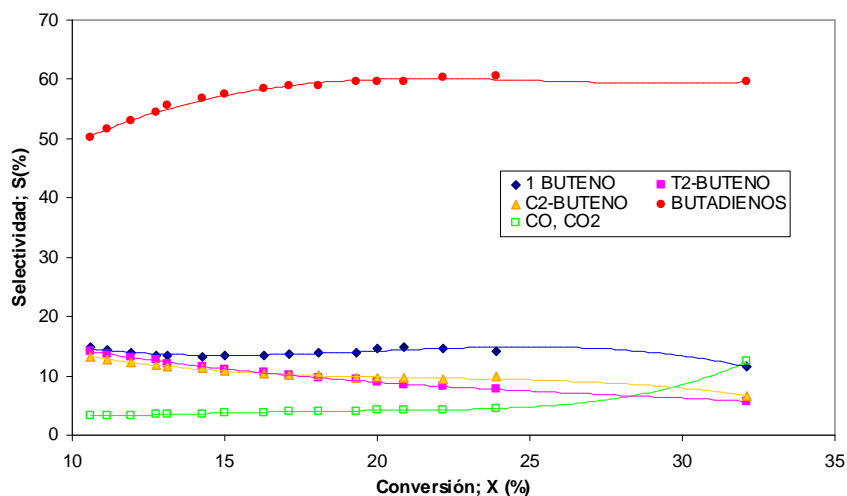


Figura 24. Variación de las selectividades en función de la conversión a $T= 550$ °C, tiempo de contacto de 50 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$) empleando el catalizador α -alúmina bajo condiciones anaeróbicas y la técnica de pulsos. (Hernández y Vásquez, 2006).

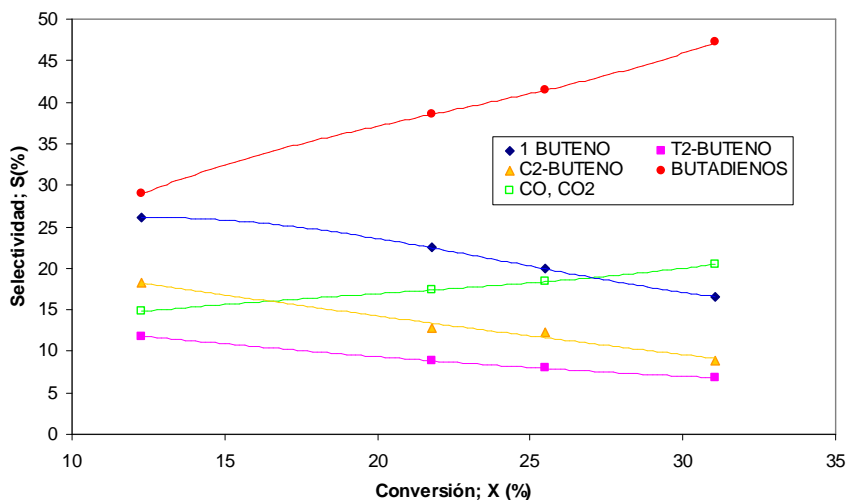


Figura 25. Variación de las selectividades en función de la conversión a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ empleando el catalizador α -alúmina bajo condiciones aeróbicas (Dávila y Ojeda, 2006)

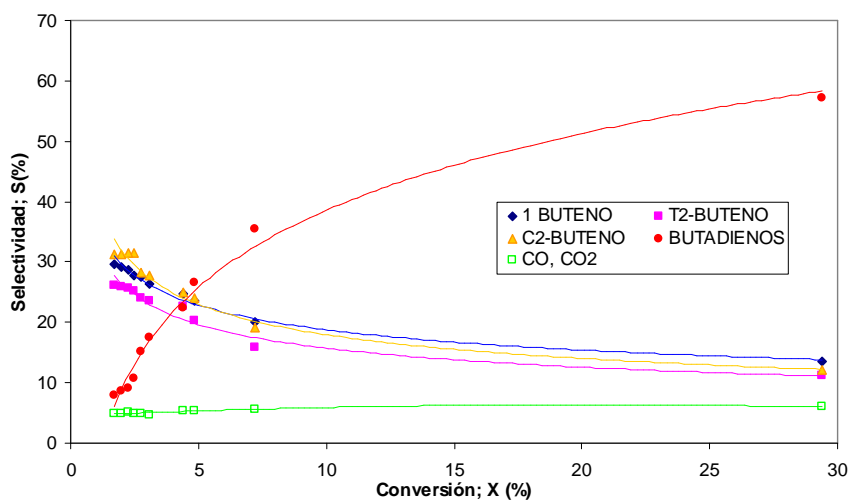


Figura 26. Variación de las selectividades en función de la conversión a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ empleando el catalizador α -alúmina bajo condiciones de operación continua y anaeróbicas (estudio actual).

Al observar el comportamiento en las gráficas anteriores se aprecia que la selectividad hacia los CO_x es considerablemente menor cuando se opera bajo de operación anaeróbicas. La comparación entre las figuras 24 y 26 resulta difícil por la diferencia significativa en tiempos en operación del catalizador. Para la técnica por pulsos es sustancialmente menor que en el reactor de lecho empacado operado en

forma continua. Los resultados sin embargo muestran las mismas tendencias y confirman la existencia de un punto de cruce. En cambio los estudios realizados en condiciones aeróbicas muestran una producción de COx mayor y que aumenta con la conversión en detrimento de la selectividad total

En cuanto a la formación de butadienos, estos aumentan a medida que se incrementa la conversión; una tendencia que es común para los tres estudios, alcanzándose mayores porcentajes para condiciones anaeróbicas. Cabe destacar que las mejores conversiones en ausencia de oxígeno se obtienen para los primeros minutos de reacción, lo cual es indicativo de que la selectividad también depende del estado de oxidación del catalizador.

Para los estudios realizados en condiciones aeróbicas se alimenta una mezcla de n-butano con aire, por lo que el catalizador se mantiene en un estado elevado de oxidación favorable para la formación del butadieno pero también favorable para las reacciones de oxidación total.

La reacción de DOXH anaeróbica necesita emplear el oxígeno móvil reticular para la formación de butadienos ocasionando una reducción en la fase activa del catalizador, por lo que la actividad del mismo baja explicando el brusco descenso de la conversión que sufren estos sistemas a temperaturas y tiempos de contacto altos.

En estudios anteriores se observó que los catalizadores de óxidos de Magnesio y Vanadio soportados sobre óxidos de sílica y α -alúmina se presentaban como una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas y catalíticas de este tipo de catalizadores (Blanco y Reinoso 2000; entre otros). La sílica ha sido empleada frecuentemente como un soporte en catalizadores utilizados para la oxidación selectiva de hidrocarburos debido a que este soporte es de baja reactividad y tiene buenas propiedades físicas y mecánicas (proporciona alta resistencia a la atrición). Por esta razón se consideró conveniente estudiar el uso de la sílica 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 (De Risi y col., 2004), los cuales son productos de gran interés para este estudio.

Para observar el comportamiento de la selectividad hacia todos los productos de deshidrogenación y de oxidación en función de la conversión para los tres estudios citados utilizando el catalizador S16 se incorporan las siguientes figuras.

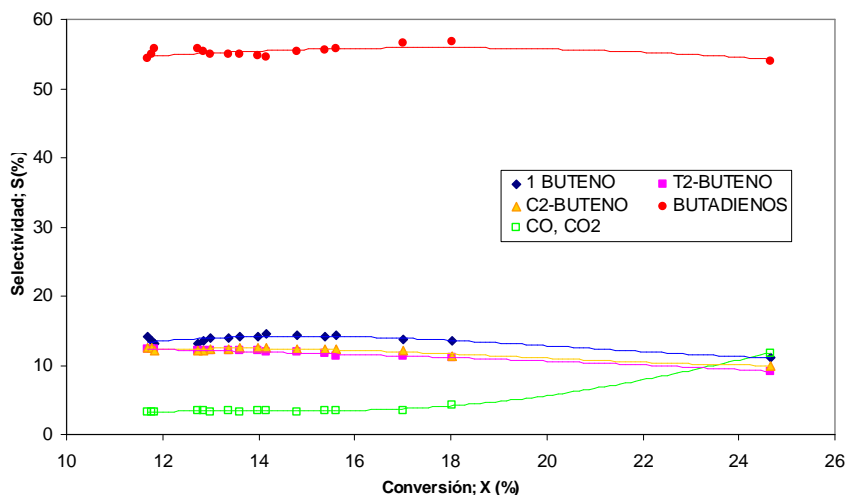


Figura 27. Variación de las selectividades en función de la conversión a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ empleando el catalizador S16 bajo condiciones anaeróbicas y la técnica de pulsos. (Hernández y Vásquez, 2006).

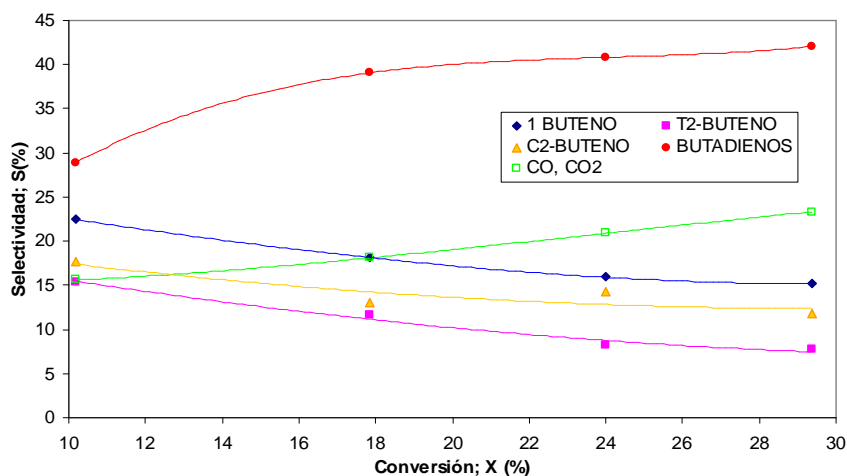


Figura 28. Variación de las selectividades en función de la conversión a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ empleando el catalizador S16 bajo condiciones aeróbicas (Dávila y Ojeda, 2006).

Como puede observarse, el catalizador S16 es más selectivo pero ligeramente menos activo cuando es operado en forma anaeróbica (Figura 28 y 29). Sin embargo, cuando se analizan las tendencias hacia los productos de deshidrogenación por separado, se

puede afirmar que el catalizador utilizado es más selectivo hacia la formación de butadieno cuando es operado bajo condiciones anaeróbicas que en condiciones aeróbicas.

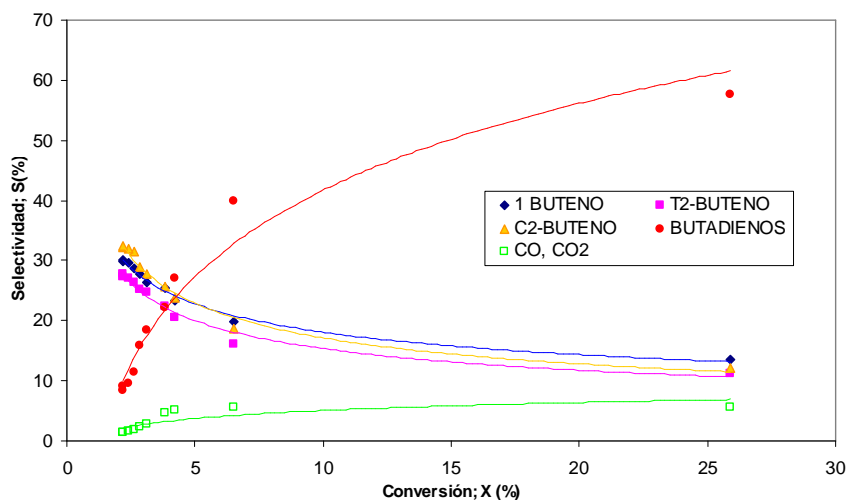


Figura 29. Variación de las selectividades en función de la conversión a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ empleando el catalizador S16 bajo condiciones de operación continua y anaeróbicas (estudio actual).

Como se puede apreciar en la figura 29, 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 autores Dávila y Ojeda en el año 2006, lo cual parece indicar que esta modificación en las condiciones de operación conduce a mejorar la selectividad del catalizador. Por otra parte, se consigue disminuir la selectividad hacia los productos de oxidación (CO y CO_2) en comparación con los resultados obtenidos en condiciones aeróbicas, lo cual permite concluir que en estas condiciones de operación los catalizadores soportados sobre sílica tienden a mejorar la selectividad hacia butadieno, que es el producto de mayor interés para este estudio.

A manera general el estudio realizado por Dávila y Ojeda en el año 2006, operando en condiciones aeróbicas permite obtener para ambos catalizadores conversiones semejantes pero un poco más altas con respecto a las conversiones obtenidas en los estudios realizados por Hernández y Vásquez (2006) y en el estudio actual (para

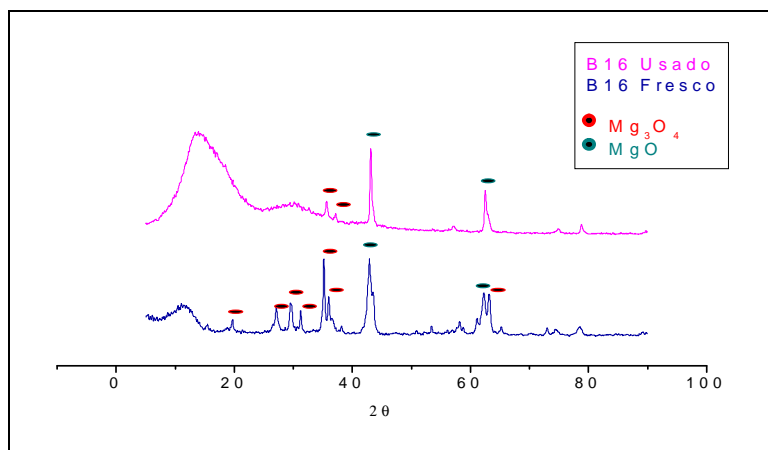
mayores detalles gráficos, ver Apéndice E). La selectividad hacia los butadienos aumenta en condiciones anaeróbicas y a su vez disminuye la selectividad a los CO_x. De esta manera, operando en condiciones anaeróbicas se puede corregir en gran medida el problema de la generación de gases de combustión que se presenta operando en condiciones aeróbicas, y se evita el uso de mezclas de hidrocarburos con aire que son potencialmente explosivas. Un inconveniente menor de la técnica utilizada en este estudio es que el catalizador debe ser sometido a ciclos periódicos de regeneración por oxidación. Adicionalmente la pequeña cantidad de coque que se deposita sobre el catalizador podría servir de combustible para elevar la temperatura de reoxidación del catalizador abaratando por esta vía los costos energéticos de operación.

Por otro lado el estudio actual, nos permitió corroborar los datos obtenidos por Hernández y Vásquez en el año 2006. Dichos autores operaron con la técnica de alimentación por pulso, la cual representa los primeros 5 minutos de reacción con respecto al estudio actual. Con el presente trabajo se amplió el conocimiento que se tiene con respecto al comportamiento que presentan los catalizadores A16 y S16 en la deshidrogenación Oxidativa de n-butano en condiciones de operación anaeróbicas continuas y se observan que los resultados son compatibles.

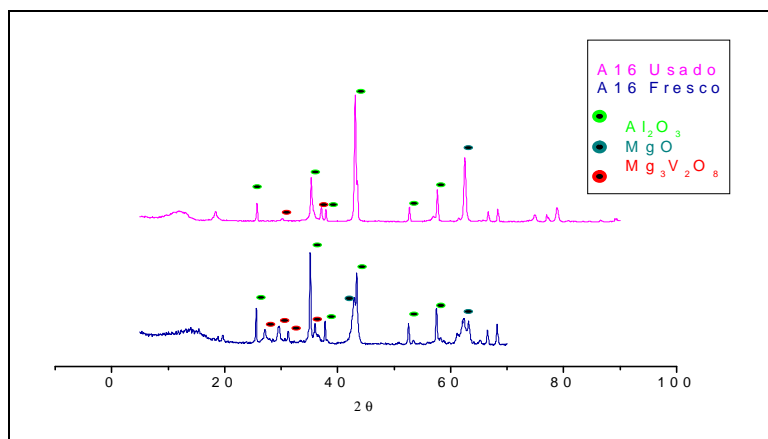
4.8. Técnicas de caracterización del catalizador másico y los soportados en α -alúmina y sílica

Los resultados de las técnicas de caracterización se exhiben a continuación en forma de gráficos, tales como, espectros de XPS, patrones de difracción y curvas de reducción a temperatura programada, tales como, espectros de XPS, patrones de difracción y curvas de reducción a temperatura programada.

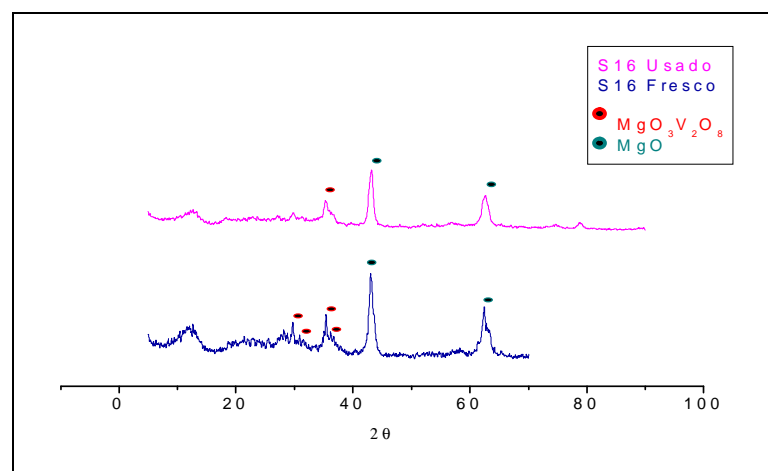
En general, los análisis son del tipo comparativo, entre los catalizadores frescos y los empleados en reacción a diferentes temperaturas, y tiempos de contacto. Se exponen, en primer término, los análisis de los resultados obtenidos mediante la difracción de rayos X, seguidos de los gráficos de reducción a temperatura y por ultimo se muestran los XPS.



(a)



(b)



(c)

Figura 30. Patrones de difracción de catalizadores másicos y soportados antes de utilizar y utilizados. (a) catalizador másico. (b) catalizador soportado en α - Al_2O_3 (c) catalizador soportado en SiO_2

Como se observa en la figura anterior, las fases principales que se forman en los tres catalizadores son la de orto-vanadato y la de óxido de magnesio. Para el caso del catalizador soportado en α - Al_2O_3 (Figura 30 b), se observa con color verde la fase correspondiente al soporte, por otro lado, en la difracción del catalizador soportado en sílica (Figura c) no se observa la fase correspondiente al óxido de sílica esto se debe a que esta no es cristalina.

Existen diferencias de intensidad entre cada uno de los catalizadores y las fases que se forman, pero lo fundamental es que la fase que predomina en los catalizadores son la de orto-vanadato ($\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$), y la de óxido de magnesio. Se ha demostrado que el complejo de vanadio es la fase activa, pues en su presencia se puede llevar a cabo la reacción (Armas, 2004), mientras MgO infiere una mayor basicidad a la superficie del catalizador, facilitando la desorción de los alquenos y aumenta así la selectividad a olefinas (Vidal; Michel, 2003).

En el catalizador soportado en α -alúmina, los picos de cada una de las fases se encuentran bien diferenciados, al igual que en los catalizadores máscicos. A diferencia del catalizador soportado en sílica donde se observa que los picos no están tan diferenciados, esto se debe principalmente a que la sílica no forma compuestos cristalinos por lo que no genera picos en el patrón de difracción y aumenta el ruido deteriorando la calidad del mismo, además por su mayor superficie específica las fases del Magnesio y Vanadio se encuentran más dispersas.

La diferencia principal entre los catalizadores frescos y usados, es la disminución de la fase cristalina orto-vanadato, en relación al óxido de magnesio. Como se nota en la figura 30 (a, b y c), en el catalizador usado las intensidades de los picos que corresponden a la fase de orto-vanadato disminuyen con respecto a las intensidades mostradas por el catalizador virgen, esto indica una disminución en la cristalinidad de esa fase. Por otra parte, también se observa el aumento aparente de intensidad de los picos correspondientes a la fase de óxido de magnesio, esto puede deberse al efecto que crea en el patrón de difracción la disminución de las intensidades de los picos correspondientes al orto-vanadato, es decir, al disminuir la intensidad de unos se ve aumentada la intensidad de los otros.

Los cambios de las intensidades de los picos de orto-vanadato pueden ser debidos a la reducción que se lleva a cabo durante el transcurso de la reacción en el catalizador, se sabe que en la DHOX el oxígeno gaseoso se consume solo después que el catalizador es parcialmente reducido y que en la superficie y sus alrededores, la fase que provee el oxígeno durante la reacción de redox es la del orto-vanadato (Creaser, 1998).

La bibliografía indica que el grado de cristalinidad de la fase activa se recupera luego de la re-oxidación del catalizador, ya que éste puede ser re-oxidado con éxito luego de una reducción profunda y que dicho proceso es mucho más rápido que la reducción en sí (López Nieto, 1998).

Después de observar estas graficas, se puede concluir que la reacción de DOHX tiene influencia en fase cristalina del catalizador y además que la especie de orto-vanadato disminuye cuando el catalizador esta en operación.

La influencia en los niveles de reacción sobre el catalizador también se nota en la superficie específica de los mismos. Esto se ve reflejado en la Tabla N° 6, la cual exhibe los resultados obtenidos en los análisis de superficie específica (BET) para los catalizadores B16, A16 y S16 frescos y usados en la DHOX de n-butano en condiciones anaeróbicas.

Tabla 6. Análisis de superficie específica (BET) para los catalizadores B16, A16 y S16 frescos y usados en la DHOX de n-butano en condiciones anaeróbicas

Catalizador	Fresco	Usado
	Superficie Específica (m ² /g)	Superficie Específica (m ² /g)
Másico	27	16
α -Alúmina	48	18
Sílica	80	88

De la tabla anterior se observa claramente que los catalizadores soportados muestran una superficie específica mayor que los no soportados. Esto se debe a que el soporte da una superficie de contacto más extensa del agente activo, además de su función mecánica (incremento en la resistencia a la abrasión)

Tanto el catalizador másico usado, como el soportado sobre alúmina presentan una disminución de superficie específica con respecto a los frescos, esto puede deberse a

que al momento de la oxidación, parte del carbono que se encontraba en la superficie del catalizador reacciona y desocupa de la superficie del mismo en forma de CO_2 .

Por otra parte se observa un aumento del área específica en el catalizador soportado sobre sílica con respecto al no utilizado. Este aumento concuerda con lo referido en la bibliografía y puede deberse a un incremento en la cantidad de carbono en la superficie (López Nieto, 1998).

A continuación se presentan los resultados de la caracterización mediante la técnica de XPS. En todos los casos que se estudiaron se obtuvo un solapamiento de las señales asociadas a distintos estados de oxidación de un mismo elemento, y para obtener la contribución individual de cada especie, se realizó una deconvolución de la señal.

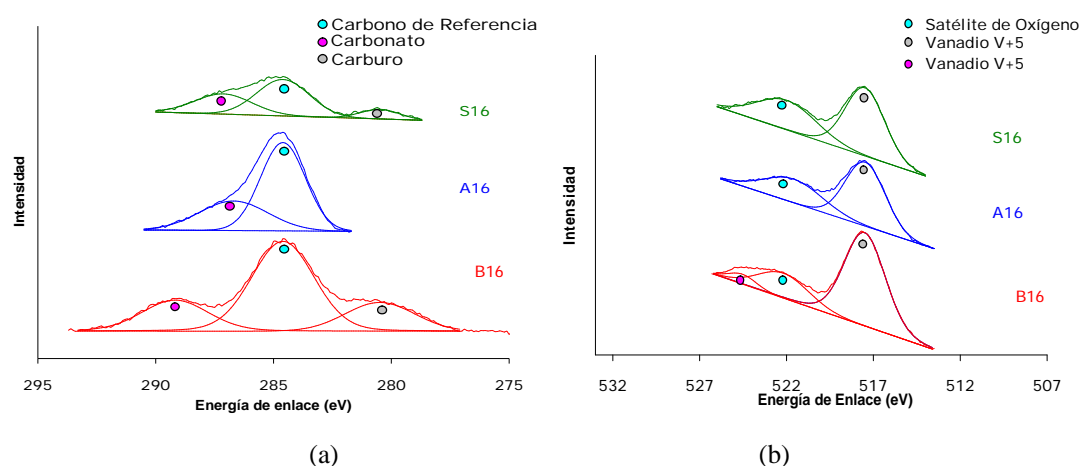


Figura 31. Deconvolución de catalizador B16; soportado en A16 y soportado en S16. Todos sin usar. (a) Deconvolución del carbono C1s. (b) Deconvolución del vanadio V2p

La contribución individual de cada especie correspondiente a diferentes estados de oxidación (deconvolución) de estos catalizadores, se obtuvo tomando como referencia el carbono C1s de energía de enlace 284,6 eV y corrigiendo por este valor cualquier desplazamiento observado en los picos de magnesio, vanadio y oxígeno (aluminio y silicio cuando apliquen). Así mismo, es importante resaltar que los espectro de XPS se grafican, por convención, de mayor a menor energía de enlace. En consecuencia cuando se haga mención de picos de baja energía de enlace, se está

haciendo referencia a picos que se encuentran hacia la derecha del gráfico y viceversa.

Si se observa la figura 31 (b) se obtuvo una señal de mayor intensidad y menor energía de enlace, en relación con las demás presentes en la figura. Ésta señal a 517,5 eV corresponde al V^{+5} y es de notar que es la única especie de vanadio presente en la superficie de los tres catalizadores (S16, A16 y B16). El pico que aparece a 524 eV para el catalizador B16 (identificada con el punto color rosa) también pertenece a V^{+5} pero con un número cuántico spin diferente. Ello no marca diferencia en las especies desde el punto de vista de especies activas. La señal que se encuentra a 522 eV de energía de ligadura está asociada a una señal satélite de oxígeno que normalmente aparece entre las dos señales de vanadio mencionadas. Dicho orbital, se obtiene debido a que por cada señal representativa existe una familia menor de picos a más bajas energías de enlace, que poseen intensidades y espaciamentos característicos del material del ánodo empleado en el momento de realizar el análisis experimental.

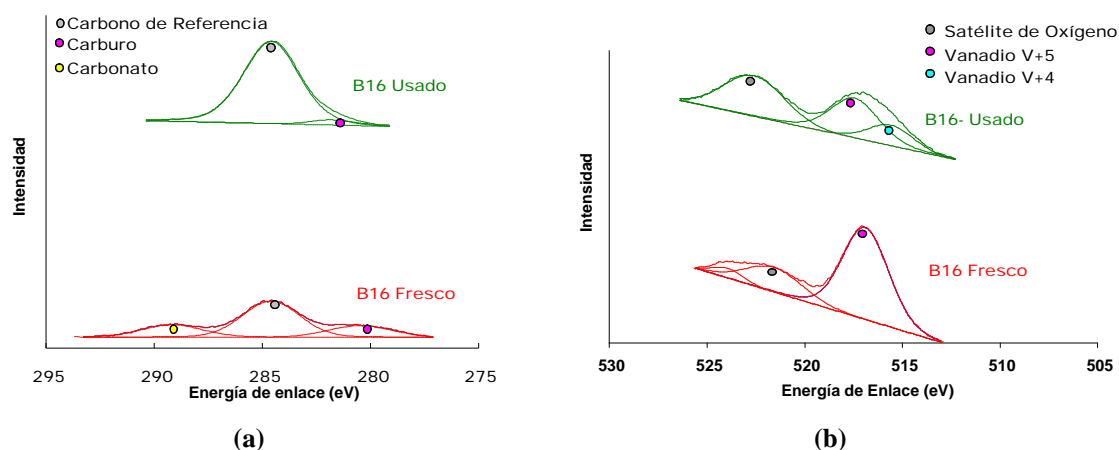


Figura 32. Deconvoluciones del catalizador másico B16 fresco y B16 usado. (a) Deconvoluciones de carbono. (b) Deconvoluciones de vanadio.

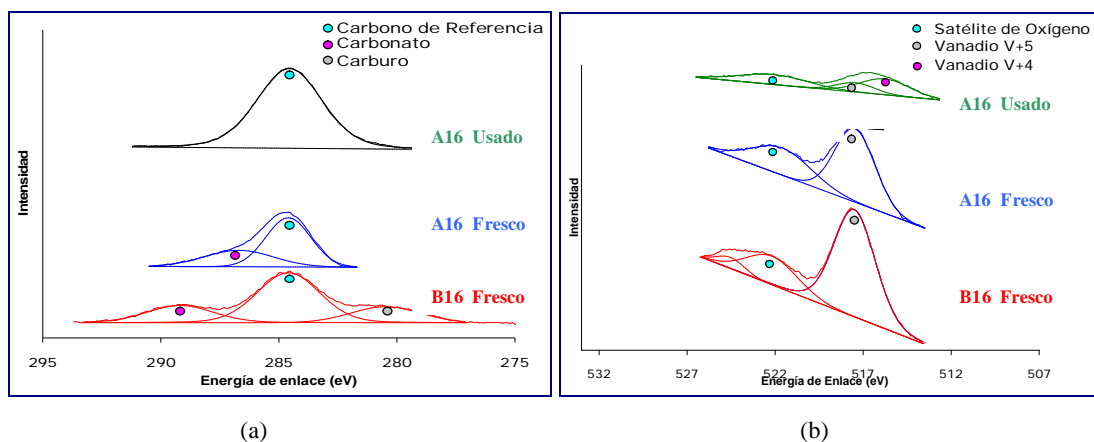
En la figura 32 (a) se muestran las deconvoluciones de los catalizadores B16 usado y B16 fresco correspondiente al carbono. Se observa un pico de mayor intensidad ubicado a una energía de enlace de 284,6 eV, uno de menor intensidad ubicado a 289,2 eV que se atribuye a una fase carburo, y otro a mayor energía de enlace 284,6 eV que se asocia con la presencia de una especie de carbonato de magnesio, el

único que puede encontrarse en esta muestra por la composición química que posee. La presencia de éste carbonato se puede corroborar con los resultados obtenidos en TGA.

En la figura 32 se observa que el pico de mayor área ubicado a 284,6 eV, que corresponde al carbono de referencia, aumenta en intensidad para el catalizador usado, y se debe a un incremento en la cantidad de carbono depositado en la superficie del catalizador. En cuanto a la especie de carbono de baja energía, el carbonato de magnesio que aparece en la deconvolución del catalizador másico sin utilizar, se observa que desaparece en el catalizador usado, lo cual se debe a que los tratamientos previos a los que se somete el catalizador los eliminan. También se observa (figura 32 b) que cuando el catalizador no ha sido utilizado la única especie de vanadio presente es la correspondiente al V^{+5} y que aparece a una energía de ligadura de 517,5 eV, mientras que una vez realizada la reacción (catalizador usado) se detecta que la intensidad de este pico disminuye y se advierte la aparición de un pico cuya posición corresponde a una energía de enlace de 515,6 eV correspondiente al vanadio V^{+4} .

Por otro lado, es sabido que las especies presentes en la superficie del catalizador tienen una influencia significativa en la actividad y selectividad del mismo. Como lo asegura (Blasco y col., 1995), “la actividad catalítica esta relacionada con el tipo de especie de vanadio presente en el catalizador”.

A continuación se exponen los resultados de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X obtenidos para los catalizadores soportados.



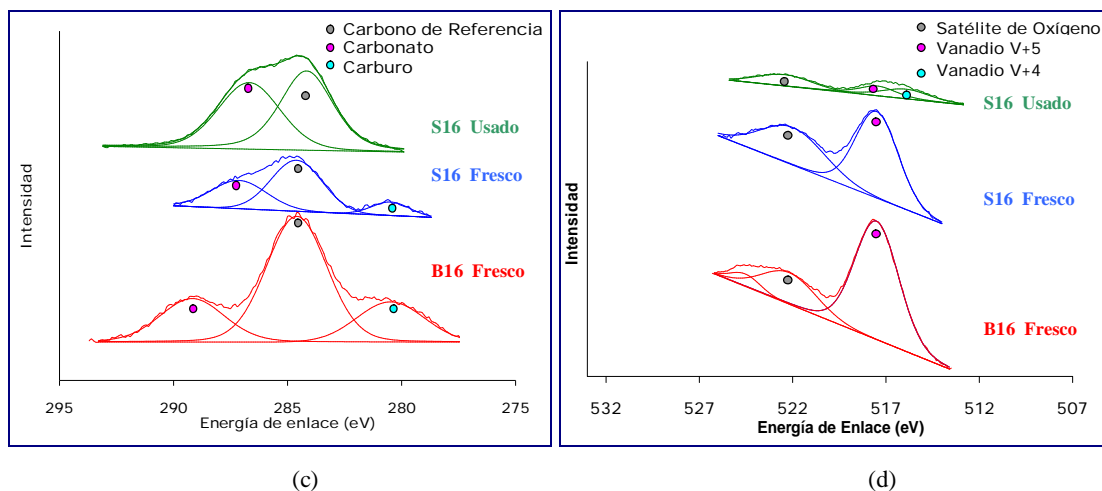


Figura 33. (a) Deconvoluciones de carbono para el catalizador soportado en alúmina. (b) Deconvolución de Vanadio para el catalizador soportado en alúmina. (c) Deconvoluciones de carbono para el catalizador soportado en sílica. (d) Deconvolución de Vanadio para el catalizador soportado en sílica.

En las figura 33 (a) puede notarse que, a excepción de lo observado sobre el catalizador S16, no se observan los picos relacionados con carbonato de magnesio, ya que cuando ocurre la reacción, dicho carbonato se descompone en óxido de magnesio y CO_2 . En cambio, para las deconvoluciones de carbono del catalizador soportado en sílica se observa que la fase carbonato no ha desaparecido, pareciendo que la sílica le brinda estabilidad y evita su desaparición total. Más aun la proporción de carbonatos crece con respecto al carbono de referencia dando la impresión de que este soporte, gracias a su alta porosidad, promueve la retención del CO_2 formado en la reacción. Para ambos soportes, se obtuvieron señales de carburos siendo estas las mismas especies que se presentaron anteriormente.

Por su parte, el vanadio en ambos casos se reduce hasta V^{+4} para los tiempos de contacto empleados. Esto se debe al consumo del oxígeno móvil de la red al producirse la DHOX de n-butano. A medida que la conversión total de n-butano aumenta una mayor cantidad de especies de ortovanadato presentes en el catalizador deben ceder su oxígeno, cambiando el estado de oxidación de los átomos de vanadio (Tellez y col., 1998).

A continuación se presentan las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura, obtenidas en el análisis termogravimétrico:

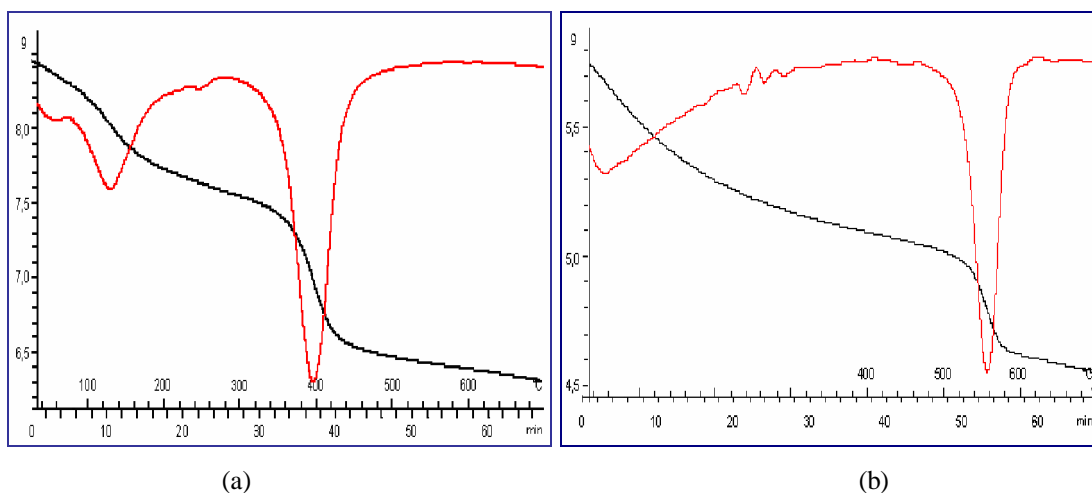


Figura 34. (a) Calentamiento en atmósfera de Nitrógeno (inerte). (b) Calentamiento en atmósfera de hidrógeno (reductora). Catalizador máscico. Negro: Pérdida de peso con el aumento de la temperatura. Rojo: Derivada de la pérdida de peso con el aumento de la temperatura.

En la figura 34 (a) se puede notar que al realizar un calentamiento del catalizador calcinado a 600 °C en una atmósfera inerte de nitrógeno, se obtienen dos picos asociados de pérdidas de peso, el primer pico, cuyo mínimo se encuentra cercano a 110 °C, corresponde a pérdida del agua que contiene el catalizador en forma de humedad. El segundo pico, con el mínimo en aproximadamente 400 °C aparece debido a la descomposición del carbonato de magnesio que se observó en los análisis de XPS. Este carbonato se forma en la superficie del catalizador debido a la presencia del óxido de magnesio que reacciona con el dióxido de carbono presente en el ambiente en el que se almacenó el catalizador.

En la figura 34 (b) se observa la pérdida de peso del catalizador en función de la temperatura cuando la atmósfera es reductora, en este caso en presencia de hidrógeno. Es de notar la ausencia del pico que aparece a 400 °C en la figura 34 (a), esto ratifica que la descomposición observada es netamente térmica y que obedece a la presencia del carbonato mencionado. Por el contrario, en aproximadamente 520 °C se observa el comienzo de una caída brusca de la curva de pérdida de peso y que al realizar la derivación numérica se traduce en un pico cuyo máximo se encuentra ubicado a 560 °C, ésta pérdida de peso se encuentra asociada a la reducción de las especies de vanadio presentes en la superficie del catalizador.

La aparición de las especies V^{+5} se corrobora con el análisis termogravimétrico.

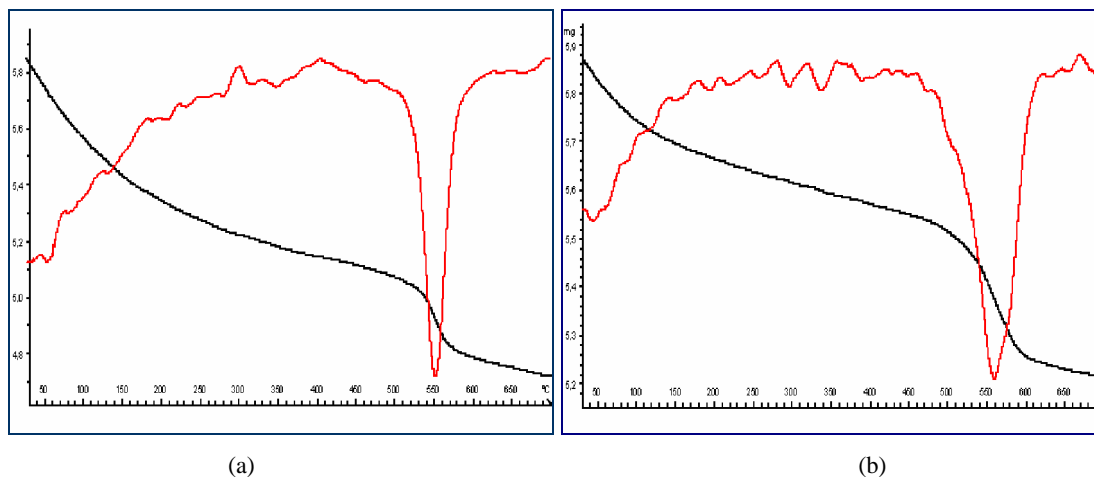


Figura 35. Calentamiento en atmósfera de hidrógeno (reductora). (a) α -alúmina. (b) Sílica. Ambos sin utilizar. Negro: Pérdida de peso con el aumento de la temperatura. Rojo: Derivada de la pérdida de peso con el aumento de la temperatura.

El pico de reducción observado en 550 °C corresponde al análisis del catalizador soportado en alúmina, esta señal debe aparecer mas cercano a los 600 °C pero debido a la presencia del soporte, se experimento un desplazamiento ya que la dispersión sobre el soporte facilita la reducción de la fase activa.

Por otro lado, además del magnesio presente en el promotor se encuentran especies de silicio y aluminio disponibles para adsorber CO_2 del ambiente. Con los análisis termogravimétricos que se presentan a continuación en la figura 36

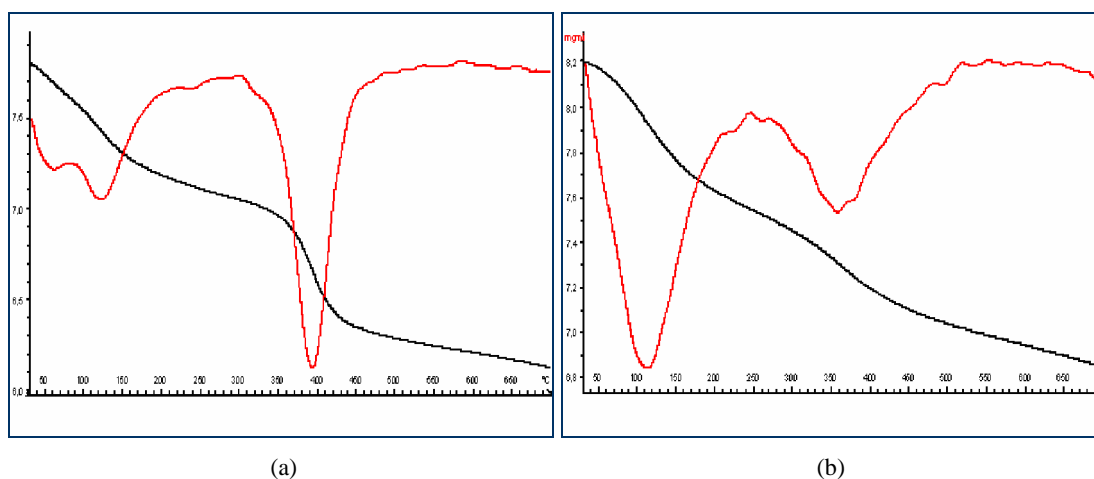


Figura 36. Calentamiento en atmósfera de Nitrógeno (inerte). (a) α -alúmina. (b) Sílica. Ambos sin utilizar. Negro: Pérdida de peso con el aumento de la temperatura. Rojo: Derivada de la pérdida de peso con el aumento de la temperatura.

Se puede identificar que la especie de carbonato obtenida en los análisis de XPS se corresponde a carbonato de magnesio, cuya descomposición ocurre nuevamente para los catalizadores soportados cerca de los 400 °C. Cabe destacar que estas figuras corresponden al calentamiento del catalizador en una atmósfera de nitrógeno (inerte), por lo que la señal observada no se debe a reducción de alguna especie en la superficie de la muestra. El ATG del catalizador soportado en sílica presenta menor definición que el másico y el soportado en alúmina debido a su carácter amorfo y a la menor cantidad de óxido de magnesio libre ya que parte de éste se neutraliza en los centros ácidos de la sílica, así como el desarreglo atómico puede llegar a interferir modificando las temperaturas características. Cercano a los 100 °C se observa una señal de mucho mayor tamaño que la del carbonato y esta relacionada con la humedad adsorbida. La diferencia entre la forma de los picos de agua obtenidos en ATG para los distintos soportes radica en el hecho de que la sílica por su alta porosidad tiende a adsorber mayores cantidades de agua del ambiente que la alúmina.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

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

5.1. Generales:

- ∅ La conversión se ve favorecida con el incremento de la temperatura y de la concentración de n-butano alimentada. Esto último es importante porque reduce enormemente la cantidad de gases inertes de los efluentes del reactor lo cual tiene una incidencia muy positiva sobre los costos de operación.
- ∅ Las mejores conversiones en ausencia de oxígeno se obtienen para los primeros minutos en operación reacción.
- ∅ Las selectividades a butadieno y a butenos dependen del estado de oxidación del catalizador.
- ∅ A partir de los 40 minutos en operación la disminución de la conversión no es tan pronunciada en comparación a la disminución de la conversión observada durante los primeros minutos.
- ∅ A medida que disminuye el estado de oxidación del catalizador, disminuye la actividad del mismo y la selectividad hacia el butadieno, dando origen al aumento de la selectividad hacia las olefinas.
- ∅ Se encontró que los catalizadores, al ser reoxidados vuelven a las conversiones y selectividades observadas sobre muestras frescas, lo cual es importante para futuras aplicaciones.

5.2. Catalizadores soportados

- ∅ El catalizador soportado en sílica fue más selectivo hacia el butadieno, pero sin embargo las diferencias son muy pequeñas.
- ∅ Los valores de selectividades obtenidos en este trabajo son similares a las obtenidas por Hernández y Vásquez (2006), y mayores a los obtenidos bajo condiciones aeróbicas por Dávila y Ojeda (2006).

5.3. Comparación entre catalizadores másicos y soportados

- ∅ A mayor tiempo de contacto se favorece el aumento de la conversión tanto en los catalizadores soportados, como en el másico. Se observó que la selectividad a butadieno aumenta sobre los catalizadores soportados y es mayor para el catalizador soportado en α -alúmina (A16). Esta tendencia se invirtió a los 20 minutos de reacción con el catalizador soportado en sílica (S16), pero las diferencias son pequeñas.
- ∅ Para el rango de temperaturas, tiempos de contactos y concentraciones de n-butano en la alimentación el catalizador másico fue más selectivo hacia los butenos.

CAPÍTULO V

RECOMENDACIONES

En esta sección se indican algunas recomendaciones que se sugieren con la finalidad de alcanzar mejoras en el desarrollo de la investigación concerniente al tema presentado en esta investigación.

- ∅ Llevar a cabo este estudio en una planta piloto, con la finalidad de encontrar alguna evidencia sobre la factibilidad de esta tecnología a nivel industrial.
- ∅ Ampliar el estudio de la deshidrogenación oxidativa de n-butano en ausencia de oxígeno molecular, con alimentación pura del reactante a diferentes tiempos de contacto y así estudiar la influencia que tiene sobre la actividad y selectividad.
- ∅ Profundizar el estudio de la deshidrogenación oxidativa de n-butano en ausencia de oxígeno molecular, sobre los catalizadores soportados en α -alúmina y sílica y así estudiar la influencia que tiene sobre la actividad y selectividad.
- ∅ Ampliar el estudio de la deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre los catalizadores soportados en α -alúmina y sílica en un reactor de lecho fluidizado para evaluar la resistencia a la atrición del catalizador.
- ∅ De acuerdo a estos resultados es recomendable trabajar a tiempos en operación menores a los 17 minutos de reacción aproximadamente si se quiere conservar una selectividad alta hacia butadienos, y que sería recomendable encontrar una forma de mantener más alto el nivel de oxidación de la superficie del catalizador aumentando la difusividad del oxígeno móvil de la red.

BIBLIOGRAFÍA



- Abello, M.C. Gomez, M.F., and Cadús, L. E. (1996), “*Oxidative Dehydrogenation of Propane Over Molybdenum Supported on MgO- γ -Al₂O₃*”. Ind. and Eng. Chemistry Research, 35, 2137-2143.
- Acevedo A., Armas N., Papa J (2002). “*Deshidrogenación oxidativa de n-pentano sobre catalizadores MgVO soportados y MgVO promovidos con galio y antimonio*”, Acta Científica Venezolana, 53 (Sup. 1), 341
- Albonetti, S., Cavani, F. and Trifiró, F. (1998), “*Key Aspects in Catalyst Design for the Selective Oxidation of Paraffins*”, Catal. Rev. Sci. Eng., 38, 413
- Andersen, P.J. ; Kung, H.H ; (1992) “*Proceeding of the 10th Int. Cong*”. Catal Budapest, pag 12
- Aritani, H., Tanaka, T., Funabiki, T., Yoshida, S., Eda, K., Sotani, N., Kudo, M., Hasegawa, S., (1996) “*Study of the Local Structure of Molybdenum-Magnesium Binary Oxides by Means of Mo L₃-Edge XANES and UV-Vi₃ Spectroscopy*”. Journal of Physical Chemistry, 100, 194-195.
- Armendariz y col. (1988) “*Estudio de catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de Hidrocarburos*” XI Simposio Iberoamericano de Catalisis Guanajuato, 975 – 981
- Armas M. (2004) “*Deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros*”. Tesis Doctoral, Barcelona, España.
- Armas N., López Nieto J. M., Papa J., Olsona B., Blanco C. and Reinoso N. (2001) “*Oxidative dehydrogenation of n-Butane over V-Mg-SiO₂ Catalysts*”, Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering in a CD, 10 pages in a CD [Reviewed].
- Armas N., López Nieto J. M., Papa J., Solsona B. y Pilonieta L. (2002). “*Dehydrogenation oxidative de n-butano sobre catalizadores de MgVO soportados y MgVO promovidos con galio y antimonio*”, Memorias del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porlamar, Margarita, Venezuela.
- Armas N., López Nieto J.M., Papa J., Solsona B. y Briceño A. (2003), “*Cinética y Mecanismo de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un Catalizador VMgO soportado en SiO₂*”, Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 26, Nro.2, p 117-126
- Bhattacharyya, D.; Bej. S.K.; Rao, M.S. (1992) “*Oxidative Dehydrogenation of n-butane to butadiene. Effect of Different Promoters on the Performance of vanadium-Magnesium Oxide catalysts*” Appl. Catal. 87, 29 – 43
- Blanco S. y Reinoso G. (2000) “*Deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre un catalizador V-Mg/SiO₂*”, Trabajo de Grado, Caracas, Venezuela.
- Blasco, T., López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vázquez, M.I., (1995) “*Influence of the Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalyst on their Catalytic*

- Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane*". J. Catal., 157, 271-282.
- Blasco, T., Dejoz, A., López Nieto, J.M., Marquez, F., Vázquez, M.I., (1998) "*Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores VO_x/MgO promovidos por Oxidos Metales de Transición*". Simposio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba-Argentina, pp. 897-902.
- Blasco, T., Galli, A., López Nieto, J.M. y Trifiró, F. (1997a) "*Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n-Butane on VO_x/Al₂O₃ Catalyst*". J. Catal 169
- Blasco, T., López Nieto, J.M., (1997b) "*Oxidative Dehydrogenation of Short Chain Alkanes on Supported Vanadium Oxide Catalysts*". Applied Catalysis A, 157, 117-142.
- Blasco, T., López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vázquez, M.I., (1995) "*Influence of the Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalyst on their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane*". J. Catal., 157, 271-282.
- Boutry, P.; Daumas, J.C.; Montarnal, R.; (1967), C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C 264 (1), 81
- Boutry, P., Coury, P.; Daumas, J.C.; Montarnal, R. (1968). "*Oxidation Déshydrogénante du n-butane sur Molibdate de Cobalt*". Bull. Soc. Chim. France 10, 4050 - 4056
- Briceño A. (2001), "*Mecanismo y Cinética de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador VMg/SiO₂*". Trabajo Especial de Grado, U.C.V.
- Cadús, L.E., Abello, M.C., Gomez, M.F., and Rivarola, J.B., (1996) "*Oxidative Dehydrogenation of Propane over Mg-Mo-O Catalysts*". Industrial and Engineering Chemistry Research, 35, 14-18.
- Cavani, F. and Trifiró, F. (1995)., "*The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as an Alternative Way for the Production of Light Olefins*", Catal. Today, 24, 307
- Cauzzi, D., Deltratti, M. Predieri, G., Tiripicchio, A., Kaddouri, A., Mazzochia, C., Tempesti, E., Armigliato, A., Vignali, C. (1999). "*Synthesis of MMoO₄/SiO₂ catalysts (M= Ni or Co) by a sol-gel route via silicon alkoxides*". Stabilization of β-NiMoO₄ at room temperature. Appl. Catal. 182, 125-135.
- Centi, G. (1991); S. Perhatoner, F. Trifiró, Res. Chem. Intermed. 5-49
- Centi, G., (1993) Vanadyl Pyrophosphate—A Critical Overview. Catalysis Today, 16, 5-26.
- Centi, G.; F. Trifiró, (1988) Chem. Rev. 88 55.

- Chaar, M.A., Patel, D., Kung, M., Kung, H.H. (1987). “*Selective oxidative dehydrogenation of n-butane over V-Mg-O catalysts*”. Journal of Catalysis, 105, 483-498.
- Chaar, M.A Patel, D., Kung, M., Kung, H.H (1988). “*Oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O catalysts*”. J. Catal., 109, 463.
- Concepción, P., Galli, A., López Nieto, J.M., Dejoz, Vázquez, M.I., (1996) “*On the Influence of the Acid-Base Character of Catalysts on the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes*”. Topics in Catalysis, 3, 451-460.
- Concepción P., López Nieto, J.M., Pérez Pariente J., (1995) “*Oxidative Dehydrogenation of Propane on VPO-5, V₂O₅/ALPO₄-5 and V₂O₅/MgO Catalysts*”. Nature of Selective Sites. Journal of Molecular Catalysis A: General 99, 173-182.
- Corma, A., López Nieto, J.M., Paredes, N., Pérez, M., Shen, Y., Cao, H., Suib, S.L., (1992). “*Oxidative Dehydrogenation of Propane over Supported Vanadium Oxide Catalysts*”. Studies in Surface Science and Catalysis, 72, 213-220.
- Corma, A., López Nieto, J.M. and Paredes N., (1993a). “*Preparations of V-Mg-O Catalysts: Nature of Active Species Precursors*”. Applied Catalysis A: General, 104, 161-174.
- Corma, A., López Nieto, J.M. and Paredes N., (1993b). “*Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium Supported on Magnesium Silicates*”. Applied Catalysis A: General 97, 159-175.
- Corma, A. López Nieto, J.M. and Paredes N., (1993c). “*Influence of the Preparation Methods of V-Mg-O Catalysts on their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of Propane*”. Journal of Catalysis, 144, 144-425.
- Corma, A., López Nieto, J. M., Paredes, N., Dejoz, A. and Vázquez, M. I. (1994) “*Oxidative Dehydrogenation of Propane and n-Butane on V-Mg Based Catalysts*”, Stud.Surf. Sci. Catal., 82, 113.
- Corma, A. (1995). “*Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions*”. Chem. Rev. 95, 559-614.
- Creaser D (1999). “*Transient Kinetic Analysis of the Oxidative Dehydrogenation of Propane*”. Journal of Catalysis. 182. 264-269.
- Dadyburjor, D.B., Jewur, S.S. and Ruckentein, E., (1979), Catal. Rev. Sci. Eng. 19, 293
- Dávila, K. y Ojeda, D., (2006) “*Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores Másicos y Soportados de Óxidos de Vanadio y Magnesio. Preparación, Comprobación y Comparación de su Comportamiento*”. Trabajo Especial de Grado. UCV Caracas, Venezuela.

- Dejoz, A. (1995). "*Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores de Oxido de Vanadio Soportado*". Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. España.
- Dejoz A., T.Blasco, N.Armas, B.Solsona, M.I.Vázquez, J.Papa, J.M. López Nieto (2001). "*Oxidative dehydrogenation of n-butane on SiO₂-supported VMgO mixed oxides catalysts*", proceedings of the "4 World Congress of Selective oxidation", Volume 1, p 79-81, Berlin, Germany
- Dejoz, A., López Nieto, J.M., Márquez, F., Vázquez, M.I., (1999) "*The Role of Molybdenum in Mo-Doped V-Mg-O Catalysts during the Oxidative Dehydrogenation of n-Butano*". Appl. Catal. A, 180, 83-94.
- Dejoz, A., López Nieto, J.M., Melo, F. y Vázquez, 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.
- De Abreu O., Mejías Y. y Rosillo C. (2003), "*Diseño de una planta para la producción de 1,3-butadieno a partir de la deshidrogenación oxidativa catalítica de n-butano*", Trabajo de Diseño, Univ. Central de Venezuela, Caracas.
- De Risi L. y Rosillo C. (2003), "*Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y n-Pentano sobre Catalizadores VMgO Soportados y Promovidos*". Trabajo Especial de Grado. UCV.
- Dickason, A.F (1975); U S Pat. 3,914,331
- Duvauchelle, N., Bordes, E., (1999). "*Influence of the Nanostructure and Morphology of (VO)₂P₂O₇ on its Catalytic Reactivity*". Catalysis Letter, 37, 81-88.
- Eon, J.G., Olier, R., Volta, J.C., (1994). "*Oxidate Dehydrogenation of Propane on γ -Al₂O₃-Supported Vanadium Oxides*". Journal of Catalysis, 145, 318-326.
- Farias A. y Pedroza R. (2005), "*Deshidrogenación Oxidativa de N-butano en contacto directo con oxígeno sobre catalizadores de oxido de magnesio y vanadio promovidos con molibdeno y galio*". Trabajo Especial de Grado. U.C.V.
- Galli A., López Nieto J. M., Dejoz A. and Vázquez M. I. (1995), "The effect of Potassium on the Selective Oxidation of n-Butane and Ethane over Al₂O₃-Supported Vanadia Catalysts", Cat. Lett., 34, 51.
- Gao, X., Ruíz, P., Xin, Q., Guo, X. and Delmon, B., (1994). "*Effect of Coexistence of Magnesium Vanadate Phase in the Selective Oxidation of Propane to Propene*". Journal of Catalysis, 148, 56-67.
- Grasselli, R.K. (1999). "*Advances and future trends in selective oxidation and ammoxidation catalysts*". catalysis today 49. 141-153.

- Hernández Y., Vásquez C. (2006) “*Deshidrogenación oxidativa del n-butano y su relación con el estado de oxidación del catalizador*”, Trabajo de Grado, U.C.V., Caracas, Venezuela.
- Hodnett, B.K. (1985) *Catal. Rev.* 27, 373
- Kaddouri, A., Mazzocchia, C., Tempesti, E., (1998). “*Propane and Isobutane Oxidative Dehydrogenation with K, Ca and P-doped α - and β Niqel Molybdate Catalysts*”. *Applied Catalysis A: General*, 169, L3-L7.
- Kung, H.H., Chaar, M.A. (1988). “*Oxidative Dehydrogenation of Alkanes to Unsaturated Hydrocarbons*” US Patent, 4,772,319, October 11.
- Kung, H.H., Chaar, M.A. (1988). US Patent, 4 772 319.
- Le Bars, J.; Vadrine, J.C.; Auroux, A.; (1992) “*Role of surface acidity on vanadia/silica catalysts used in the oxidative dehydrogenation of ethane*”. *Appl. Catal.* 88, 179 - 195
- Lee, K.H., Yoon, Y.S., Ueda, W. and Moro-oka (1997). “*An Evidence of Active Surface Mo Ox over MgMoO₄ for the Catalytic Oxidative Dehydrogenation of Propane*”. *Catalysis Letters* 46, 267-271.
- 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. (1975). “*Ingeniería de las Reacciones Químicas*”. Editorial Reverté. Barcelona-España. Págs. 505-560, 591-593.
- Levenspiel, O. (1987). “*Ingeniería de las reacciones químicas*”. (2da ed). México: Reverte, S.A.
- Levin, D. and Ying, J., (1997). “*Oxidative Dehydrogenation of Propane by Non-Stoichiometric Nickel Molybdates*”, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, 367-373.
- López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I., O’Leary, W., Cunningham, J., (1998) “*Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on MgO-Supported Vanadium Oxide Catalysts*”. *Applied Catalysis A*, 40, 215-228.
- 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*, 132, 41-59.
- López Nieto, J.M., Coenraads, R., Dejoz, A., Vázquez, M.I., (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*, 110, 443-452.

- 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.
- Maldonado-Hódar, F.J., Madeira, L.M., Portela, M.F., Martín-Aranda, (1996) “*Oxidative Dehydrogenation of Butane: Changes in Chemical, Structural and Catalytic behavior of C_s-doped Nickel Molybdate*”. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 111, 313-323.
- 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, 127-140.
- Martín-Aranda, R.M., Portela, M.F., Madeiras, L.M., Freire, F., (1995). “*Effect of Alkali Metal Promoters on Nickel Molybdate Catalysts and its Relevance to the Selective Oxidation*”. Applied Catalysis A, 127, 201-217.
- Mazzochia, C., Tempesti, E., Aboumradi, Ch. (1992) US Patent 5 086032.
- McKetta, John (1978) “*Encyclopedia of Chemical Processing and Design*”. Vol. 14 U.S.A. Marcel Dekker.
- Melo, F., López Nieto, J.M., Vivancos, J.L., Dejoz, A., Vázquez, M.I., (1998) “*Estudio Comparativo de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y Butenos sobre Catalizadores basados en Óxido de Vanadio Soportado*”. Simposio de Cartagena, 869-874.
- Meunier, F.C., Yasmeeen, A. Ross, J.R.H., (1997) “*Oxidative Dehydrogenation of Propene over Molibdenum – Containing Catalysts*”. Catalysis Today, 37, 33-42.
- Méndez, B. (2000). “*Memorias Taller de caracterización Básica de Materiales Catalíticos y adsorbentes*”. Mérida-Venezuela.
- Michalakos, P.M., Kung, M.C., Jahan, I. and Kung, H.H., (1993) “*Selectivity Patterns in Alkane Oxidation over Mg₃(VO₄)₂-MgO, Mg₂V₂O₇ and (VO)₂P₂O₇*”. J. Catal., 140, 226-242.
- Mori; Miyamoto, A.; Murakami, Y.; (1983) “*Structure sensitivity in the oxidations of butane, 1-butene, butadiene, and furan on V₂O₅ catalysts*” Appl. Catal., 6, 209
- Owen Kung, M.C.; Kung, H.H. (1992). “*The effect of oxide Structure and cation Reduction Potencial of Vanadates on the Selective Oxidative Dehydrogenation of Butane and Propane*” Catal. Lett. 12, 45-50.
- Owen; Kung, H.H (1993) “*Effect of cation Reducibility on Oxidative Dehydrogenation of Butane o Orthovanadates*” J. Molec. Catal. 79, 265-284
- Pantazidis, A., Auroux, A., Hermann, J.M., Mirodatos, C., (1996) “*Role of Acid-Base, Redox and Structural Properties of VMgO Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane*”. Catalysis Today, 32, 81-88.

- Pantazidis, A., Burrows, A., Kiely, C.J., Mirodatos, C. (1998) "Direct evidence of active surface reconstruction during the oxidative dehydrogenation of propane over VMgO catalyst". *Journal of Catalysis* 177, 325-334.
- Papa J., S. Marzuka, J. Brito and N. Guarán (2006) "Oxidative dehydrogenation of n-butane over VMgO catalysts supported and promoted with molybdenum and gallium", *Revista de la Facultad de Ingeniería*, 21, pag. 101.
- Papa J., Brito J.L., Marzuka S., Dávila K. D., Ojeda D. A. y Guarán N. (2007), "Preparación y evaluación de catalizadores máxicos y soportados a base de óxidos de vanadio y magnesio. DHOX de n-butano", *Revista de Ingeniería*, aceptado para su publicación.
- Pavan K., Naicker.(2005). "Surface Chemistry-Heterogeneous Catalysis". Thesis. University of Cape Town. USA.
- 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.
- Romero, L. C. (1984) y colb., *Rev. Latinoam. Ing. Quim. Apl.* 14, 193
- Ruiz, F; Benzo, J; Brito J. (2004). "Introducción a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Parte I: Aspectos fundamentales". *Revista de la sociedad Venezolana de Química*.
- Sham, E.L., Farfan Torres, E.M., Murgia, V., Romero, L.C., Gottifredy, J.C., (1998) "Efecto del Precursor de Molibdeno en la Oxideshidrogenación del n-Butano sobre Catalizadores MoO_3/Al_2O_3 ". Simposio Iberoamericano de Catalisis, Cartagena-Colombia, pp.1285-1290.
- Siew Hew Sam, D., Soenen, V. and Volta, J.C., (1990) "Oxidative Dehydrogenation of Propane over V-Mg-O Catalysts". *Journal of Catalysis*, 123, 417-435.
- Skoog, D. (1984). "Principios de Análisis Instrumental." (5ta ed). México: Nueva Editorial Interamericana. 1984.
- Soler, J., López Nieto, J. M., Herguido, J., Menéndez, M. and Santamaría, J (1998a). "Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on V/MgO Catalysts. Influence of the Type of Contactor", *Catal. Lett.* 50, 25.
- Soler, J., Herguido, J., Menéndez, M., Santamaría, J., López Nieto, J.M., (1998b) "Catalizadores de Vanadio Soportados para la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano en Reactor Redox de Lecho Fluidizado". Simposio Iberoamericano de Catálisis, Cartagena-Colombia, pp. 881-886.
- Soler, J., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menéndez, M., Santamaría, J., (1998c) "Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on V/MgO Catalysts". Influence of the Type of Contactor. *Catalysis Letter*, 50, 25-50.

- Soler, J., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menéndez, M., Santamaría, J. (1999) "*Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor*". Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, 90-97.
- Stepanov, G.A., Tsailingld, A.L., Levin, V.A., Pilipenko, F.S., (1981) "*The Catalytic Activity of Binary Oxide Systems in the Reaction of n-Butane Oxidative Dehydrogenation*". Studies in Surface Science and Catalysis, 78, 1293-1303-
- Stern, D.L., and Grasselli, R.K., (1997a) "*Mechanistic Aspects to Propane Oxidation over Ni-Co-Molybdate Catalysts*". 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, 357-365.
- Stern, D. L., and Grasselli, R.K., (1997b) "*Reaction Network and Kinetic of Propane Oxydehydrogenation over Nickel Cobalt Molybdate*". Journal Catalysis, 167, 560-569.
- Tapia, L.B., Aguilar, G.G. y Toledo, A., (1998) "*Efecto Promotor en los Catalizadores Cromo/Alúmina. Deshidrogenación de Isobutano a Isobutileno*". Simposio iberoamericano de Catálisis, Cartagena-Colombia, pp. 899-904.
- Tellez, C., Menéndez, M., Santamaría, J., (1998) "*Comparación de Diversos Catalizadores de Oxidos Mixtos en Reactores de Membrana de Pared Porosa en la Deshidrogenación Oxidativa de Butano*". XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis de Cartagena, 977-982.
- Téllez C., Menéndez M., Santamaría J. (1998), "*Kinetic Study of the Oxidative Dehydrogenation of Butane on V/Mg Catalysts*". J. of Catal., Vol. 183, 210-221.
- Trifiro, F., (1993) "*Key Properties of V-P Mixed Oxides in Selective Oxidation of Ca and C₅ n-Paraffins*". Catalysis Today, 16, 91-98.
- Ueda, W., Lee, K.H., Yoon, Y.S. and Moro-oka, Y., (1998) "*Selective Oxidative Dehydrogenation of Propane over Surface Molybdenum-enriched MgMoO₄ Catalyst*". Catalysis Today 44, 199-203.
- Van Den Bleek K., Van der Wiele P. J. and Van Den Berg, (1968) "*The effect of dilution on the degree of conversion in fixed bed catalytic reactors*". Chem.Eng. Sci., 24, 681
- Védrine, J., (1997) "*Molecular Approach to Active Sites on Metallic Oxides for Partial Oxidation Reactions*". 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, 61-72
- Vedrine, J.C., Coudurier, G. and Millet, J-M. M.(1997), "*Molecular Design of Active Sites in Partial Oxidation Reactions on Metallic Oxides*", Catal. Today 33.
- Venckhuysen, B.M.; D.E. Keller, (2003) "*Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis*". Catal. Today 78, 25-46.

- Vidal-Michel R, Hohn K. L. (2001). "*Effect of crystal size on the oxidative dehydrogenation of butane on V/MgO catalysts*". Journal of Catalysis. 127-136.
- 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.
- Vrieland, G.E., Khazai, B., Murchison, C.B., (1996a) "*Anaerobic Oxidation of Butane to Butadiene over Magnesium Molybdate Catalysts. I. Magnesia Supported Catalysts*". Applied Catalysis A: General, 134, 101-121
- Vrieland, G.E., Khazai, B., Murchison, C.B., (1996b) "*Anaerobic Oxidation of Butane to Butadiene over Magnesium Molybdate Catalysts. II. Magnesia Alúmina Supported Catalysts*", Applied Catalysis A: General, 134, 123-145.
- Wachs, I.E.; Y. Chen, J.-M. Jeng, L.E. Briand, T. Tanaka, (2003). "*Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides*". Catal. Today, 78, 13-23
- Yoon, Y.S., Ueda, W., and Moro-oka, (1995) "*Oxidate Dehydrogenation of Propane over Magnesium Molybdate Catalysts*". Catalysis Letters, 35, 57-64.

APÉNDICES



APÉNDICE A.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL***A. 1. Tratamiento del catalizador fresco.***

- a. Pesar 1,50 gr de catalizador fresco en una balanza analítica.
- b. Colocar la masa de catalizador fresco en una pieza para empastillaje.
- c. Aplicar una carga de 5 Ton de peso durante 2 min a la pieza de empastillaje que contiene el catalizador fresco empleando una prensa.
- d. Retirar el catalizador en forma de pastilla de la pieza para empastillaje y triturarlo en un mortero de ágata.
- e. Tamizar el catalizador triturado usando los tamices moleculares Sieve N°30 (600 μ m) y N°60 (250 μ m) respectivamente.
- f. Colocar las partículas retenidas en el tamiz Sieve N° 60 (250 μ m) en un vidrio de reloj y secarlo en la estufa a una temperatura de 100°C durante 24 horas.
- g. Pesar 1,00 gramos en la balanza analítica del catalizador seco e introducirlo en el reactor para formar el lecho catalítico.

A.2 Montaje del lecho catalítico.

- a. Se coloca una capa de lana de magnesia de aproximadamente $\frac{1}{4}$ cm en un extremo del reactor.
- b. Se llena una porción del reactor con carburundum entre la capa de lana de vidrio y cierto extremo en el centro del micro-reactor.
- c. Se agrega una capa de lana de magnesia de aproximadamente $\frac{1}{4}$ cm, para evitar que el carburundum se mezcle con el catalizador.
- d. Se agrega la masa del catalizador establecida, de manera tal que el catalizador se ubique exactamente en el centro del micro-reactor.
- e. Se coloca otra capa de lana de magnesia de aproximadamente $\frac{1}{4}$ cm, para evitar que el catalizador se mezcle con el carburundum que se va a colocar en el otro extremo.
- f. Se rellena el resto del espacio interior del reactor con carburundum.
- g. Por último se coloca otra capa de lana de vidrio de aproximadamente $\frac{1}{4}$ cm en el otro extremo del reactor.

A.3 Oxidación del Catalizador.

El procedimiento de oxidación en el ámbito experimental del catalizador se lleva a cabo de la siguiente manera:

- a. Verificar que el sistema no esté conectado al cromatógrafo, para evitar que el detector TDC se vea afectado por acción del aire.
- b. Colocar la válvula en posición para transporte de aire.
- c. Abrir la válvula del cilindro de aire sintético.
- d. Se aumenta la temperatura del horno del reactor 5 °C/min, hasta llegar a 600 °C empleando para ello el controlador de temperatura manteniendo esta temperatura por un periodo de tiempo de 3 horas.
- e. Finalmente se desciende la temperatura hasta la establecida para comenzar la reacción de DHOX de n-Butano.

A.4. Procedimiento para llevar a cabo la DHOX de n-Butano.

Antes que todo se ajustan las variables del controlador de temperatura del reactor de manera tal que se mantenga la temperatura en 540° C.

El procedimiento de DHOX del n-butano se lleva a cabo de la siguiente manera:

Encendido del Cromatógrafo:

- a. Colocar las válvulas correspondientes en las posiciones adecuadas para el transporte de Nitrógeno.
 - b. Abrir la válvula de la bombona de Nitrógeno y realizar una purga durante 5 min al reactor antes de conectarlo al cromatógrafo.
 - c. Conectar la salida del reactor al cromatógrafo de gases
 - d. Abrir las válvulas de los cilindros de gases para el encendido del cromatógrafo.
 - c. . Encender el cromatógrafo.
 - d. Se calibran los parámetros y flujos del cromatógrafo, de manera tal que se alcancen las condiciones necesarias para realizar las pruebas experimentales.
 - e. Al terminar de controlar los flujos, se presiona el botón de ignición y se verifica que la llama este encendida.
-

- f. Se envía desde el computador hasta el cromatógrafo el Método de Control, contenido en el programa del “6820 (G1180A)”. Esto se hace para que se alcancen las condiciones necesarias en el cromatógrafo para el análisis de las muestras y así obtener los resultados cromatográficos.
- g. Se espera aproximadamente 30 min. para que el sistema alcance condiciones estacionarias.
- h. Una vez alcanzadas las condiciones estacionarias, se abre la válvula de la bombona de n-Butano
- i. Se abre la válvula que surte de n-Butano al sistema de reacción. Y se espera el tiempo establecido para realizar la primera inyección.
- j. Antes de inyectar el n-butano, se envía la adquisición del Método de Control contenido en el programa del “6820 (G1180A)” Esto se realiza con la finalidad de preparar al cromatógrafo el fin de numerar cada prueba.
- k. Luego se procede a inyectar el pulso de n-butano al micro-reactor, colocando la válvula en la posición establecida para que entre al sistema de análisis cromatográfico.
- l. Cuando transcurre el tiempo de 20 minutos se procede a realizar la siguiente inyección; y así sucesivamente hasta alcanzar el objetivo deseado.
- m. En caso de continuar la evaluación con otro catalizador se desmonta el lecho catalítico, sino se procede a oxidar el catalizador usado siguiendo los pasos para la oxigenación del catalizador.

Apagado del Cromatógrafo:

- a. Se manda el Método Frío stand by.
- b. Cerrar las válvulas del cromatógrafo.
- c. Cerrar la bombona de aire sintético y el Hidrógeno
- d. Esperar que bajen las temperaturas del cromatógrafo para apagarlo.
- e. Cerrar todas las válvulas de regulación de gases del cromatógrafo

A.5 Desmontaje del lecho catalítico.

- a. Desconectar el reactor del sistema de reacción.
-

- b. Se extrae y se desecha la lana de vidrio colocada en los extremos del reactor así como también el carburundum.
- c. Se extraen y se desechan las capas de lana de magnesia que están situadas entre el carburundum y el catalizador.
- d. Se extrae el catalizador y se traspasa a un recipiente que contenga aproximadamente unos 2 mililitros de n-hexano, seguidamente se identifica, para su posterior caracterización.
- e. Se lava el reactor con agua y jabón, y posteriormente se seca con aire comprimido y se mete a la estufa por un tiempo de 5 a 10 min. En caso de utilizar otro catalizador se cura el reactor con Ácido nítrico.

APÉNDICE B.- 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 $30 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ min} / \text{mol}_{\text{tot}}$, a partir de una relación molar de $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{N}_2 = 10 / 90$.

Los cálculos para los flujos de gases para los tiempos de contacto 5, 15 y 50 se realizaron de forma similar.

B.1 Cálculo del flujo molar total de reactante.

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

$$\tau = \frac{W_{\text{cat}}}{\dot{F}} \quad (9)$$

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 ($\text{moles}_{\text{totales}} / \text{min}$)

$$\frac{W_{\text{cat}}}{\dot{F}} = 30 \text{ g}_{\text{cat}} / \text{moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1}$$

Para una masa de catalizador de 1 g, se tiene que el flujo molar total:

$$\dot{F} = \frac{1,0 \text{ g}_{\text{cat}}}{30 \text{ g}_{\text{cat}} / (\text{moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1})}$$

$$\dot{F} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1}$$

B.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 22400 cc a condiciones normales (25 °C y 1 atm), por medio de la siguiente ecuación:

$$\dot{V}_{C_4H_{10}} = \dot{F} * 22400 \text{ cc} \quad (10)$$

Donde:

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

$$\dot{V}_{C_4H_{10}} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1} * 22400 \frac{\text{cc}}{\text{moles}_{\text{totales}}}$$

$$\dot{V}_{C_4H_{10}} = 745,92 \text{ cc} / \text{min}$$

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.

B.3 Cálculo del flujo de nitrógeno alimentado.

Para la determinación del flujo de Nitrógeno (gas inerte) se tiene la relación $C_4H_{10}/N_2 = 10/90$. Por lo tanto el flujo volumétrico del nitrógeno es:

$$\ddot{V}_{N_2} = \frac{90 \times \dot{V}_{C_4H_{10}}}{10} \quad (11)$$

Donde:

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

$$\ddot{V}_{N_2} = \frac{90 \times 745,92}{10} = 6713,28 \text{ cc/min}$$

APÉNDICE C.- 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 30 g_{cat} * min /mol_{tot} y una relación molar CH₄/N₂=10/90.

C.1 Cálculo de la Fracción másica.

$$W_i = \frac{A_i}{A_t} \times 100 \quad (12)$$

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 217659,46 pA·s, y el área total de todos los compuestos orgánicos es 231034,32 pA·s, por lo tanto la fracción másica de este compuesto es:

$$W_i = \frac{217659,46}{231034,32} \times 100$$

$$W_i = 94,21 \%$$

C.2 Cálculo de la Fracción molar.

$$\eta_i = \frac{W_i}{PM_i \cdot \sum_{i=1}^x \frac{W_i}{PM_i}} \times 100 \quad (13)$$

Donde:

η_i : Fracción molar del compuesto “i” (%)

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

$$\eta_i = \frac{94,21}{58 \cdot \left(\frac{94,21}{58} + \frac{0,26}{58} + \frac{0,25}{16} + \frac{0,86}{56} + \frac{0,85}{56} + \frac{0,86}{56} + \frac{2,69}{52} \right)} \times 100$$

$$\eta_i = 93,22 \%$$

C.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:

$$R_i = \frac{\eta_i \cdot N_{C_i}}{\sum_{i=1}^x (\eta_i \cdot N_{C_i})} \times 100 \quad (14)$$

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/N₂ de 10/90:

$$R_{CO,CO_2} = \frac{0,91 \cdot 1}{(0,91 + 4 \cdot (0,27 + 93,22 + 0,88 + 0,87 + 0,87 + 2,97))} \times 100$$

$$R_{CO,CO_2} = 0,23 \%$$

C.4 Cálculo de la Conversión.

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

$$X = \sum_{i=1}^x R_i \quad (15)$$

Donde:

X : Conversión molar de n-butano (%)

$$X = 0,23 + 0,89 + 0,88 + 0,89 + 2,99$$

$$X = 5,88 \%$$

C.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":

$$S_i = \frac{R_i}{X} \times 100 \quad (16)$$

Donde:

S_i : Selectividad del compuesto "i" (%)

$$S_{CO,CO_2} = \frac{0,23}{5,88} \times 100$$

$$S_{CO,CO_2} = 3,91 \%$$

APÉNDICE D.- TABLA DE RESULTADOS

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores VMgO empleados para llevar a cabo la DHOX de n-butano a 550°C.

Nomenclatura empleada en las tablas:

X: Conversión de n-butano (%)

S_{COx}: Selectividad hacia los óxidos de carbono (%)

S_{Iso-C4}: Selectividad hacia el iso-butano (%)

S_{T=2C4}: Selectividad hacia el trans-2-buteno (%)

S_{1=C4}: Selectividad hacia el 1-buteno (%)

S_{C=2C4}: Selectividad hacia el cis-2-buteno (%)

S_{Butadieno}: Selectividad hacia el butadieno (%)

D.1 Catalizador Base (B16)

Tabla 7. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 5 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	1.62	1.04	0.87	0.85	0.77	0.64	0.54	0.53	0.52	0.51
S _{I=C4}	15.82	22.09	27.25	27.88	28.89	29.64	29.72	31.17	31.41	32.69
S _{T=2C4}	14.16	19.24	21.71	23.11	23.23	23.86	24.47	25.08	26.00	26.11
S _{C=2C4}	18.34	24.97	31.73	32.66	33.49	34.45	35.43	36.20	37.49	38.67
S _{Butadieno}	48.01	32.19	17.38	14.50	12.49	11.30	9.43	7.01	4.67	2.18
S _{Cox}	3.68	1.52	1.93	1.84	1.90	0.75	0.95	0.54	0.44	0.35

Tabla 8. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 15 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	3.69	1.73	1.43	1.18	0.99	0.85	0.75	0.68	0.63	0.58
S _{I=C4}	20.23	27.80	28.22	28.34	28.79	29.02	29.90	30.13	30.81	31.25
S _{T=2C4}	17.49	22.69	23.39	23.96	24.02	24.28	24.70	25.25	25.45	25.58
S _{C=2C4}	18.22	26.69	28.33	29.36	30.60	32.64	33.77	34.41	34.73	35.94
S _{Butadieno}	40.56	20.50	18.04	16.38	15.04	12.94	10.75	9.59	8.53	6.80
S _{Cox}	3.51	2.32	2.02	1.96	1.56	1.12	0.88	0.62	0.49	0.44

Tabla 9. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 470 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	1.64	1.20	1.09	0.92	0.85	0.84	0.64	0.59	0.58	0.57
S _{I=C4}	22.08	25.41	25.75	26.21	27.52	31.28	32.90	33.19	33.33	33.78
S _{T=2C4}	15.58	17.63	19.02	19.08	20.84	21.52	21.92	22.28	22.51	22.77
S _{C=2C4}	23.34	26.68	28.95	30.01	32.43	33.59	35.12	35.56	35.79	35.88
S _{Butadieno}	35.38	27.61	24.41	22.94	17.46	11.92	8.67	7.64	7.12	6.73
S _{Cox}	3.62	2.68	1.87	1.76	1.75	1.69	1.38	1.33	1.24	0.84

Tabla 10. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 490 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	3.42	1.95	1.45	1.21	0.97	0.87	0.71	0.65	0.60	0.59
S _{I=C4}	20.98	24.52	30.77	31.52	32.99	33.16	33.21	34.54	34.92	34.94
S _{T=2C4}	15.11	18.35	21.38	23.95	24.95	25.08	25.96	26.25	26.44	26.69
S _{C=2C4}	18.33	20.57	21.97	26.38	28.88	29.35	30.89	31.77	33.52	33.78
S _{Butadieno}	42.62	34.40	24.71	17.06	12.43	11.77	9.60	7.23	4.95	4.44
S _{Cox}	2.96	2.15	1.17	1.08	0.75	0.63	0.34	0.21	0.16	0.15

Tabla 11. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 510 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	3.90	2.19	1.48	1.24	1.03	0.91	0.80	0.71	0.64	0.62
S _{I=C4}	19.13	27.52	27.25	27.57	27.92	27.99	27.83	28.90	30.18	30.58
S _{T=2C4}	16.53	22.46	22.59	22.78	23.11	23.56	23.88	25.25	26.02	26.58
S _{C=2C4}	17.22	26.42	27.37	27.91	29.45	30.56	31.44	33.00	34.02	33.78
S _{Butadieno}	38.35	20.29	19.05	18.79	16.78	15.65	14.82	11.08	8.35	7.69
S _{Cox}	8.77	3.31	3.74	2.96	2.75	2.24	2.03	1.76	1.43	1.36

Tabla 12. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	4.41	2.41	1.84	1.51	1.23	1.11	1.11	0.94	0.83	0.81
S _{I=C4}	22.55	24.42	26.12	26.25	26.39	26.76	27.52	27.74	28.80	29.52
S _{T=2C4}	18.26	20.26	22.15	22.76	23.05	23.16	23.62	23.86	24.74	25.32
S _{C=2C4}	19.84	22.63	25.37	27.12	28.01	28.31	29.15	29.73	30.64	31.70
S _{Butadieno}	30.23	24.43	18.37	16.16	15.22	14.82	13.20	12.45	9.61	9.20
S _{Cox}	9.12	8.27	7.98	7.71	7.33	6.95	6.51	6.23	6.21	4.26

Tabla 13. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	5.88	3.51	2.51	1.65	1.43	1.25	1.14	1.00	0.88	0.80
S _{I=C4}	15.15	20.60	26.23	27.08	27.70	28.36	28.59	28.66	29.99	31.38
S _{T=2C4}	14.90	17.79	20.24	21.17	21.97	22.38	22.43	22.29	23.15	23.41
S _{C=2C4}	15.18	19.93	23.91	26.47	28.55	29.75	30.70	31.45	33.31	34.49
S _{Butadieno}	50.89	39.05	27.00	22.86	19.70	17.50	16.29	15.61	11.50	8.64
S _{Cox}	3.89	2.63	2.61	2.43	2.08	2.01	2.00	1.98	2.05	2.07

Tabla 14. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C_Rep., 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	5.72	3.58	2.62	1.76	1.34	1.15	1.13	1.03	0.93	0.92
S _{I=C4}	15.18	20.90	28.02	28.03	28.12	29.03	30.33	30.51	30.82	31.29
S _{T=2C4}	15.04	16.95	21.27	21.49	22.53	22.88	23.37	23.53	24.05	24.80
S _{C=2C4}	14.58	20.31	23.06	26.10	28.55	30.23	30.82	31.34	32.65	33.23
S _{Butadieno}	51.22	39.17	25.04	22.52	18.95	16.06	13.85	13.02	10.96	9.21
S _{Cox}	3.98	2.67	2.62	1.86	1.86	1.80	1.64	1.61	1.53	1.47

Tabla 15. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 40 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	7.18	3.74	2.39	1.58	1.32	1.20	1.15	1.06	0.99	0.89
S _{I=C4}	20.51	27.62	28.95	29.08	31.47	33.14	33.88	35.06	35.59	37.17
S _{T=2C4}	17.49	23.51	23.77	24.09	24.22	24.68	24.80	25.07	25.26	25.31
S _{C=2C4}	18.03	25.32	27.39	31.09	32.06	32.17	32.25	32.90	33.02	33.24
S _{Butadieno}	38.84	19.40	16.45	12.63	9.56	7.90	7.52	5.65	5.21	3.47
S _{Cox}	5.13	4.15	3.44	3.11	2.70	2.10	1.56	1.32	0.93	0.80

Tabla 16. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	10.25	4.34	2.85	2.15	1.50	1.44	1.17	1.05	0.94	0.93
S _{I=C4}	15.92	24.87	28.15	29.05	29.83	30.24	30.60	30.77	30.89	31.07
S _{T=2C4}	15.52	20.78	23.78	24.92	25.71	26.42	26.54	26.68	26.84	27.26
S _{C=2C4}	15.64	21.59	27.24	30.17	33.57	34.22	34.37	34.96	35.37	35.54
S _{Butadieno}	43.80	26.42	15.50	11.81	8.03	6.83	6.36	5.81	5.24	4.82
S _{Cox}	9.12	6.34	5.32	4.06	2.86	2.29	2.13	1.78	1.65	1.31

Tabla 17. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 70 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	8.74	3.93	2.68	1.71	1.45	1.28	1.24	1.15	1.01	0.95
S _{I=C4}	21.05	28.23	29.17	29.67	29.76	30.08	30.29	30.45	30.60	30.75
S _{T=2C4}	17.79	22.58	22.95	23.36	23.58	24.00	24.46	24.79	24.95	25.23
S _{C=2C4}	18.15	24.33	27.18	30.26	32.62	33.94	34.88	35.42	35.83	35.96
S _{Butadieno}	38.01	20.63	16.78	13.35	11.30	9.72	8.43	7.55	6.94	6.43
S _{Cox}	5.00	4.24	3.91	3.36	2.73	2.26	1.95	1.78	1.67	1.63

Tabla 18. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 70 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	11.51	4.60	3.00	2.16	1.65	1.53	1.21	1.08	1.03	0.96
S _{I=C4}	16.29	27.82	29.46	30.00	30.35	30.49	30.66	30.81	31.25	31.33
S _{T=2C4}	14.44	23.10	24.82	25.37	25.80	25.97	26.40	26.50	27.15	27.35
S _{C=2C4}	14.26	24.65	29.46	31.79	32.59	33.30	33.52	34.00	34.22	34.85
S _{Butadieno}	48.65	19.51	12.18	9.25	7.99	7.27	6.91	6.29	5.02	4.16
S _{Cox}	6.35	4.92	4.09	3.59	3.26	2.98	2.51	2.40	2.36	2.31

Tabla 19. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 100 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	9.01	5.35	2.82	2.01	1.69	1.50	1.39	1.24	1.05	0.97
S _{I=C4}	19.26	24.30	28.92	31.33	33.56	34.46	34.52	34.94	35.09	35.24
S _{T=2C4}	17.52	20.37	23.37	25.83	26.47	27.30	27.45	27.61	27.70	27.82
S _{C=2C4}	17.89	24.44	30.11	32.39	34.20	34.90	35.20	35.33	35.49	35.76
S _{Butadieno}	37.84	26.90	14.26	8.30	4.63	2.52	2.11	1.56	1.23	0.86
S _{Cox}	7.49	3.99	3.34	2.15	1.14	0.82	0.72	0.56	0.49	0.32

Tabla 20. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	13.81	4.85	3.39	2.94	2.14	1.69	1.62	1.57	1.53	1.05
S _{I=C4}	19.98	23.11	24.66	28.45	30.63	31.17	31.74	31.79	31.89	32.12
S _{T=2C4}	13.44	19.21	20.61	24.85	26.22	26.69	27.26	27.65	27.97	28.62
S _{C=2C4}	22.37	25.46	26.65	30.30	32.80	33.39	35.00	36.31	37.00	37.24
S _{Butadieno}	36.94	25.46	23.13	13.77	8.03	7.05	5.42	3.80	3.00	1.90
S _{Cox}	7.26	6.76	4.94	2.63	2.32	1.71	0.57	0.45	0.14	0.12

Tabla 21. Catalizador Base. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C_Rep., 100 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	14.06	4.89	3.37	2.85	2.17	1.69	1.59	1.58	1.54	1.04
S _{I=C4}	20.82	24.08	25.01	28.99	30.66	31.52	31.65	32.06	32.32	32.74
S _{T=2C4}	14.46	18.30	20.61	24.93	27.05	27.11	27.52	27.80	28.06	28.31
S _{C=2C4}	21.87	24.64	26.96	29.92	31.78	32.86	34.94	35.86	36.56	36.93
S _{Butadieno}	35.77	26.25	22.50	13.52	8.22	6.95	5.34	3.82	2.91	1.90
S _{Cox}	7.08	6.73	4.92	2.63	2.30	1.56	0.54	0.46	0.15	0.12

D.2 Catalizador α -Alúmina (A16)

Tabla 22. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 5 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	3.76	1.87	1.40	1.14	1.00	0.92	0.84	0.75	0.68	0.64
S _{I=C4}	18.21	24.09	25.46	25.88	26.16	27.78	30.76	31.52	31.80	32.29
S _{T=2C4}	14.80	21.21	22.15	22.88	24.40	24.49	26.11	26.43	26.86	27.13
S _{C=2C4}	16.24	23.07	26.17	27.17	29.12	30.63	31.16	32.47	32.86	32.97
S _{Butadieno}	46.11	26.80	21.15	19.68	16.96	13.97	9.41	7.53	6.23	5.18
S _{Cox}	4.65	4.83	5.08	4.39	3.36	3.13	2.56	2.06	2.25	2.42

Tabla 23. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 15 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	6.11	2.97	1.75	1.24	1.16	1.06	0.92	0.78	0.72	0.69
S _{I=C4}	16.85	23.39	25.03	25.52	26.42	27.56	28.42	29.24	29.75	30.11
S _{T=2C4}	14.76	20.19	21.29	21.44	21.81	21.83	22.07	22.86	23.72	25.12
S _{C=2C4}	15.74	22.34	23.03	25.95	27.25	28.95	30.73	30.37	32.28	33.83
S _{Butadieno}	48.38	29.87	26.11	22.26	19.33	17.25	15.23	14.20	11.56	8.56
S _{Cox}	4.26	4.22	4.54	4.82	5.18	4.41	3.54	3.32	2.69	2.38

Tabla 24. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 470 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	4.32	1.67	1.47	1.26	0.90	0.81	0.75	0.69	0.65	0.61
S _{I=C4}	19.50	21.74	23.08	24.93	26.27	27.10	27.46	27.88	28.30	29.62
S _{T=2C4}	10.91	17.54	19.74	20.56	21.86	22.12	24.06	24.74	25.41	26.75
S _{C=2C4}	15.55	21.40	24.31	26.17	27.60	30.75	31.49	33.93	34.06	34.90
S _{Butadieno}	47.75	35.51	29.74	25.43	21.43	16.98	13.72	10.90	9.16	6.07
S _{Cox}	6.29	3.80	3.12	2.91	2.84	3.05	3.27	2.55	3.07	2.66

Tabla 25. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 490 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	6.08	2.05	1.62	1.25	0.97	0.93	0.89	0.77	0.75	0.70
S _{I=C4}	18.59	21.60	25.67	26.14	26.97	27.76	28.52	29.42	30.77	30.98
S _{T=2C4}	12.05	17.64	19.62	20.09	21.53	22.53	23.54	25.20	25.05	26.87
S _{C=2C4}	16.56	22.02	23.26	25.75	27.11	29.95	31.50	31.69	32.43	32.55
S _{Butadieno}	46.00	35.33	28.15	24.86	21.39	17.10	14.05	10.97	8.80	6.61
S _{Cox}	6.80	3.41	3.30	3.16	3.01	2.66	2.39	2.72	2.95	2.99

Tabla 26. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 510 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	6.94	3.02	1.87	1.37	1.22	1.09	1.01	0.99	0.83	0.76
S _{I=C4}	18.95	20.81	23.16	23.74	23.78	25.39	27.15	29.16	29.53	30.21
S _{T=2C4}	13.11	17.19	19.93	20.24	21.87	21.83	22.63	24.78	25.38	25.77
S _{C=2C4}	17.72	20.65	22.65	24.04	26.38	27.94	28.76	30.23	31.25	31.77
S _{Butadieno}	42.97	34.12	26.23	22.91	20.17	17.29	15.77	11.16	9.09	7.46
S _{Cox}	7.26	7.22	8.03	9.07	7.80	7.54	5.69	4.68	4.74	4.80

Tabla 27. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 530 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	7.75	3.27	2.85	1.82	1.61	1.51	1.19	1.12	0.86	0.84
S _{I=C4}	18.71	23.57	24.68	24.90	24.91	25.65	26.70	26.98	27.33	29.16
S _{T=2C4}	13.19	19.42	20.32	21.90	22.23	22.80	23.88	24.68	25.82	26.23
S _{C=2C4}	17.10	21.54	23.12	25.86	26.12	27.47	28.32	31.38	32.66	33.10
S _{Butadieno}	43.26	31.27	28.50	24.23	22.83	20.08	16.56	12.58	10.46	8.55
S _{Cox}	7.74	4.20	3.38	3.11	3.91	3.99	4.54	4.38	3.74	2.96

Tabla 28. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	10.58	3.90	2.79	2.57	2.18	2.06	1.96	1.76	1.49	1.43
S _{I=C4}	16.20	21.66	24.08	24.65	25.08	25.77	27.42	27.44	27.63	28.97
S _{T=2C4}	10.17	18.72	21.06	22.39	22.94	23.57	24.18	24.07	25.78	27.26
S _{C=2C4}	13.09	20.07	23.03	24.80	26.28	27.25	28.89	29.17	31.14	32.51
S _{Butadieno}	54.27	35.40	27.59	24.68	22.46	20.16	16.06	15.63	12.32	8.98
S _{Cox}	6.27	4.16	4.24	3.47	3.24	3.23	3.45	3.69	3.13	2.29

Tabla 29. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C_Rep., 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	11.55	4.04	2.90	2.66	2.16	2.01	1.89	1.75	1.48	1.40
S _{I=C4}	15.99	21.05	23.92	24.66	25.15	25.88	27.72	28.01	28.59	29.12
S _{T=2C4}	9.81	18.21	20.95	22.31	22.45	23.52	24.17	24.34	25.36	26.93
S _{C=2C4}	12.82	19.73	22.76	25.13	26.81	27.69	28.48	29.27	31.09	32.49
S _{Butadieno}	54.76	36.43	27.95	24.19	21.34	19.24	15.50	14.12	11.18	8.56
S _{Cox}	6.62	4.57	4.43	3.71	4.25	3.66	4.13	4.26	3.78	2.90

Tabla 30. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 530 °C, 40 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	11.56	4.68	3.52	3.03	2.39	2.20	2.11	1.86	1.52	1.43
S _{I=C4}	15.66	21.18	23.95	24.80	24.95	25.36	26.75	27.13	27.68	28.03
S _{T=2C4}	10.61	18.94	20.55	21.17	21.57	22.27	23.36	23.46	24.99	26.27
S _{C=2C4}	13.59	19.70	22.48	24.98	25.17	27.16	28.01	28.10	29.47	32.26
S _{Butadieno}	54.71	35.50	28.53	24.02	22.98	19.96	17.36	16.76	13.08	10.10
S _{Cox}	5.42	4.68	4.48	5.04	5.33	5.25	4.53	4.55	4.77	3.35

Tabla 31. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	13.54	5.18	3.83	3.19	2.48	2.22	1.95	1.87	1.39	1.23
S _{I=C4}	15.41	21.11	24.76	24.87	25.87	26.05	27.13	27.64	27.72	28.03
S _{T=2C4}	12.19	17.82	20.23	22.33	22.92	23.92	25.22	26.15	26.50	27.14
S _{C=2C4}	13.20	19.56	22.09	24.77	25.30	27.04	27.57	27.14	29.64	31.59
S _{Butadieno}	53.64	36.41	28.24	23.91	22.30	19.00	16.13	15.04	11.97	9.06
S _{Cox}	5.56	5.11	4.68	4.13	3.61	4.00	3.95	4.03	4.16	4.18

Tabla 32. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 530 °C, 70 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	14.50	5.70	3.63	3.48	2.71	2.37	2.12	1.98	1.68	1.48
S _{I=C4}	15.30	20.90	24.82	24.88	25.46	26.52	27.79	28.13	28.72	28.94
S _{T=2C4}	11.64	17.42	20.70	21.60	22.81	23.59	25.46	25.76	26.92	26.76
S _{C=2C4}	13.23	19.80	22.36	25.16	25.80	27.18	28.52	29.03	30.22	33.14
S _{Butadieno}	53.98	36.96	27.54	23.43	20.93	18.57	14.82	13.08	11.02	8.26
S _{Cox}	5.84	4.92	4.59	4.92	4.99	4.14	3.41	4.00	3.12	2.89

Tabla 33. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 70 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	16.71	5.99	4.09	3.36	2.85	2.50	2.22	1.96	1.69	1.56
S _{I=C4}	15.29	20.76	24.37	25.56	25.88	26.45	28.02	28.66	28.77	29.15
S _{T=2C4}	12.02	17.38	20.74	21.81	22.94	23.57	25.08	26.30	27.05	27.48
S _{C=2C4}	12.78	19.56	22.24	25.18	26.45	28.30	29.15	29.48	30.73	31.27
S _{Butadieno}	53.09	36.32	26.63	22.51	19.56	16.64	13.45	11.34	8.55	6.86
S _{Cox}	6.81	5.98	6.01	4.94	5.18	5.03	4.31	4.23	4.90	5.24

Tabla 34. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 530 °C, 100 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	20.25	5.90	4.21	3.33	2.67	2.26	2.06	1.84	1.43	1.44
S _{I=C4}	14.84	21.31	23.83	25.43	26.18	27.10	28.84	29.74	30.62	31.07
S _{T=2C4}	12.18	17.51	20.71	22.05	23.39	24.72	26.58	28.13	27.86	28.24
S _{C=2C4}	12.98	20.21	23.96	25.69	28.02	29.75	30.64	31.00	31.38	31.61
S _{Butadieno}	54.36	36.01	26.97	22.50	18.71	14.50	11.21	7.70	6.35	5.57
S _{Cox}	5.64	4.96	4.52	4.33	3.70	3.93	2.73	3.43	3.79	3.51

Tabla 35. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	26.54	6.40	4.52	3.98	3.48	2.67	2.35	2.17	1.94	1.85
S _{I=C4}	14.58	20.64	23.87	25.05	26.28	27.76	28.72	29.32	29.35	30.18
S _{T=2C4}	11.52	17.05	20.56	21.93	23.73	24.16	25.35	26.55	26.88	27.04
S _{C=2C4}	12.36	19.77	24.06	25.62	27.21	28.38	29.32	30.44	31.46	31.96
S _{Butadieno}	55.57	37.39	26.59	22.51	18.32	15.25	11.80	8.86	7.77	6.44
S _{Cox}	5.98	5.14	4.92	4.89	4.47	4.45	4.81	4.84	4.53	4.38

Tabla 36. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 50 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	29.37	7.21	4.82	4.43	3.08	2.77	2.46	2.26	1.96	1.71
S _{I=C4}	13.61	20.10	23.68	24.68	26.47	27.60	27.79	28.78	29.10	29.69
S _{T=2C4}	11.14	15.85	20.22	22.58	23.52	24.01	25.11	25.77	26.00	26.13
S _{C=2C4}	12.16	19.04	24.07	24.98	27.70	28.27	31.39	31.41	31.31	31.35
S _{Butadieno}	57.12	39.45	26.63	22.33	17.59	15.16	10.80	9.02	8.61	8.00
S _{Cox}	5.97	5.56	5.41	5.42	4.74	4.97	4.90	5.02	4.99	4.84

Tabla 37. Catalizador α -Alúmina. Tiempo de Contacto 50 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	36.27	8.77	4.94	3.81	3.28	2.85	2.55	2.43	2.07	1.81
S _{I=C4}	12.92	19.78	24.01	26.18	26.10	27.98	28.40	29.09	29.36	29.67
S _{T=2C4}	10.60	15.24	20.51	21.94	23.94	24.19	25.22	25.59	25.82	26.01
S _{C=2C4}	11.71	18.02	23.78	25.78	27.64	28.89	29.02	30.15	30.68	31.61
S _{Butadieno}	58.21	41.25	26.28	20.30	16.69	13.50	12.14	9.82	9.07	7.62
S _{Cox}	6.56	5.71	5.43	5.79	5.63	5.45	5.22	5.36	5.07	5.10

D.3 Catalizador Sílica (S16)

Tabla 38. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 5 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	3.68	1.80	1.32	1.20	1.14	1.02	0.90	0.81	0.81	0.79
S _{I=C4}	16.48	23.29	26.02	26.87	27.11	28.17	31.31	31.89	32.38	33.10
S _{T=2C4}	16.12	20.80	22.85	23.50	24.76	25.36	26.56	26.89	27.29	27.38
S _{C=2C4}	16.24	24.24	27.08	28.06	29.64	30.84	31.96	32.98	33.55	33.80
S _{Butadieno}	46.60	27.68	22.67	20.57	17.56	14.74	9.45	7.68	6.32	5.31
S _{Cox}	4.55	3.98	1.38	1.00	0.93	0.88	0.72	0.56	0.46	0.40

Tabla 39. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 15 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	5.97	3.78	2.61	1.61	1.42	1.25	1.14	0.98	0.88	0.81
S _{I=C4}	16.40	22.84	25.67	26.13	28.00	28.29	28.72	29.20	30.25	31.19
S _{T=2C4}	14.73	19.65	21.59	21.96	22.21	22.48	22.71	23.29	24.03	25.09
S _{C=2C4}	15.67	22.79	23.10	26.39	27.85	29.82	30.81	31.63	32.90	34.01
S _{Butadieno}	49.25	31.78	27.27	23.36	19.88	17.52	16.16	14.80	11.83	8.80
S _{Cox}	3.95	2.94	2.37	2.16	2.07	1.88	1.60	1.08	1.00	0.90

Tabla 40. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 470 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	3.94	1.66	1.28	1.15	1.01	0.97	0.94	0.93	0.91	0.89
S _{I=C4}	19.36	21.83	23.06	24.63	26.02	26.88	27.06	28.12	28.63	29.85
S _{T=2C4}	11.04	17.72	19.96	20.83	22.20	22.75	24.48	25.26	26.34	27.45
S _{C=2C4}	15.23	21.38	24.13	26.07	27.53	30.82	32.92	33.93	34.12	35.26
S _{Butadieno}	48.33	35.89	30.07	25.77	21.76	17.47	13.96	11.13	9.49	6.23
S _{Cox}	6.05	3.18	2.79	2.70	2.49	2.07	1.59	1.57	1.42	1.22

Tabla 41. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 490 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	5.16	1.96	1.72	1.16	1.09	1.05	1.03	0.98	0.95	0.90
S _{I=C4}	18.50	21.41	25.49	26.09	26.12	27.44	28.57	30.17	31.43	31.50
S _{T=2C4}	12.18	17.80	19.81	20.33	21.92	22.96	24.04	25.83	26.01	27.93
S _{C=2C4}	16.41	22.00	23.31	25.56	27.47	30.02	31.46	31.81	32.58	32.88
S _{Butadieno}	46.49	35.66	28.43	25.15	21.78	17.42	14.35	11.25	9.14	6.87
S _{Cox}	6.42	3.14	2.96	2.87	2.71	2.16	1.57	0.94	0.84	0.82

Tabla 42. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 510 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	6.46	2.44	2.13	1.47	1.22	1.17	1.11	1.04	1.03	0.94
S _{I=C4}	18.56	21.65	24.72	25.21	25.47	26.76	28.40	30.08	30.56	31.13
S _{T=2C4}	12.90	17.81	20.42	21.58	22.74	23.24	23.84	25.89	26.52	27.01
S _{C=2C4}	17.26	21.29	23.22	25.71	27.34	29.32	29.95	31.59	32.65	33.30
S _{Butadieno}	44.54	35.60	28.52	24.48	21.71	18.77	16.72	11.66	9.50	7.82
S _{Cox}	6.74	3.66	3.13	3.02	2.73	1.91	1.10	0.79	0.77	0.75

Tabla 43. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 530 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	7.45	2.98	2.56	1.99	1.72	1.69	1.46	1.22	1.05	1.00
S _{I=C4}	18.76	23.84	24.43	24.58	25.01	25.96	27.93	29.18	30.66	31.28
S _{T=2C4}	13.02	19.38	19.99	21.92	22.19	22.41	23.68	23.83	24.54	25.97
S _{C=2C4}	17.30	21.23	23.09	25.58	26.83	27.81	29.77	31.97	32.64	33.07
S _{Butadieno}	44.19	31.34	29.09	24.79	23.45	21.54	17.24	13.80	11.20	8.78
S _{Cox}	6.74	4.21	3.40	3.12	2.53	2.27	1.37	1.23	0.97	0.90

Tabla 44. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C, 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	9.91	3.81	2.77	2.59	2.25	2.09	2.04	1.87	1.71	1.70
S _{I=C4}	16.61	21.33	24.45	24.66	24.89	25.85	26.89	27.08	28.12	28.92
S _{T=2C4}	10.60	19.54	20.45	21.83	21.99	22.99	24.24	24.74	25.99	27.02
S _{C=2C4}	13.64	19.80	23.07	24.91	26.71	27.18	28.78	29.57	31.19	32.77
S _{Butadieno}	53.39	35.19	28.27	25.10	23.82	21.57	18.00	16.67	13.00	9.65
S _{Cox}	5.77	4.13	3.76	3.49	2.60	2.41	2.09	1.95	1.71	1.64

Tabla 45. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 (g_{cat} min/mol_{total}), Temperatura de reacción 550 °C_Rep., 10 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	9.96	3.88	2.80	2.61	2.24	2.16	2.05	1.92	1.74	1.71
S _{I=C4}	16.42	21.45	24.22	24.64	25.48	25.94	26.98	27.36	27.88	28.60
S _{T=2C4}	10.54	19.24	20.36	22.33	22.34	23.27	24.12	25.01	26.17	26.32
S _{C=2C4}	13.54	20.18	23.51	25.12	25.79	27.40	28.93	29.52	31.02	33.65
S _{Butadieno}	54.07	34.99	28.21	24.65	23.66	21.16	17.94	15.95	13.05	9.65
S _{Cox}	5.44	4.14	3.70	3.27	2.72	2.22	2.02	2.16	1.88	1.77

Tabla 46. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 40 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	10.52	4.39	3.26	2.83	2.38	2.21	2.15	1.94	1.75	1.74
S _{I=C4}	15.60	21.07	23.97	24.87	25.62	26.03	27.15	27.76	28.10	28.39
S _{T=2C4}	10.69	19.08	20.73	21.78	22.50	23.34	24.26	24.35	26.18	27.49
S _{C=2C4}	13.39	19.55	22.28	24.99	25.83	27.41	28.46	28.54	30.15	31.93
S _{Butadieno}	55.13	35.75	28.79	24.72	23.97	20.91	18.03	17.40	13.70	10.57
S _{Cox}	5.18	4.55	4.24	3.63	2.09	2.31	2.10	1.96	1.87	1.62

Tabla 47. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	12.90	4.83	3.59	3.15	2.58	2.40	2.33	2.05	1.82	1.78
S _{I=C4}	14.96	21.03	24.50	24.71	25.82	26.27	27.63	27.72	28.34	28.57
S _{T=2C4}	11.72	17.81	20.59	21.88	23.13	24.31	25.79	26.16	27.28	27.76
S _{C=2C4}	12.92	19.75	22.18	25.06	25.96	27.90	28.37	28.72	30.81	33.22
S _{Butadieno}	55.30	36.78	28.36	24.67	22.88	19.60	16.59	15.91	12.44	9.53
S _{Cox}	5.10	4.63	4.37	3.69	2.20	1.92	1.62	1.50	1.13	0.93

Tabla 48. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 70 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	12.50	4.98	3.63	3.23	2.75	2.44	2.29	2.09	1.81	1.77
S _{I=C4}	15.33	20.79	24.82	25.02	26.60	26.89	28.04	27.88	28.61	29.10
S _{T=2C4}	11.77	17.59	20.70	22.06	23.38	24.27	26.07	26.47	27.76	27.85
S _{C=2C4}	13.00	19.66	22.36	25.14	26.25	27.70	28.78	29.14	31.03	33.31
S _{Butadieno}	54.55	37.32	27.54	23.93	21.46	19.10	15.17	14.96	11.36	8.59
S _{Cox}	5.36	4.63	4.59	3.84	2.32	2.05	1.93	1.55	1.24	1.15

Tabla 49. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 70 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	15.16	5.58	3.81	3.39	2.92	2.56	2.43	2.21	1.94	1.86
S _{I=C4}	15.29	20.88	24.53	25.59	26.28	27.13	28.59	29.19	29.25	30.13
S _{T=2C4}	12.08	17.51	21.17	22.24	24.02	24.80	26.07	27.52	28.55	28.85
S _{C=2C4}	13.03	19.95	22.34	25.29	26.83	28.46	29.34	29.71	31.63	32.13
S _{Butadieno}	54.15	37.04	27.19	22.96	20.49	17.51	13.98	11.86	9.02	7.41
S _{Cox}	5.45	4.62	4.78	3.91	2.38	2.10	2.03	1.71	1.54	1.48

Tabla 50. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 530 °C, 100 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	17.52	5.48	3.77	3.38	2.79	2.49	2.32	2.15	1.90	1.90
S _{I=C4}	14.82	21.30	23.78	25.25	26.49	27.94	28.99	30.14	30.85	31.19
S _{T=2C4}	12.26	17.62	20.86	22.32	23.99	25.10	27.16	29.09	29.10	29.60
S _{C=2C4}	12.77	20.10	23.96	25.58	27.66	29.89	30.58	31.14	31.86	32.04
S _{Butadieno}	54.75	36.24	27.17	22.78	19.20	14.72	11.46	7.96	6.63	5.83
S _{Cox}	5.39	4.74	4.23	4.07	2.67	2.35	1.81	1.67	1.55	1.34

Tabla 51. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 30 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	22.21	5.99	4.18	3.73	3.02	2.73	2.56	2.38	2.09	2.03
S _{I=C4}	14.08	20.58	23.62	25.23	26.71	27.68	28.69	29.66	29.75	29.83
S _{T=2C4}	11.69	17.25	20.83	22.38	24.72	25.11	26.57	27.93	28.33	28.77
S _{C=2C4}	12.24	19.56	23.97	25.18	26.94	29.01	30.19	31.20	31.91	32.35
S _{Butadieno}	56.41	37.83	26.94	22.97	19.08	15.85	12.37	9.32	8.19	7.62
S _{Cox}	5.59	4.77	4.64	4.23	2.55	2.35	2.17	1.88	1.83	1.42

Tabla 52. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 50 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 40 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	25.90	6.54	4.24	3.85	3.12	2.82	2.61	2.42	2.22	2.19
S _{I=C4}	13.46	19.89	23.44	25.40	26.46	27.68	28.77	29.61	29.85	30.13
S _{T=2C4}	11.24	16.03	20.52	22.30	24.67	25.11	26.46	27.18	27.38	27.67
S _{C=2C4}	12.02	18.66	23.83	25.66	27.69	29.01	31.50	31.99	32.28	32.44
S _{Butadieno}	57.63	39.91	27.03	22.06	18.45	15.85	11.39	9.51	9.06	8.47
S _{Cox}	5.65	5.51	5.18	4.58	2.73	2.35	1.88	1.71	1.42	1.30

Tabla 53. Catalizador Sílica. Tiempo de Contacto 50 ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$), Temperatura de reacción 550 °C, 100 % de alimentación de n-butano.

Tiempo	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185
X	33.67	7.73	4.46	4.10	3.29	2.93	2.81	2.62	2.35	2.31
S _{I=C4}	12.96	19.53	23.84	25.63	26.71	28.36	28.68	29.11	29.52	29.83
S _{T=2C4}	10.76	15.42	20.79	22.73	25.00	25.50	26.22	27.01	27.24	27.48
S _{C=2C4}	11.59	17.88	23.43	25.80	27.93	29.45	30.46	31.82	32.00	32.67
S _{Butadieno}	59.11	41.73	26.64	21.03	17.42	14.23	12.63	10.37	9.82	8.84
S _{Cox}	5.58	5.45	5.30	4.81	2.93	2.45	2.01	1.69	1.42	1.18

APÉNDICE E.- FIGURAS DE RESULTADOS Y ANÁLISIS.

En esta sección se presentan los gráficos obtenidos en las pruebas realizadas y las comparaciones con otros trabajos realizados en la UCV, con la finalidad de mostrar la variación de las variables que intervienen en la reacción de DHOX.

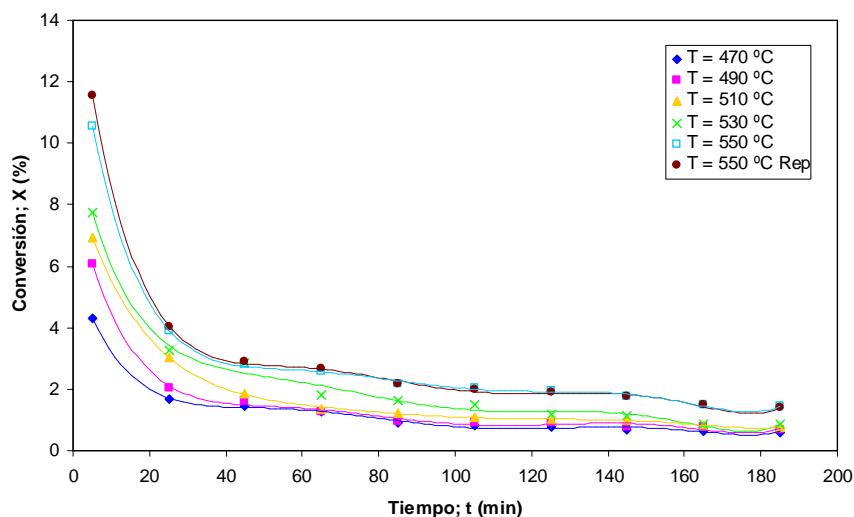


Figura 37. Conversión en función del tiempo en operación para distintas temperaturas utilizando el catalizador α -alúmina, con una alimentación de 10% de n-butano en nitrógeno y un tiempo de contacto 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$).

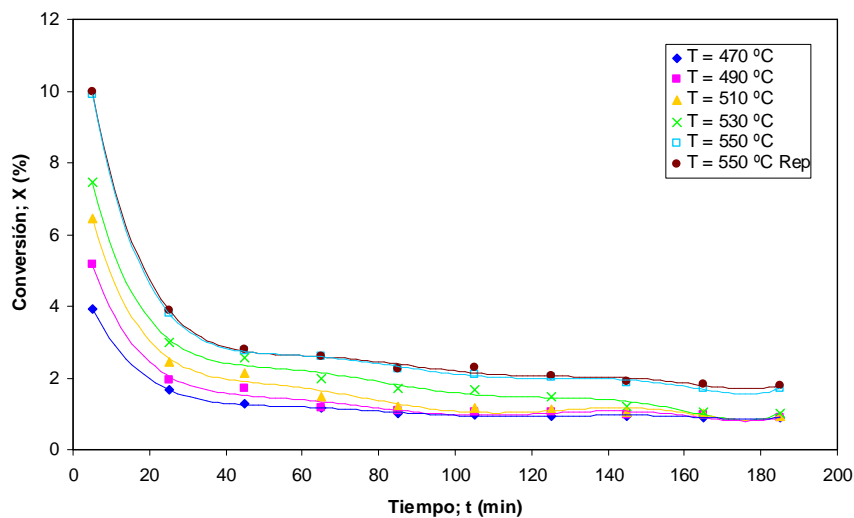


Figura 38. Conversión en función del tiempo en operación para distintas temperaturas utilizando el catalizador sílica, con una alimentación de 10% de n-butano en nitrógeno y un tiempo de contacto 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$).

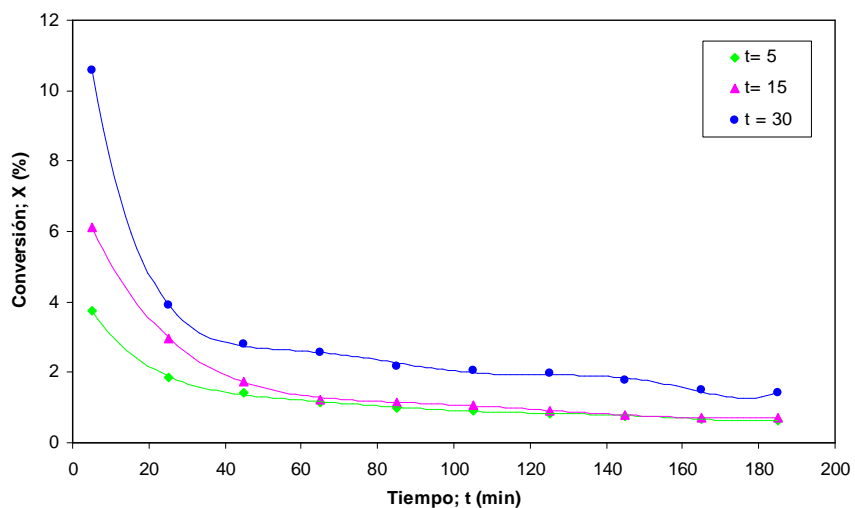


Figura 39. Conversión en función del tiempo en operación a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ para distintos tiempos de contacto y utilizando el catalizador α -alúmina (A16).

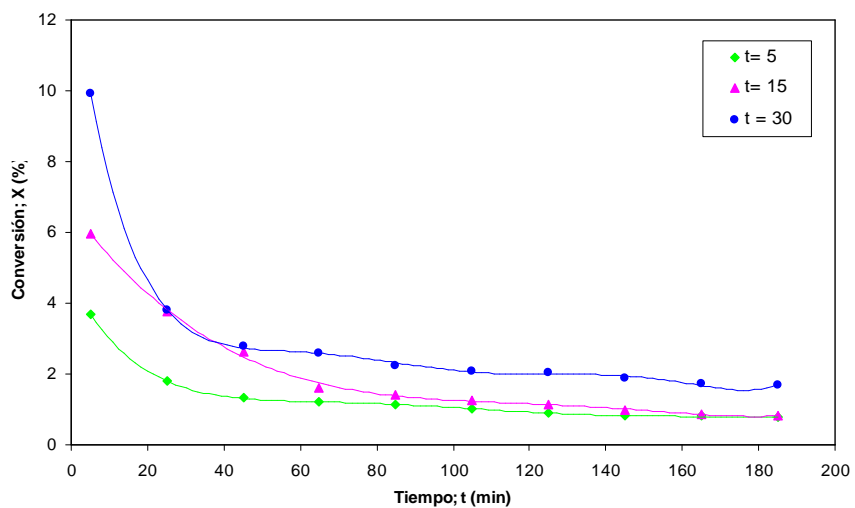


Figura 40. Conversión en función del tiempo en operación a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ para distintos tiempos de contacto y utilizando el catalizador sílica (S16).

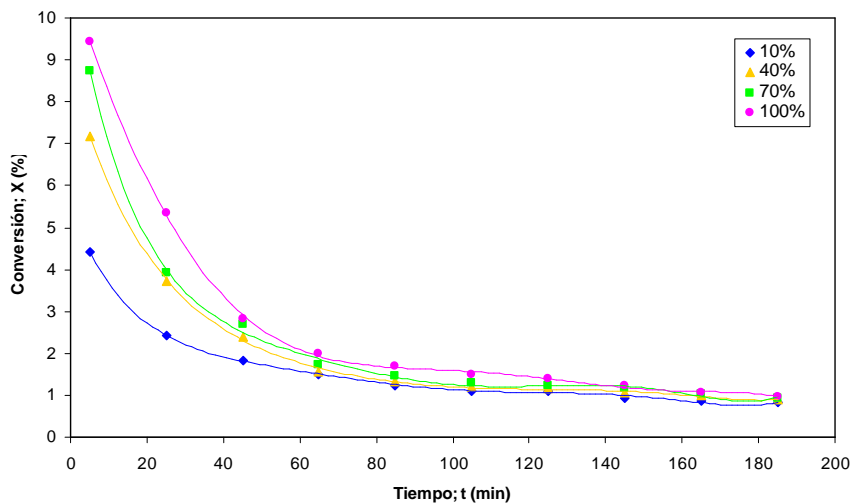


Figura 41. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador B16 para $T= 530\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto 30 ($g_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}}$) y diferentes concentraciones de n-butano.

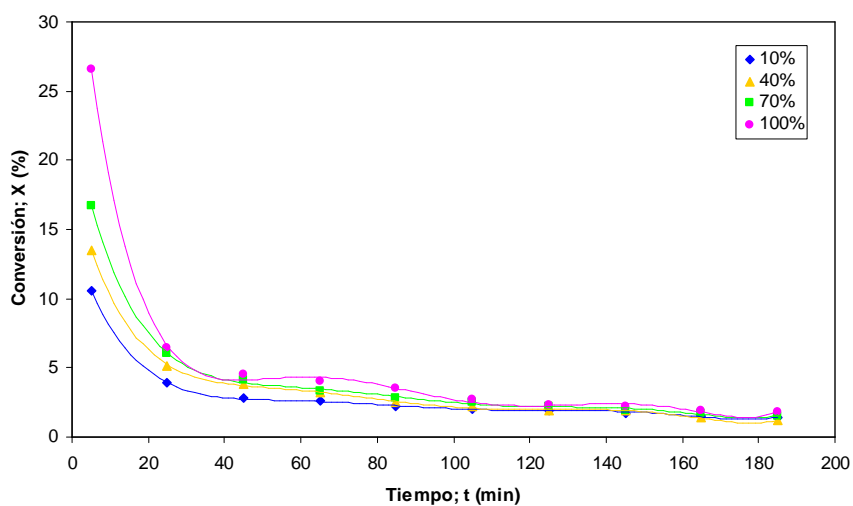


Figura 42. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador A16 para $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto 30 ($g_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}}$) y diferentes concentraciones de n-butano.

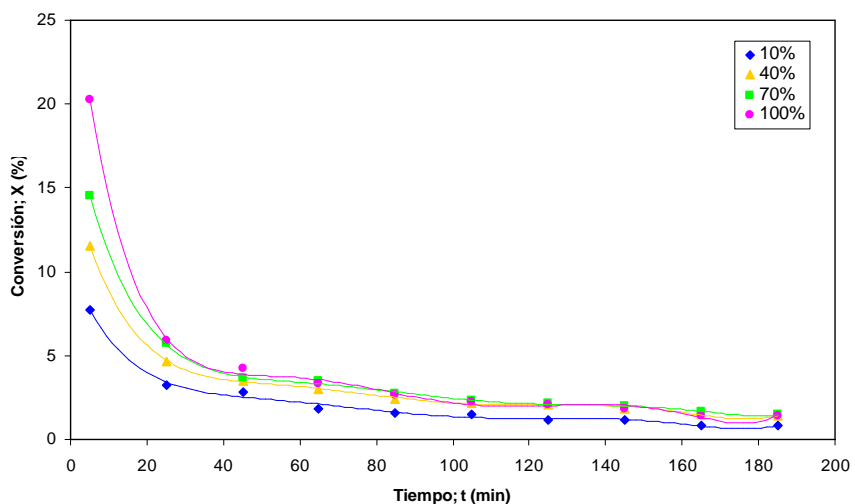


Figura 43. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador A16 para $T= 530\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$) y diferentes concentraciones de n-butano.

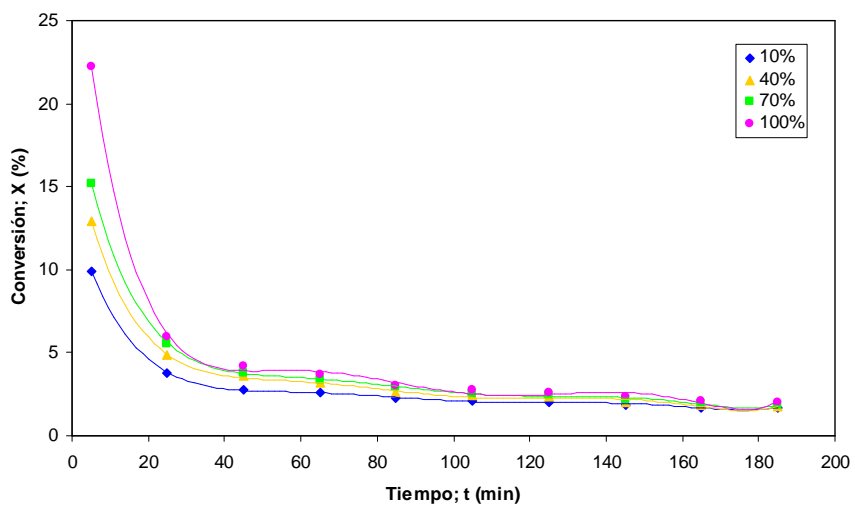


Figura 44. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador S16 para $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto 30 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}}$) y diferentes concentraciones de n-butano.

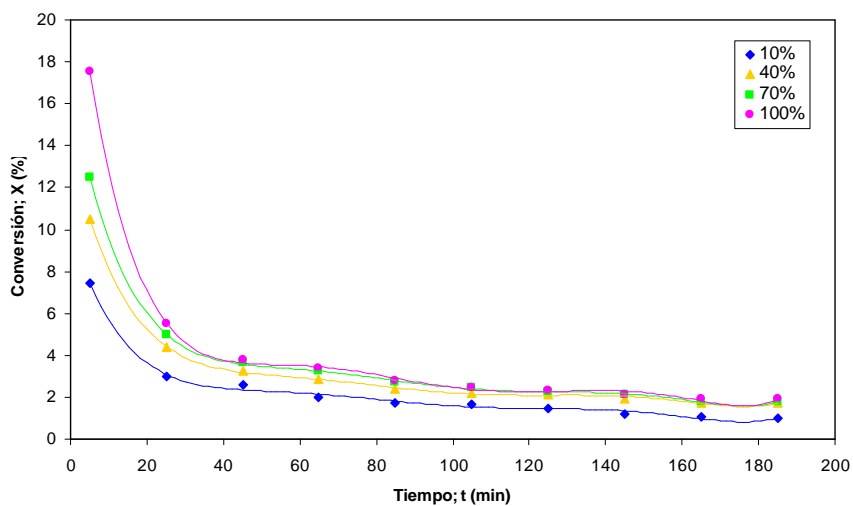


Figura 45. Conversión en función del tiempo sobre el catalizador S16 para $T= 530\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto 30 ($\text{g}_{\text{cat}}\text{ min}/\text{mol}_{\text{total}}$) y diferentes concentraciones de n-butano.

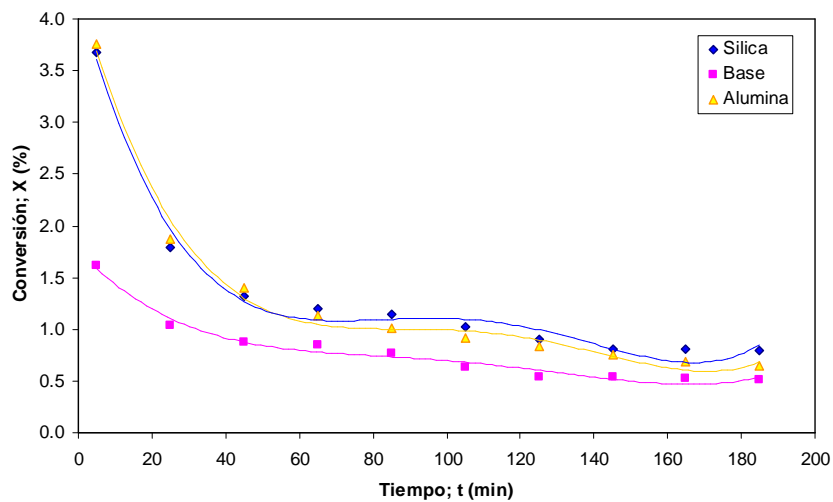


Figura 46. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de 5 ($\text{g}_{\text{cat}}\text{ min}/\text{mol}_{\text{total}}$) y concentración de n-butano en la alimentación del 10%.

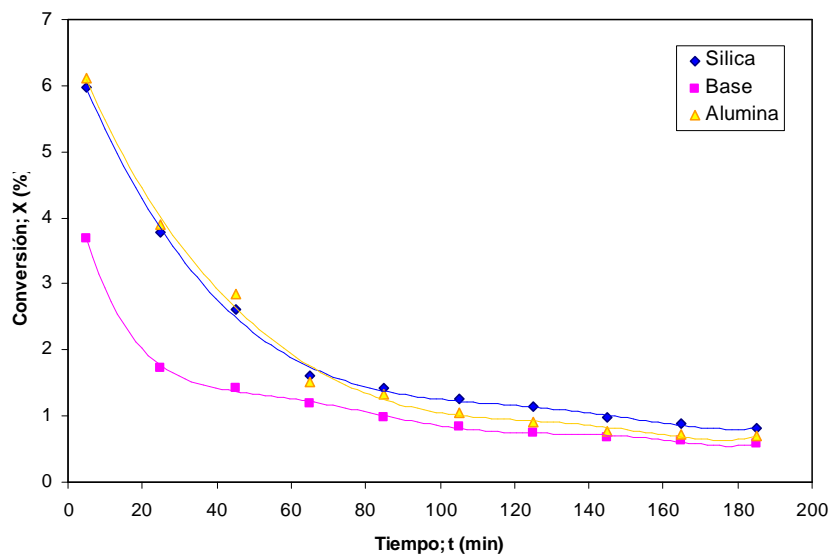


Figura 47. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores B16, A16 y S16 a $T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $15\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y concentración de n-butano en la alimentación del 10%.

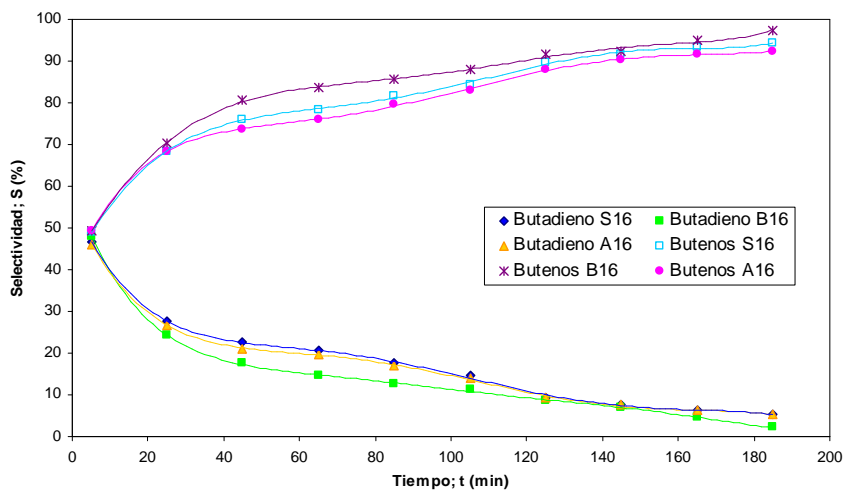


Figura 48. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiempo de contacto de $5\text{ (g}_{\text{cat}}\text{ min/mol}_{\text{total}})$ y una concentración de n-butano igual al 10%.

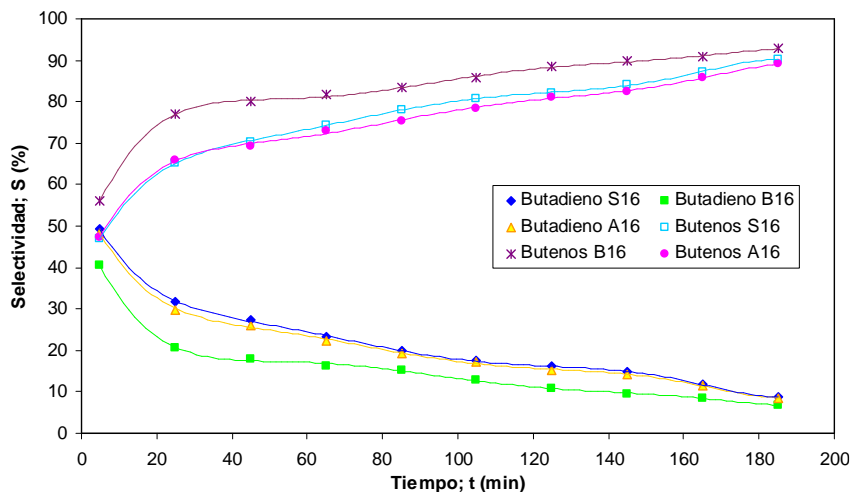


Figura 49. Selectividades en función del tiempo en operación obtenidas sobre los catalizadores B16, S16 y A16 a una temperatura de 550 °C, un tiempo de contacto de 15 ($\text{g}_{\text{cat}} \text{min}/\text{mol}_{\text{total}}$) y una concentración de n-butano igual al 10%.

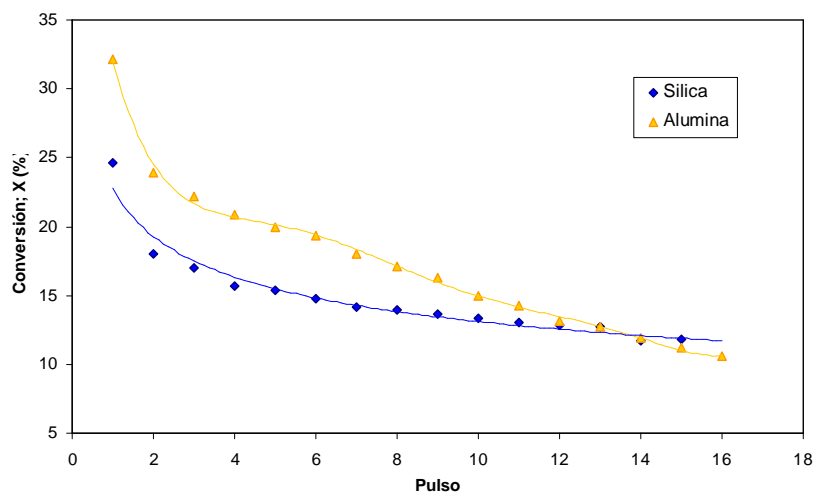


Figura 50. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores A16 y S16 a $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de 50 ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}/\text{mol}_{\text{total}}$) y concentración de n-butano en la alimentación del 10%. Estudio realizado por Hernández y Vásquez (2006).

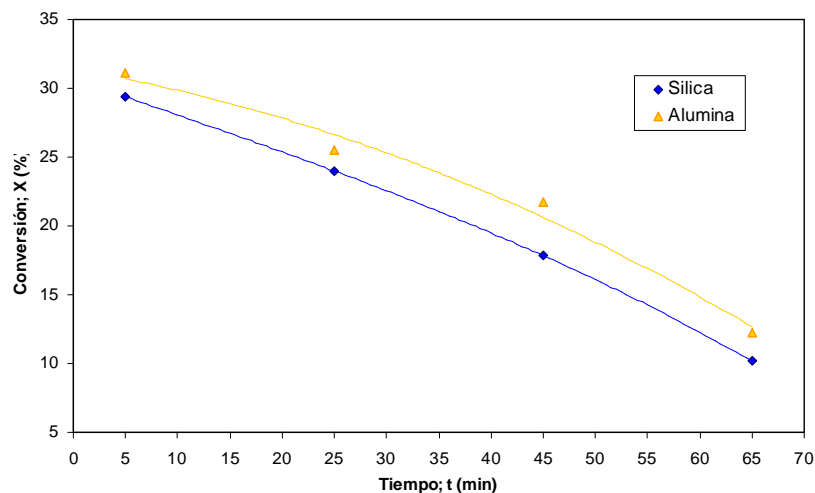


Figura 51. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores A16 y S16 a $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $50\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y concentración de n-butano en la alimentación del 10%. Estudio realizado por Dávila y Ojeda (2006).

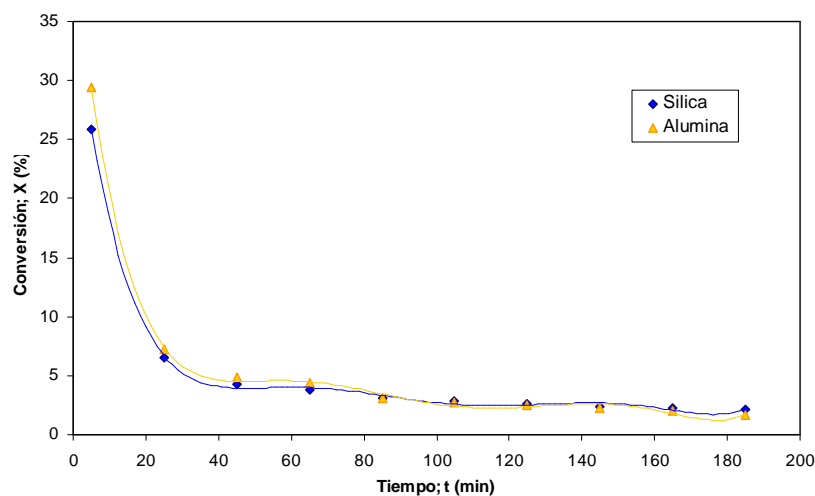


Figura 52. Conversiones en función del tiempo en operación para los catalizadores A16 y S16 a $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempo de contacto de $5\text{ (g}_{\text{cat}}\cdot\text{min/mol}_{\text{total}})$ y concentración de n-butano en la alimentación del 10%. Estudio actual.