

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESHIDROGENACION OXIDATIVA DEL N-PENTANO SOBRE CATALIZADORES VMgO SOPORTADOS Y VMgO PROMOVIDOS CON GALIO Y ANTIMONIO.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
por la Br. Acevedo B., Adriana.

Caracas, Octubre de 2002

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESHIDROGENACION OXIDATIVA DEL N-PENTANO SOBRE CATALIZADORES VMgO SOPORTADOS Y VMgO PROMOVIDOS CON GALIO Y ANTIMONIO.

Tutores Académicos: Prof. Armas, Norka
Prof. Papa, José

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
por la Br. Acevedo B., Adriana.

Caracas, Octubre de 2002

Caracas, Octubre de 2002

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Acevedo B. Adriana, titulado:

“DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE N-PENTANO SOBRE CATALIZADORES VMgO SOPORTADOS Y VMgO PROMOVIDOS CON GALIO Y ANTIMONIO”

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 el autor, lo declaran **APROBADO**.

Prof. Samir Marzuka

(Jurado)

Prof. Humberto Kum

(Jurado)

Prof. José Papa

(Tutor académico)

Prof. Norka Armas

(Tutor académico)

DEDICATORIA

A ROBERTO y HORTENSIA, mis padres, por su esfuerzo, constancia y apoyo incondicional en toda la trayectoria de mi vida y carrera, por ello les quiero dedicar este y todos los triunfos que pueda alcanzar en mi profesión. Gracias mamá, gracias papá, gracias familia y que Dios nos permita gozar juntos nuestros triunfos, "NUESTROS", porque sin ustedes no lo hubiese podido lograr.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, por haberme dado la salud y la fuerza necesaria para seguir adelante en todo momento.

A la UCV, por ser la casa donde tenemos la oportunidad de vencer parte de nuestras sombras. Gracias a su comedor y a su biblioteca.

A mis padres, por el apoyo económico que me prestaron para lograr esta meta.

A mis hermanos: Olga, Nilka, Ricardo, Ramón, Alvaro, Alfredo y Yelitza, por estar conmigo siempre, brindándome el apoyo y el cariño que solo una familia sabe dar, los quiero mucho.

A mis cuñados Luis y Adalberto, por recibirme en sus casas y hacerme parte de sus familias, gracias.

A mis hermanos adoptivos: Santiago, Carlos Alberto, Gustavo y Edgar, ustedes me han demostrado que la familia no solo es de sangre, también es de corazón.

Yuma, mi abuela, el aroma de su café al amanecer estará eternamente conmigo, te extraño mucho.

A mis sobrinitos, por hacerme sentir su guía e impulsarme a ser mejor cada día.

A mis tutores, al prof. Papa, por su paciencia para enseñarme cosas que ya sabía y no podía ver, a la Prof. Norka, su cariño y aliento la convirtió en una amiga.

A Nuris Guarán, por su ayuda y apoyo en este trabajo, su colaboración fue extraordinaria. A Marco, un ser tan colaborador es imposible encontrarlo en otro lado. A Legmi por su paciencia al explicarme todo lo que necesitaba saber una y otra vez.

A Jorge Hernández, por ser no solo un amigo de la universidad, sino un amigo de toda la vida.

A Kallinka, Lucia, Marlene y Carmen, su ayuda es invaluable, gracias por la atención y el cariño con que me acogieron haciéndome sentir como parte de sus familias.

A Natalia, Sandra, Luisa y Cristóbal, por su disposición a colaborar conmigo en todo momento y por haberme soportado tan pacientemente. A todos los que de una u otra manera hicieron posible el sueño de alcanzar esta meta.

Muchas gracias.

Acevedo B., Adriana.

**DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE N-PENTANO SOBRE
CATALIZADORES DE VMgO SOPORTADOS Y VMgO
PROMOVIDOS CON GALIO Y ANTIMONIO**

**Tutores Académicos : Prof. José Papa y Prof. Norka Armas. Tesis. Caracas, U.C.V.,
Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2002, 99 p.**

Palabras Claves: Deshidrogenación oxidativa, Catalizador, n-Pentano, Promotor,
Selectividad.

Resumen. Los catalizadores más activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa de alcanos de bajo peso molecular han resultado ser los catalizadores con mezclas de óxidos metálicos soportados, como óxidos de vanadio y magnesio. Se cree que las especies de vanadio más selectivas y activas para la producción de especies olefínicas, son las de vanadio en coordinación tetraédrica. La adición de promotores puede influenciar la dispersión de especies en la superficie del catalizador, y por lo tanto, la concentración de aquellas especies aisladas en coordinación tetraédrica, dependiendo del método de preparación. A su vez, se conoce que en catalizadores VMgO soportados, el carácter ácido-base del soporte influye en la selectividad hacia las olefinas. En el presente trabajo se efectuó un estudio de la deshidrogenación oxidativa del n-pentano sobre catalizadores VMgO soportados sobre α -Al₂O₃, sepiolita y sílica y catalizadores VMgO promovidos con galio y antimonio con diferentes contenidos de vanadio y promotor, que fueron preparados utilizando diferentes precursores (metavanadato amónico y oxalato de vanadilo) a fin de evaluar el efecto de la adición de promotores y soportes en las propiedades catalíticas de los catalizadores VMgO. Se encontró que la temperatura de reacción favorece la conversión de n-pentano, y a medida que crece la conversión, aumenta la selectividad hacia productos parcialmente oxidados que se forman a expensas de los productos deshidrogenados, la selectividad hacia oxigenados y diolefinas para todos los catalizadores estudiados se eleva con la temperatura; mientras que la selectividad a monoolefinas y

olefinas totales disminuye. Los precursores utilizado en la preparación de los catalizadores demostró influir en su actividad, siendo más activos los preparados con oxalato de vanadilo. Se demostró que la adición de galio y antimonio como promotores no mejora la selectividad hacia productos de deshidrogenación, y que el antimonio influye en la distribución final de los productos de reacción. Se verificó que un aumento en el contenido de vanadio en el catalizador favorece la formación de CO y CO₂. De los catalizadores soportados el más activo fue el preparado usando α -Al₂O₃ en una proporción del 30% de su contenido en peso, observándose que éste no afecta la distribución final de los productos respecto al catalizador sin soporte (VMgO puro). La sepiolita y la sílica como soporte afectan la actividad del catalizador VMgO disminuyéndola notablemente, la selectividad hacia monolefinas y diolefinas baja ya que la adición de estos soportes favorecen las reacciones de oxidación frente a las de deshidrogenación.

INDICE GENERAL

| CONTENIDO | PAG. |
|--|-------------|
| 1. Planteamiento del problema | 1 |
| 2. Objetivos | 3 |
| 2.1. General | 3 |
| 2.2. Específicos | 3 |
| 3. Revisión Bibliográfica | 4 |
| 3.1. Catálisis | 4 |
| 3.1.1. Características básicas de la catálisis | 4 |
| 3.1.2. Clasificación de la catálisis | 6 |
| 3.1.3. Constituyentes básicos del catalizador | 8 |
| 3.1.4. Desactivación de los catalizadores | 10 |
| 3.1.5. Etapas de las reacciones catalizadas con sólidos | 10 |
| 3.1.6. Factores que afectan las reacciones catalíticas | 11 |
| 3.1.7. Reactores para reacciones catalizadas con sólidos | 12 |
| 3.2. Aspectos generales de la deshidrogenación | 17 |
| 3.2.1. Deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros | 26 |
| 3.2.2. Deshidrogenación oxidativa del n-pentano | 36 |
| 4. Descripción de materiales y equipo | 41 |
| 4.1. Catalizadores | 41 |
| 4.2. Equipo experimental | 42 |
| 5. Metodología | 49 |
| 5.1. Preparación del catalizador | 49 |
| 5.2. Montaje del lecho catalítico | 50 |
| 5.3. Oxidación del catalizador | 51 |
| 5.4. Alimentación de los reactantes | 52 |
| 5.5. Reacción de deshidrogenación del n-pentano | 53 |
| 5.6. Análisis de los productos de la deshidrogenación | 54 |

| | |
|--|----|
| 5.7. Plan de experiencias | 55 |
| 6. Análisis y discusión de los resultados | 57 |
| 6.1. Catalizadores promovidos | 57 |
| 6.2. Catalizadores soportados | 66 |
| 6.3. Relación oxigenados-productos de DHOX | 74 |
| 6.4. Consumo de oxígeno | 78 |
| 7. Conclusiones | 81 |
| 8. Recomendaciones | 83 |
| 9. Bibliografía | 84 |
| 10. Apéndices | 88 |
| 10.1. Apéndices A. Cálculo tipo de los flujos de los gases de alimentación | 88 |
| 10.2. Apéndices B. Cálculo de las selectividades y la conversión | 91 |
| 10.3. Apéndices C. Balance de carbono y selectividad a craqueados | 97 |

INDICE DE FIGURAS

| CONTENIDO | PAG. |
|---|-------------|
| Figura N° 3.1.- Representación de la acción de un catalizador | 6 |
| Figura N° 3.2.- Reactor de lecho de relleno típico | 13 |
| Figura N° 3.3.- Reactor de lecho de relleno | 13 |
| Figura N° 3.4.- Reactor de lecho de relleno | 13 |
| Figura N° 3.5.- Reactor de lecho fluidizado | 14 |
| Figura N° 3.6.- Reactor de lecho fluidizado | 15 |
| Figura N° 3.7.- Reactor de lecho fluidizado | 15 |
| Figura N° 3.8.- Reactor de lecho móvil | 16 |
| Figura N° 3.9.- Equilibrio para la deshidrogenación de alcanos | 19 |
| Figura N° 3.10.- Esquema general de un reactor de tipo Riser | 23 |
| Figura N° 3.11.- Esquema del reactor fluidizado de dos zonas | 24 |
| Figura N° 3.12.- Selectividad a olefinas durante la DHOX de alcanos ligeros | 29 |
| Figura N° 3.13.- Variación de la selectividad a 550°C | 33 |
| Figura N° 3.14.- Variación de la conversión del n-butano con la temperatura | 35 |
| Figura N°3.15.- Distribución de los productos de DHOX del n-pentano a 400 y 500°C | 40 |
| Figura N° 4.1.- Válvulas de control de flujo y control de presión para los gases reactantes | 43 |
| Figura N° 4.2.- Flujómetros y lecho de zeolitas | 43 |
| Figura N° 4.3.-Baño térmico para el n-pentano | 44 |
| Figura N° 4.4.- Horno | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura N° 4.5.- Controladores de temperatura | 46 |
| Figura N° 4.6.- Diagrama del reactor de cuarzo | 46 |
| Figura N° 4.7.- Sistema para la DHOX del n-pentano | 48 |
| Figura N° 5.1.- Lecho catalítico | 51 |
| Figura N° 5.2.- Rampa de calentamiento para la oxidación del catalizador | 52 |
| Figura N° 5.3.- Cromatógrafo de gases | 54 |

INDICE DE GRÁFICOS

| | CONTENIDO | PAG. |
|----------------|--|-------------|
| Gráfico N° 6.1 | Selectividad y actividad para la serie de catalizadores promovidos con galio y preparados con metavanadato amónico | 59 |
| Gráfico N° 6.2 | Selectividad y actividad para la serie de catalizadores promovidos con galio y preparados con oxalato de vanadilo | 61 |
| Gráfico N° 6.3 | Selectividad y actividad para la serie de catalizadores promovidos con antimonio y preparados con metavanadato amónico | 64 |
| Gráfico N° 6.4 | Selectividad y actividad para la serie de catalizadores soportados con alfaalumina. | 67 |
| Gráfico N° 6.5 | Selectividad y actividad para la serie de catalizadores soportados con sepiolita | 70 |
| Gráfico N° 6.6 | Selectividad y actividad para la serie de catalizadores soportados con sílica | 72 |
| Gráfico N° 6.7 | Conversión vs temperatura para todos los catalizadores soportados utilizados en la DHOX de n-pentano | 73 |
| Gráfico N° 6.8 | Relación de selectividades para los catalizadores promovidos | 75 |
| Gráfico N° 6.9 | Relación de selectividades para los catalizadores soportados | 77 |
| Gráfico N°6.10 | Consumo de Oxígeno para los catalizadores promovidos | 79 |
| Gráfico N°6.11 | Consumo de Oxígeno para los catalizadores soportados | 80 |

INDICE DE TABLAS

| CONTENIDO | PAG. |
|---|-------------|
| Tabla N° 3.1.- Características principales y distintivas de la adsorción física y química. | 8 |
| Tabla N° 3.2.- Distribución de los productos en la DHOX del n-pentano sobre catalizadores VMgO. | 37 |
| Tabla N° 4.1.- Catalizadores VMgOGa y VMgOSb. | 41 |
| Tabla N° 4.2.- Catalizadores VMgO soportados en sepiolita y alfa-lúmina. | 42 |
| Tabla N° 4.3.- Catalizadores VMgO puro y soportado en sílica. | 42 |
| Tabla N° 5.1.- Flujo de gases reactantes. | 53 |
| Tabla N° 5.2.- Plan de experiencias con catalizadores promovidos. | 55 |
| Tabla N° 5.3.- Plan de experiencias con catalizadores soportados. | 55 |
| Tabla N° 5.4.- Plan de experiencias para la tercera etapa. | 56 |
| Tabla N° 10.1.- Flujos volumétricos de gases en la alimentación. | 87 |
| Tabla N° 10.2 Balance de carbono y selectividad a craqueados | 95 |

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Con el eventual aumento del consumo de olefinas en la industria química y petroquímica, se ha hecho necesario desarrollar procesos y técnicas eficientes y económicas para la elaboración de productos deshidrogenados a partir de sus correspondientes parafinas. En la industria, estos procesos están enfocados principalmente a la producción de propenos, butenos, butadienos e isoprenos, que son utilizados en la elaboración de cauchos sintéticos y otros polímeros.

Venezuela cuenta con grandes reservas de petróleo y corrientes de gas, que una vez extraídos son fraccionados para producir una serie de compuestos, donde el n-pentano está presente en un porcentaje no despreciable. En la actualidad, las principales fuentes de pentano son los LGN y los productos livianos de FCC.

Hasta ahora el n-pentano se ha utilizado como materia prima en procesos de isomerización, dimerización, deshidroisomerización para la producción de olefinas que aumente el octanaje de las gasolinas, en la obtención de alquilatos, solventes y en la producción de isoprenos para la elaboración de cauchos sintéticos y otros.

El incremento de la demanda de hidrocarburos insaturados, posiblemente sea satisfecho por la vía de deshidrogenación directa, técnica que se encuentra hoy por hoy en uso. Una alternativa para la producción de olefinas, estudiada en la actualidad, es la deshidrogenación oxidativa de parafinas, la cual permite minimizar varios de los problemas que presenta la deshidrogenación directa como la conversión limitada por el equilibrio termodinámico, el suministro de calor a altas temperaturas y la desactivación del catalizador por deposición de coque.

Para llevar este proceso a escala industrial, es necesario estudiar varios factores que influyen en el rendimiento y la selectividad de la reacción de deshidrogenación, así como el desarrollo de catalizadores que disminuyan la formación de óxidos de carbonos por la oxidación no selectiva de los hidrocarburos.

Los catalizadores basados en óxidos de vanadio soportados sobre óxidos metálicos son activos en la deshidrogenación oxidativa de alcanos de bajo peso molecular, aunque los rendimientos obtenidos a veces son bajos y la selectividad es baja a altas conversiones. Para mitigar este último inconveniente se ha estudiado el reactor de lecho fluidizado con separación de zonas de reducción y oxidación del catalizador, el cual permite llevar a cabo la reacción de manera eficaz y controlada en ciclos permanentes de regeneración, mejorando la selectividad hacia los productos de deshidrogenación; pero se hace necesario que el catalizador posea características físicas que lo hagan resistente a la atrición.

Se ha observado que la selectividad a productos de deshidrogenación no solo depende del contenido de vanadio del catalizador, sino además de la naturaleza del alcano alimentado, el método de preparación, la presencia de promotores y de la naturaleza ácido-base de los soportes. Los catalizadores que emplean soportes básicos presentan una elevada selectividad a olefinas durante las reacciones de deshidrogenación oxidativa.

Por ello se han realizado estudios en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela en conjunto con el Instituto de Tecnología Química en Valencia, España con el fin de desarrollar catalizadores más resistentes a la atrición y estudiar la influencia de la adición de promotores en la deshidrogenación oxidativa de alcanos de cadena corta.

Hasta el momento estos estudios se han limitados a alcanos como propano y butano, los estudios sobre pentano apenas están comenzando. En este trabajo, se presenta un estudio de Deshidrogenación Oxidativa de n-pentano sobre catalizadores VMgO, promovidos con galio y antimonio y soportados sobre α -alúmina y sepiolita con el fin de determinar el efecto de estos promotores y soportes en la actividad catalítica y la selectividad de estos catalizadores y compararlos con los estudios realizados anteriormente con n-butano.

También se realizará el estudio de deshidrogenación oxidativa de n-pentano con catalizadores VMgO puros y con 30% de su contenido en peso de sílica para compararlo con estudios realizados anteriormente con n-butano.

2. OBJETIVOS

2.1 General

Estudiar el efecto de la adición de galio y antimonio como promotores, y el efecto de los soportes α -alúmina, sepiolita y sílice en las propiedades catalíticas de catalizadores de VMgO en la deshidrogenación oxidativa de n-pentano.

2.2 Específicos

- ✓ Evaluar la actividad catalítica y la selectividad en la deshidrogenación oxidativa de n-pentano en función de la temperatura de reacción y un tiempo de contacto fijo utilizando una serie de catalizadores basados en VGaMgO y VSbMgO
- ✓ Evaluar la actividad catalítica y la selectividad en la deshidrogenación oxidativa de n-pentano en función de la temperatura de reacción y un tiempo de contacto fijo utilizando una serie de catalizadores VMgO soportados sobre α -Al₂O₃, sepiolita y Sílice.
- ✓ Comparar los resultados obtenidos para la serie de catalizadores VGaMgO y VSbMgO con los obtenidos sobre el catalizador VMgO puro y los resultados obtenidos en estudios anteriores.
- ✓ Comparar los resultados obtenidos para la serie de catalizadores VMgO soportados sobre α -Al₂O₃, sepiolita y sílice con los obtenidos sobre el catalizador VMgO puro y los resultados obtenidos en estudios anteriores.

3. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

3.1.- CATÁLISIS.

A finales del siglo pasado, eran conocidas algunas reacciones cuya velocidad era afectada por la presencia de algunas sustancias que permanecían inalterables al final del proceso. Estas reacciones fueron llamadas procesos catalíticos por el químico sueco Berzelius en 1836 y de ahí el término catálisis, empleado hasta nuestros días para describir la influencia que ejercen ciertas sustancias sobre las velocidades de un proceso químico.

La catálisis se refiere generalmente a procesos químicos en los que las velocidades de las reacciones químicas están sujetas a la influencia de sustancias que pueden o no cambiar su naturaleza química durante la reacción. Estas sustancias se conocen con el nombre de *catalizadores*. Básicamente, se considera que el catalizador forma un compuesto intermedio con alguno de los reactivos que, a su vez, interactúa con los otros reactivos para formar los productos deseados y regenerar el catalizador. De esta manera, el catalizador permite el desarrollo de una reacción a una velocidad mayor siguiendo un mecanismo que requiere una menor energía de activación que la que se necesita en la reacción no catalizada. Un catalizador también puede modificar el mecanismo de trayectorias múltiples de un sistema reaccionante, para lograr una distribución adecuada del producto. (Perry, 1996).

3.1.1.- Características básicas de la catálisis.

Las características básicas de la catálisis son las siguientes:

- ✓ En una reacción catalítica, el catalizador no sufre ningún cambio al concluir la reacción, pero puede participar en las etapas intermedias para acelerar la velocidad de reacción.

- ✓ Cuando la reacción puede seguir más de un mecanismo, el catalizador manifiesta a veces cierta selectividad favoreciendo uno sobre los demás. Esta situación genera por lo común una distribución de productos diferente a la que se observa con otros mecanismos. La aplicación correcta de la selectividad de catalizadores, permite acelerar la reacción deseada en tanto que se demoran las indeseables.
- ✓ La velocidad de reacción es generalmente proporcional a la concentración del catalizador. En el caso de una reacción catalizada por un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados centros activos o sitios catalíticos adquieren importancia.
- ✓ En una reacción reversible, el catalizador acelera la reacción inversa al igual que la directa. Por ende, la composición en el equilibrio del sistema reaccionante es la misma que la de un sistema no catalizado.
- ✓ En una reacción autocatalítica, en donde uno de los productos de reacción actúa como catalizador, debe estar presente una cantidad pequeña del producto para iniciar la reacción, o debe generarse por otra reacción.

De acuerdo con la teoría del estado de transición, el catalizador reduce la barrera de energía potencial, que ha de sobrepasarse para que los reactantes puedan formar productos. Con la presencia de un catalizador la barrera de energía descende, permitiendo que las velocidades sean más altas. Los catalizadores no afectan las energías relativas de los reaccionantes ni de los productos. Los cambios totales de entalpía o de energía libre, así como la constante de equilibrio son los mismos para las reacciones catalizadas que para las no catalizadas. (Levenspiel, 1995). En figura N° 3.1 se muestra la acción de un catalizador con respecto a una reacción sin catalizar.

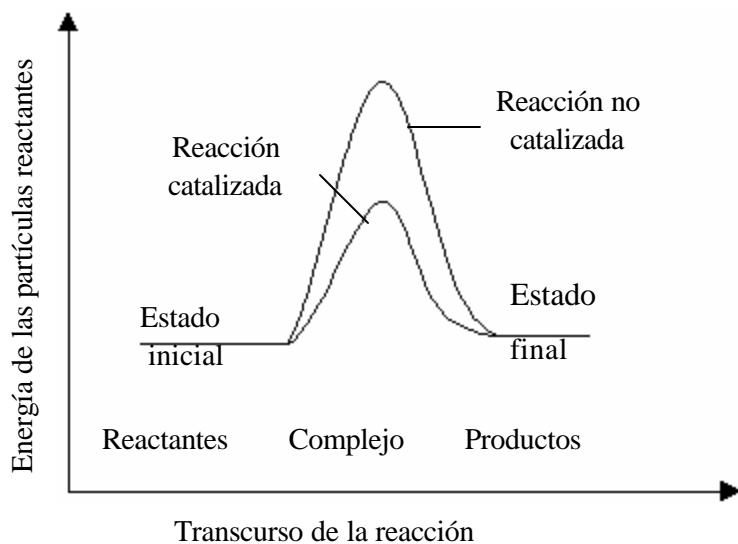


Figura N° 3.1. Representación de la acción de un catalizador. (Levenspiel, 1995)

3.1.2.- Clasificación de la catálisis

La catálisis se clasifica en dos grupos generales, estas son reacciones catalíticas homogéneas y reacciones catalíticas heterogéneas. En la primera, el catalizador forma una base homogénea con la mezcla de reacción, mientras que en la segunda, dicho catalizador existe como una fase distinta de la mezcla de reacción.

Catálisis homogénea.

Una reacción homogénea es aquella en la que todas las sustancias que intervienen, incluido el catalizador, están en la misma fase. Casi todas estas transformaciones tienen lugar en fase gaseosa o en fase líquida, siendo estas últimas las más numerosas y de mayor importancia industrial (Blanco y Linarte, 1976).

Catálisis heterogénea

Las reacciones catalíticas de esta categoría comprenden sistemas con dos o más fases, entre gaseosas, líquidas y sólidas. El catalizador está presente en una fase distinta a la de los reactivos. Las reacciones en fase fluida catalizadas con sólidos son las más importantes y se desarrollan con mayor frecuencia en los procesos industriales. Se encuentran ejemplos de catálisis sólidas en gran cantidad de procesos que generan tanto compuestos inorgánicos como orgánicos, por ejemplo, ácidos minerales, amoníaco, metanol, petroquímicos y polímeros sintéticos superiores. Vale la pena mencionar en forma especial la producción de compuestos petroquímicos en los que los catalizadores sólidos desempeñan papeles claves en diversas reacciones, incluyendo la polimerización, la isomerización, la aromatización y la deshidrogenación.

En el campo de la catálisis heterogénea una de las etapas más importantes es la *adsorción*, que es la interacción de la superficie de un sólido catalíticamente activo, con algunos de los compuestos que intervienen en la reacción química. Al realizar un estudio de la adsorción es de sumo interés tener en cuenta que la mayor parte de estos fenómenos se reducen a dos tipos principales. Estos dos tipos surgen según sean las fuerzas que fijan las moléculas del fluido esencialmente físicas, o se formen enlaces químicos. De esta manera aparecen las llamadas adsorción física y adsorción química. Según menciona Barrow (1976), las características de cualquier proceso de adsorción permiten clasificarlas en uno u otro tipo, tal como se muestra en la tabla N° 3.1.

Se ha explicado que la efectividad de los catalizadores sólidos para reacciones de moléculas estables depende de la adsorción química. Debido a esto, el rango de temperaturas en el cual un catalizador dado es efectivo debe coincidir con el rango donde la adsorción química de uno a más reactantes sea apreciable.

Tabla N° 3.1.- Características principales y distintivas de la adsorción física y química. (Barrow, 1976)

| Adsorción Física: | Adsorción Química: |
|--|---|
| Entalpía de adsorción inferior a 40.000 J/mol. Pero siempre negativa. | Entalpía de adsorción generalmente superior a 40.000 J/mol. Pero en ciertos casos puede ser positiva. |
| La adsorción sólo es apreciable a temperaturas inferior a la de ebullición de la sustancia que se adsorbe. | La adsorción se produce a temperaturas elevadas. |
| La cantidad de sustancia adsorbida incrementa con la presión del gas que se adsorbe. | La cantidad de sustancia adsorbida con el aumento de la presión del gas que se adsorbe es limitado. |
| La cuantía de la adsorción sobre una superficie depende más de la sustancia que se adsorbe que del adsorbente. | La cuantía de la adsorción depende de la sustancia que se adsorbe y del adsorbente. |
| No se aprecia energía de activación de adsorción. | Se manifiesta energía de activación de adsorción. |
| Se forman capas múltiples adsorbidas. | La adsorción da lugar, a lo sumo, a una monocapa. |

3.1.3.- Constituyentes básicos del catalizador

Existen en general, tres constituyentes principales en la preparación de un catalizador característico: el soporte (o portador), el agente activo del catalizador y los promotores que a menudo se utilizan. (Perry, 1996)

Soporte o portador. Los materiales utilizados como soporte del catalizador son, en general, sólidos porosos con áreas superficiales totales elevadas (interna y externa).

Estos materiales incluyen alúminas, sílicas y aluminosilicatos activados. El área superficial total disponible de estos materiales varía no sólo de acuerdo con su estructura cristalina sino además con el método de preparación del catalizador. Sin embargo, un área superficial elevada no siempre es una ventaja para las reacciones catalíticas. En algunas reacciones, las estructuras de poro fino de los soportes para catalizador con área elevada tienden a impedir la difusión por poro y a dificultar la transferencia de calor, lo cual puede dar por resultado una distribución desfavorable del producto y/o una sinterización de las partículas del catalizador. En algunos casos el soporte puede ejercer un efecto sinérgico sobre la función del agente catalizador.

Agente activo del catalizador. Este es el principal constituyente responsable de la función catalítica e incluye metales, semiconductores y aisladores. En general, el agente activo del catalizador es incorporado mediante una o más de las diferentes etapas de procesamiento químico, como, por ejemplo, la precipitación, la lixiviación, la descomposición térmica y la fusión térmica. Para catalizadores que requieren soporte, el agente se deposita sobre el soporte por medio de adsorción, deposición, etc; seguido de una etapa de secado, calcinación y, en caso necesario, de la reactivación por métodos como la reducción o la oxidación.

Promotores. Los compuestos que se agregan para mejorar la función física o química del catalizador se llaman "promotores". Estos compuestos se pueden incorporar al catalizador en cualquier momento de su preparación. En algunos casos, los promotores se agregan en el transcurso de la reacción. Los promotores químicos aumentan por lo general la actividad del agente del catalizador, pero ciertos promotores se agregan para retardar reacciones laterales indeseables, en cuyo caso sería un inhibidor. Así, por ejemplo, una pequeña cantidad de cloruro de etileno agregada como un promotor químico al catalizador de oxidación del etileno, mejora la selectividad hacia el óxido de etileno, al suprimir la producción de CO₂. Otro caso interesante, resulta cuando se agrega antimonio a los catalizadores VMgO, el cual aumenta la desorción de monolefinas inhibiendo la producción de diolefinas.

3.1.4.- Desactivación de los catalizadores

La actividad catalítica disminuye con el tiempo de uso del catalizador, lo cual hace necesaria su regeneración o sustitución en algún momento.

Si la desactivación es rápida y se debe a una deposición o a un bloqueo de la superficie, el proceso se denomina *ensuciamiento* y la separación del sólido depositado es llamada *regeneración*. Si la superficie del catalizador se modifica lentamente por quimisorción sobre los centros activos de sustancias que no se separan fácilmente, el proceso se suele denominar *envenenamiento*. La restauración de la actividad del catalizador, cuando es posible, 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. (Levenspiel, 1995)

Hay dos problemas básicos con respecto a la catálisis. El primero es un problema de actividad que consiste en determinar cómo varía la velocidad de una reacción catalizada empleando distintos catalizadores de actividades diferentes. Las diferencias de actividad suelen ser grandes y fáciles de medir. Siempre que sea posible, las velocidades han de referirse a la unidad de superficie y no a la unidad de peso o volumen de catalizador. El segundo problema, se refiere a la capacidad que tienen los catalizadores de favorecer ciertas reacciones, incidiendo sobre la selectividad. (Boudart, 1968)

3.1.5.- Etapas de las reacciones catalizadas con sólidos

Las etapas que comprende las reacciones en fase fluida catalizadas con sólidos son como sigue: (Perry, 1996)

1. Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hacia la superficie y los poros del catalizador
2. Adsorción (quimisorción) de los reactivos en las superficies exterior y la interior de los poros (centros activos)
3. Reacción de los reactivos adsorbidos en las superficies para formar los productos
4. Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a las superficies
5. Difusión de los productos desde los poros y las superficies exteriores hacia el seno de la fase fluida.

3.1.6.- Factores que afectan las reacciones catalíticas

Cada uno de los cinco pasos del proceso catalítico antes mencionados sufre la influencia de uno o más factores, como los siguientes:

- ✓ Factores de dinámica de fluidos, por ejemplo, la velocidad másica.
- ✓ Las propiedades del catalizador, por ejemplo, tamaño de partícula, porosidad y dimensiones de poro, así como las características de su superficie.
- ✓ Características de difusión de los reactivos y productos fluidos.
- ✓ Las energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de reactivos y productos fluidos.
- ✓ La energía de activación de la reacción superficial
- ✓ Factores térmicos como temperatura, características de transporte de calor, etc.

3.1.7.- Reactores para reacciones catalizadas con sólidos

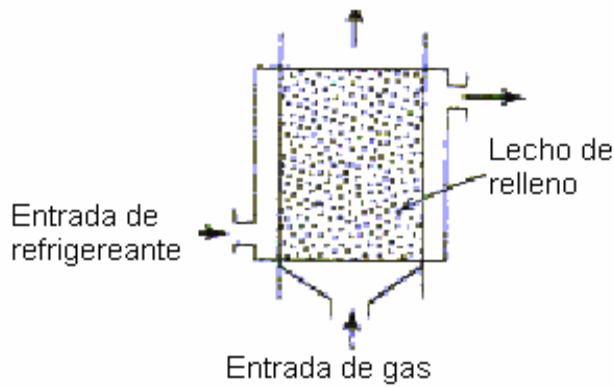
Las reacciones fluidas catalizadas por sólidos son probablemente los sistemas reaccionantes más complejos, pero también son los más importantes y los que con más frecuencia se encuentran en los procesos industriales. El contacto del reactante gaseoso o líquido con el catalizador sólido puede efectuarse de muchas maneras y cada una de ellas presenta ventajas y desventajas específicas. Los distintos tipos de contactores pueden dividirse en dos grandes grupos: 1) reactores de lecho fijo y 2) reactores de lecho fluidizado. El reactor de lecho móvil es un intermedio que presenta algunas ventajas y desventajas entre los reactores de lecho fijo y los reactores de lecho fluidizado. (Levenspiel, 1995).

A continuación se presentan las ventajas y desventajas de los diferentes reactores utilizados para las reacciones catalíticas.

✓ Reactores de lecho fijo.

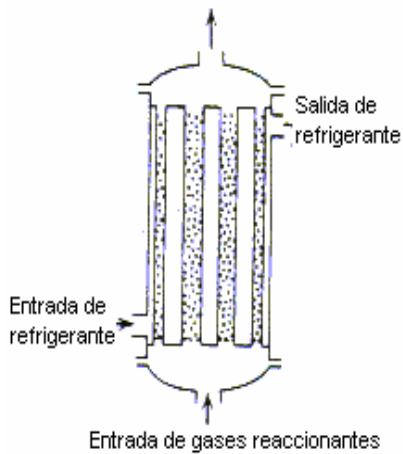
Si la eficacia de contacto en el reactor es de importancia primordial el más adecuado es el reactor de lecho fijo. En estos resulta difícil el control adecuado de la temperatura, debido a que estos sistemas se caracterizan por una conductividad calorífica baja, lo que ocasiona que en reacciones muy exotérmicas se forman zonas calientes móviles que pueden perjudicar al catalizador. En los lechos fijos no se pueden emplear tamaños muy pequeños de catalizador debido a la formación de tapones y a las pérdidas de presión elevadas.

A continuación se presenta las figuras de los reactores de lecho fijo más importantes:



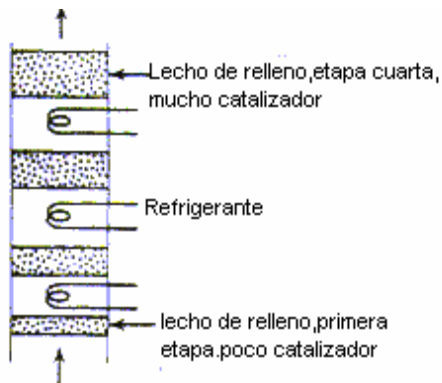
La figura N° 3.2 representa un lecho de relleno típico.

Figura N° 3.2.- Reactor de lecho de relleno típico.(Levenspiel, 1995)



En la figura N° 3.3 se muestra como puede reducirse considerablemente el problema de las zonas calientes aumentando la superficie de refrigeración.

Figura N° 3.3.- Reactor de lecho de relleno. (Levenspiel, 1995)



En la figura N° 3.4 se muestra como la refrigeración entre etapas puede permitir un mejor control de la temperatura.

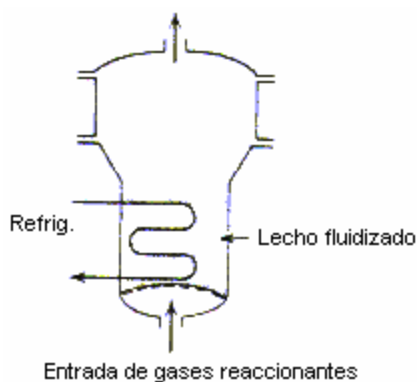
Figura N° 3.4.- Reactor de lecho de relleno. (Levenspiel, 1995)

✓ Reactores de lechos fluidizado

La circulación de gases a través de lechos fluidizados es mucho más compleja, lo que es inadecuado desde el punto de vista de un contacto efectivo, porque se necesita mayor cantidad de catalizador para obtener conversiones elevadas de gas, y disminuye la cantidad de producto intermedio que puede formarse en reacciones en serie. En estos, la mezcla rápida de sólidos permite un eficiente control de temperatura operando casi en condiciones isotérmicas. Si la reacción debe llevarse en un intervalo estrecho de temperatura, bien por la naturaleza explosiva o por consideraciones de distribución de producto, el reactor de lecho fluidizado es el más adecuado. Para reacciones muy rápidas en la superficie, los lechos fluidizados permiten un empleo más eficaz del catalizador.

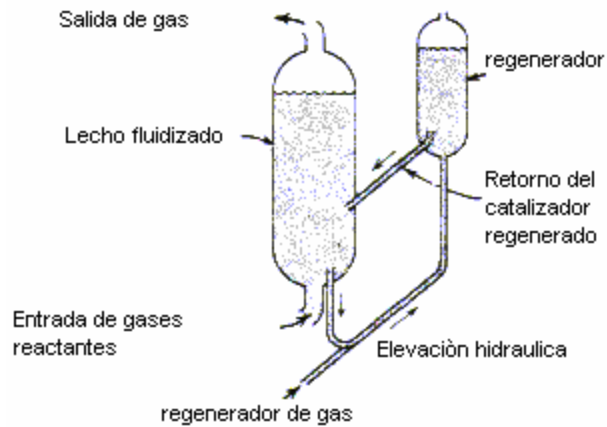
Los reactores de lechos fluidizados facilitan el bombeo del catalizador en casos en donde se requiere regenerarlo frecuentemente.

A continuación en las figuras N° 3.5, 3.6 y 3.7 se muestran los reactores de lecho fluidizado más importantes:



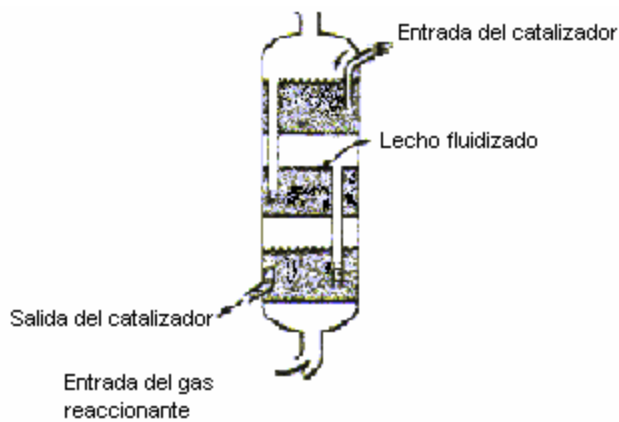
En la figura N° 3.5 se muestra un reactor de lecho fluidizado para el caso de un catalizador estable que no necesita regenerarse. Los tubos del intercambiador de calor están dentro del lecho para separar o suministrar calor y controlar así la temperatura.

Figura N° 3.5.- Reactor de lecho fluidizado. (Levenspiel, 1995)



La figura N° 3.6 muestra el caso de un catalizador que se desactiva y ha de separarse y regenerarse.

Figura N° 3.6.- Reactor de lecho fluidizado. (Levenspiel, 1995)

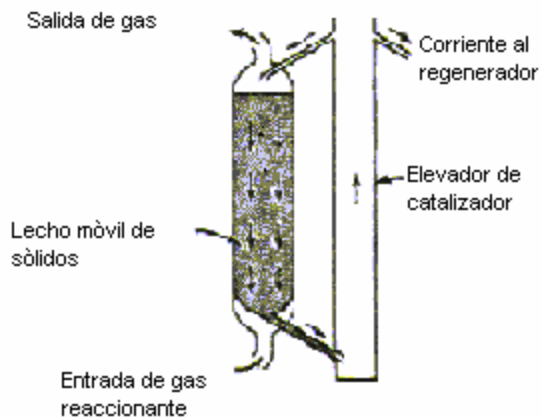


La figura N° 3.7 se presenta una unidad de tres etapas en contracorriente para evitar el inconveniente del contacto inadecuado.

Figura N° 3.7.- Reactor de lecho fluidizado. (Levenspiel, 1995)

✓ Reactores de lecho móvil

Los reactores de lecho móvil presentan las ventajas del flujo en pistón y la desventajas de las partículas grandes en los lechos fijos, pero tiene bajo costo de manejo del catalizador al igual que los lechos fluidizados.



La figura N° 3.8 representa un reactor de lecho móvil.

Figura N° 3.8.- Reactor de lecho móvil. (Levenspiel, 1995)

3.2. ASPECTOS GENERALES DE LA DESHIDROGENACIÓN

Según Mc Ketta, (1977) la deshidrogenación es una clase de reacción química en la cual se pueden obtener compuestos insaturados. De hecho, cualquier compuesto que contenga átomos de hidrógeno puede ser deshidrogenado, aunque se refiere principalmente a los hidrocarburos. Algunas deshidrogenaciones más comunes son las conversiones de parafinas a olefinas, olefinas a diolefinas, cicloparafinas a aromáticos y alcoholes a cetonas o aldehídos. La deshidrogenación se emplea frecuentemente en las industrias de refinación y petroquímica; algunas forman parte de los procesos de pirólisis, craqueo y gasificación por combustión parcial, carbonización y reformado.

Las reacciones de deshidrogenación directa requieren altas temperaturas, alrededor de los 600°C para disminuir las limitaciones de equilibrio termodinámico, para que la velocidad de reacción sea la apropiada y para obtener conversiones razonables de las parafinas C₂ – C₆, pero que no ocasionen un craqueo excesivo, reacciones secundarias indeseables y una excesiva deposición de coque.

Las deshidrogenaciones directas son endotérmicas, requieren de grandes cantidades de calor y usualmente la presencia de un catalizador, además si no se previene la deposición de coque también es necesaria la frecuente regeneración del catalizador. Para disminuir el craqueo se debe precalentar la alimentación, mezclando un diluyente extremadamente caliente con la alimentación, en el momento que las dos corrientes entran al reactor y para prevenir la polimerización de los productos olefínicos es necesario un enfriamiento rápido a la salida del reactor. La presión de operación del reactor debe ser lo más baja posible ya que se produce durante la reacción un aumento en el número de moles y el lecho catalítico debe estar diseñado para bajas caídas de presión.

Los materiales de construcción para los reactores utilizados deben de ser resistentes a ataques de hidrógeno y capaces de soportar operaciones prolongadas a temperaturas elevadas.

En los últimos años se ha estudiado la deshidrogenación para diferentes alcanos, a continuación se mencionan los más importantes y sus condiciones de operación.

La reacción de deshidrogenación del etano a etileno se lleva a cabo mediante el proceso de pirólisis de etano (sin catalizador), a temperaturas que oscilan entre 800 y 900 °C, usando vapor de agua como diluyente y a presiones moderadas, que van desde 2 a 5 atm. La selectividad hacia etileno se ubica entre 85 y 90 %. La reacción de propano a propileno es llevada a cabo en un rango de temperaturas que oscila entre 550 y 600°C, utilizando diversos catalizadores soportados, siendo los óxidos de vanadio uno de los que muestran mejor actividad catalítica. La transformación de n-butano a n-butenos y butadieno, depende del producto de interés, si se desea producir butenos, las operaciones a presión atmosférica son aceptables, pero cuando el producto de interés es el butadieno es preferible operar a presiones reducidas, alrededor de un cuarto de la presión atmosférica.

La deshidrogenación no es selectiva ya que existe la posibilidad de encontrar enlaces C-H que resulten equivalentes en la molécula del alcano a deshidrogenar, en la cual los alcanos se convierten en alquenos, dienos o polienos. Sin embargo, cuando los enlaces C-H no pertenecen a átomos de carbono vecinos, se forma un cicloalcano y, cuando es posible, se deshidrogenan a anillos aromáticos. En alcanos de menos de seis átomos de carbono, los productos principales de deshidrogenación son alquenos y dienos, y son obtenidos con buenos rendimientos a temperaturas mayores de los 450°C. En la figura N° 3.9 se presentan las mezclas de equilibrio calculadas a presión atmosférica para distintos alcanos, y en ella se observa que las cadenas más largas se deshidrogenan a temperaturas más bajas. (Germain, 1980).

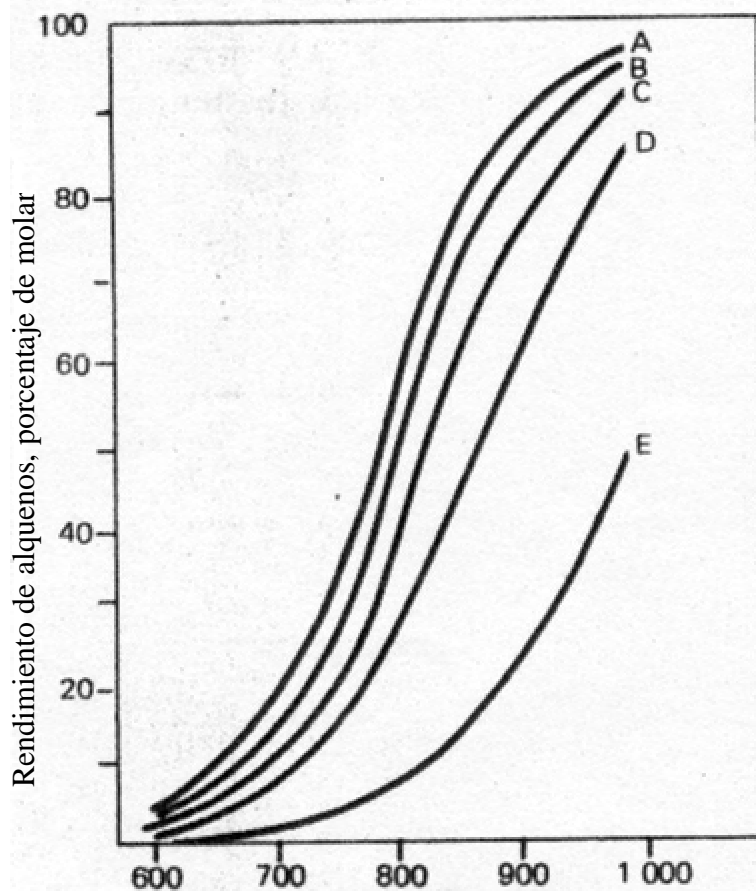


Figura N° 3.9 Equilibrio para la deshidrogenación de alcanos C2-C6 a alquenos a 1 atm. A) n-hexano, B) n-pentano, C) n-butano, D) propano, E) etano. (Germain, 1980).

Las reacciones de deshidrogenación directa presentan problemas tales como el requerimiento de altas temperaturas para la reacción, craqueo excesivo y deposición de coque, siendo por ello que se han realizado esfuerzos para sustituirlas por la deshidrogenación oxidativa.

Según Mamedov (1995), estos problemas pueden superarse con el suministro del calor necesario para la reacción “in situ” mediante la oxidación del hidrógeno, o por la operación con un oxidante, en relación estequiométrica, en presencia de un catalizador capaz de transformar la reacción en una oxidación. La reacción llega a ser exotérmica y puede producirse a bajas temperaturas y no existe el riesgo de la formación de carbón y coque.

En la DHOX, el hidrógeno abstraído de la parafina es oxidado, liberando calor y por tanto se logran mayores conversiones a menores temperaturas. Además el catalizador puede ser regenerado in situ mediante una corriente de aire. (Mc Ketta, 1977).

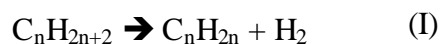
La deshidrogenación oxidativa (DHOX) de alcanos ha sido estudiada últimamente, como alternativa para la deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos para obtener productos olefínicos de mayor valor comercial.

Los procesos de deshidrogenación oxidativa resuelven la mayoría de las limitaciones técnicas asociadas con los procesos de deshidrogenación convencional. Las reacciones de deshidrogenación oxidativa no tienen limitaciones termodinámicas, por lo que pueden llevarse a cabo a mas bajas temperaturas lo que aumenta la vida útil del catalizador, además desaparece el problema de la desactivación del catalizador, dado que el coque y sus precursores son eliminados in situs con el oxígeno presente durante la reacción de combustión.

Sin embargo, los procesos de DHOX plantean inconvenientes asociados a la eliminación de calor de reacción debido a su naturaleza exotérmica y al control de la selectividad debido a que los productos de interés son productos intermedios metaestables que pueden transformarse en compuestos parcialmente oxigenados, óxidos de carbono y agua.

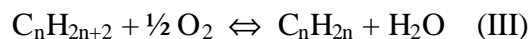
Como agentes oxidantes puede usarse el oxígeno, óxido nitroso, halógenos, azufre o sus compuestos y otros. La interacción de estos con el hidrógeno es la formación de compuestos simples, tales como agua, ácidos con halógenos, sulfuros de hidrógeno, etc. estos compuestos se caracterizan por sus altos valores negativos en energía libre de formación para casi todos los intervalos de temperatura en las cuales las reacciones de DHOX son efectivas. El reactante más atractivo para usos industriales es el oxígeno por su bajo costo y el menor impacto ambiental.

El oxígeno puede realizar diferentes funciones durante la deshidrogenación de los hidrocarburos, según Alkhozov y Lisovskii, (1980). La primera de ellas es facilitar la reacción de deshidrogenación directa convirtiendo al hidrógeno en agua y dirigir el equilibrio hacia la formación de compuestos deshidrogenados. En este caso, el proceso consiste en dos reacciones consecutivas, bien sea sobre un centro activo determinado o en presencia de centros activos diferentes:



Además, el oxígeno puede quemar el coque depositado en la superficie previniendo la pérdida de la actividad del catalizador. Es evidente que este tipo de reacciones pueden ser consideradas como deshidrogenaciones asistidas por oxígeno, donde la oxidación del hidrógeno debe llevarse a cabo a una velocidad no menor que la velocidad de la deshidrogenación del hidrocarburo.

En otro tipo de reacción, el oxígeno interactúa directamente con el hidrocarburo en la superficie del catalizador:



En este tipo de sistemas no se observa la presencia de hidrógeno en la fase gaseosa, lo cual favorece a la deshidrogenación oxidativa. Como con los catalizadores con los que se trabaja no se observa la presencia de hidrógeno en fase gaseosa, pareciera ser que este mecanismo de reacción es el más probable.

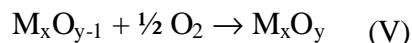
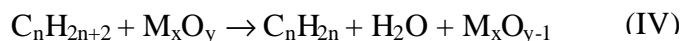
En 1954 Mars y Van Krevelen en experimentos cinéticos en la oxidación de naftalenos con V_2O_5 , concluyeron que esta reacción toma lugar en dos pasos: 1) una reacción entre el óxido y el hidrocarburo, en la cual el hidrocarburo se oxida y el óxido se reduce y 2) una oxidación del óxido con el oxígeno para regresar a su estado inicial. Las

especies directamente responsables pueden ser los iones oxígeno en la superficie del catalizador y por lo tanto la reacción se asume del tipo no-insertiva.

Este modelo ha demostrado ser aplicable para la oxidación de olefinas sobre catalizadores de $\text{BiO}_3\text{-MoO}_3$, amoxidación de propileno sobre $\text{BiO}_3\text{-MoO}_3$ y en la oxidación del metanol sobre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, con lo cual se concluye que el mecanismo de Mars-van Krevelen prevalece generalmente en las reacciones de oxidación de hidrocarburos catalizadas sobre superficies de óxidos.

La activación de la parafina se hace a través de un ciclo redox, donde se produce inicialmente la absorción del hidrocarburo sobre la superficie del catalizador y tiene lugar la extracción de los átomos de hidrógenos, los cuales se combinan con el oxígeno de la red para formar agua y un intermedio olefínico que es absorbido sobre la superficie del catalizador reducido, a continuación la reacción transcurre con la formación de las especies olefínicas correspondientes. Se cree que las especies de oxígenos enlazadas a los centros metálicos del catalizador son las responsables de la activación del alcano, mientras que el oxígeno molecular alimentado actúa en la reoxidación de los centros catalíticos parcialmente reducidos durante la reacción.

En presencia de oxígeno ocurre la combustión a dióxido de carbono y a CO, lo cual reduce la selectividad hacia la deshidrogenación. Para disminuir su incidencia se ha propuesto operar en reactores con dos zonas bien diferenciadas, una de reducción y otra de oxidación. En este tipo de reacción el óxido de metal entra en contacto, inicialmente, con el hidrocarburo, dando como resultado la deshidrogenación oxidativa del hidrocarburo y la reducción parcial del óxido de metal. Luego el óxido de metal reducido se oxida en otro reactor gracias al tratamiento con el oxígeno:



En estos reactores se mejora ampliamente la selectividad en comparación con los métodos convencionales donde el hidrocarburo y el oxígeno están en contacto con el catalizador simultáneamente. Una de las desventajas que presenta es el uso de una tecnología más complicada y que hace necesario el desarrollo de catalizadores resistentes a la atricción.

El uso de catalizadores capaces de aportar oxígeno de su estructura favorece también la selectividad a productos intermedios de oxidación, pero se crea el problema del agotamiento del catalizador. Como solución se debe regenerar el catalizador reducido en un reactor separado y hacer circular el catalizador continuamente entre el reactor y el regenerador. Este modo de trabajar con variantes, ha sido utilizada por Parkyns y col. (1993) en diversas oxidaciones selectivas. No obstante supone elevados costes de inventario, dado que son necesarios dos lechos, y después ha de circular gran caudal de sólidos entre ambos. En la figura N° 3.10 se presenta el esquema general de un reactor tipo Riser.

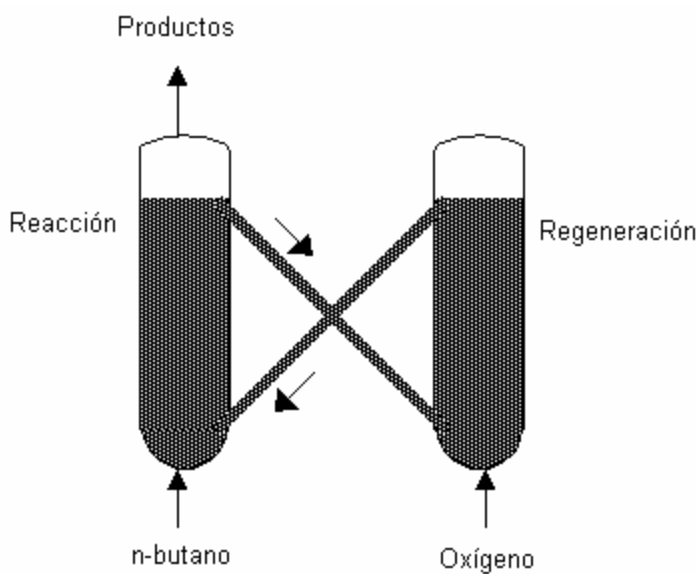


Figura N° 3.10. Esquema general de un reactor del tipo Riser. (Parkyns y col., 1993)

Como alternativa a este sistema de dos lechos (reactores de tipo Riser), Ramos y col. (1997) propusieron llevar a cabo el proceso en un reactor único de lecho fluidizado de dos

zonas. En este lecho único, mediante la alimentación de oxígeno e hidrocarburo a diferentes alturas del lecho, se pretende separar las zona de oxidación del catalizador de la zona de reacción. De esta manera los dos lechos se confinan a uno solo con el subsiguiente ahorro económico. Una ventaja de éstos reactores es que no tienen la limitaciones impuestas por la formación de mezclas explosivas oxígeno-hidrocarburo, permitiendo una operación más segura.

El reactor de lecho fluidizado de dos zonas resultó tener un gran potencial para llevar a cabo oxidaciones selectivas que siguen el mecanismo de Mars-Van Krevelen, en donde la reacción usa el oxígeno de la red del catalizador y luego éste es regenerado con oxígeno gaseoso.

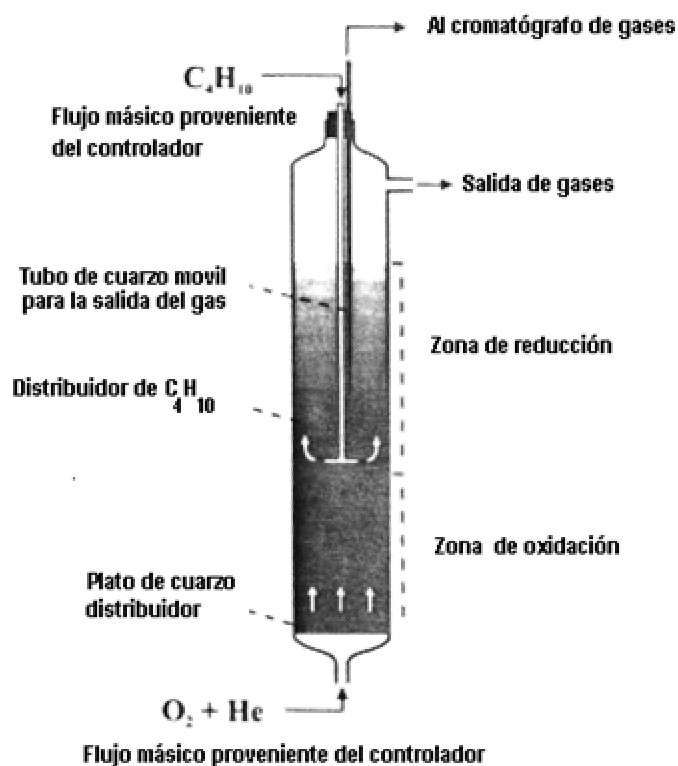


Figura N° 3.11.- Esquema del reactor fluidizado de dos zonas

López Nieto y col. (1997) realizaron un estudio comparativo en la DHOX de butano utilizando catalizadores basados en óxidos de vanadio en un lecho fluidizado convencional

y en otro que opera en un proceso redox, estudiando diferentes parámetros de trabajo como velocidad relativa a la de mínima fluidización, relación hidrocarburo: oxígeno: inerte en la alimentación, temperatura y altura del lecho catalítico, donde se alcanzaron un 25.8 % de rendimiento para un lecho fluidizado convencional y un 30.4% para el de proceso redox en la obtención de productos deshidrogenados.

Soler y col. (1997) realizaron un estudio comparativo del comportamiento catalítico y de la selectividad con catalizadores VMgO en la DHOX para incrementar la producción de oxideshidrogenados donde utilizaron tres tipos de reactores. Las más altas conversiones la presenta el reactor redox de lecho fluidizado in situ, con un 54% de selectividad, mientras que para los otros (reactor de lecho fijo adiabático y reactor de lecho fijo) para un mismo nivel de conversiones se obtuvieron selectividades menores al 43%.

Soler y col. (1999) estudiaron la DHOX de n-butano en un reactor fluidizado de dos zonas utilizando un catalizador de vanadio y compararon el comportamiento de la selectividad a olefinas alimentando gases de manera conjuntas y separadas y observaron que la selectividad a productos de deshidrogenación es mayor cuando el butano se alimenta por separado al oxígeno y gases inertes, lo que implica un uso más selectivo del oxígeno y una mayor conversión del n-butano.

Para utilizar estos reactores a nivel industrial es necesario utilizar catalizadores con propiedades físico-químicas y características mecánicas apropiadas como la resistencia a la atricción para que puedan ser sometidos a ciclos de oxidación-reducción continuos y aun así mantener su actividad y selectividad.

Así, la utilización de catalizadores intermediarios en la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos, usando oxígeno como agente oxidante parece ser más prometedora versus la deshidrogenación simple. Estos permiten alcanzar una conversión total a temperaturas mucho más bajas. La principal limitación es la formación de sub-productos, que no siempre son atractivos económicamente, ya que las parafinas son menos reactivas que sus correspondientes olefinas a las temperaturas de activación de los alcanos, las cuales

reaccionan rápidamente para formar productos de combustión. Todo esto impulsa el estudio de sistemas catalíticos que modifique las velocidades de la reacción de manera que se favorezca las reacciones de deshidrogenación frente a las de oxidación.

3.2.1. DESHIDROGENACION OXIDATIVA DE ALCANOS LIGEROS

Se han estudiado sistemas catalíticos para la deshidrogenación oxidativa de alcanos de bajo peso molecular en los cuales se ha observado que la distribución de los productos no depende sólo de la naturaleza del catalizador sino también de la naturaleza del alcano. Los catalizadores a base de óxidos de vanadio soportados sobre óxidos metálicos son activos y selectivos para la DHOX de alcanos ligeros.

Los sistemas catalíticos que han captado mayor atención en los últimos tiempos en deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros, son los que contienen vanadio y molibdeno como especie activa, de los cuales el más utilizado es el vanadio. Este metal conforma la mayoría de los catalizadores para la DHOX de alcanos, ya que le proporciona mayor productividad y rendimiento a temperaturas más bajas. Los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado sobre óxidos metálicos son activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de alcanos de bajo peso molecular. (Albonetti y col., 1996).

Albonetti y col. (1996) mencionan que el desempeño superior de los catalizadores basados en óxido de vanadio se debe a su capacidad para activar el enlace C-H en parafinas, y a su capacidad en la inserción de oxígeno sobre la molécula activada. En los catalizadores de molibdeno que son activos en la DHOX de alcanos, el vanadio mejora el desempeño catalítico.

Los óxidos no estequiométricos como el V_2O_5 pueden ser reducidos a V_2O_4 sin cambiar de estructura ya que presentan una gran carga de oxígeno que puede hacerse móvil, y es ese oxígeno estructural el responsable de la oxidación selectiva de alcanos. En

presencia de oxígeno gaseoso y de las altas temperaturas usadas en la deshidrogenación de parafinas puede oxidarse regenerándose de nuevo a V_2O_5 . (Blasco y col., 1997)

Se ha relacionado las propiedades catalíticas de los catalizadores de vanadio con la coordinación de las especies presentes. En la mayoría de los catalizadores que han presentado actividades y selectividades altas en las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos se han encontrado principalmente especies de vanadio en coordinación tetraédricas V^{5+} , por lo que son consideradas como los centros activos en la DHOX de parafinas, mientras que las especies con un número de coordinación mayor que cuatro favorecen la formación de productos oxigenados. (Blasco y col., 1997)

Los catalizadores utilizados en la deshidrogenación oxidativa son selectivos para los alcanos de bajo peso molecular, pero existen algunas diferencias entre estos hidrocarburos, como son la longitud de la molécula y el carácter ácido-base de reactivos y productos.

Dependiendo de la longitud del hidrocarburo existe la posibilidad de ataques simultáneos a más de un átomo de carbono, con la posibilidad de tener reacciones no deseadas, como es el caso de la deshidrogenación oxidativa 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 ($0.244 \mu m$) y una especie propilo ($0.39 \mu m$) con la distancia entre dos átomos de vanadio, V-O-V (0.339 nm en el pirovanadato magnésico, $Mg_2V_2O_7$), parece 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. (Michalakos, (1993))

Los catalizadores de vanadio con MgO como soporte son selectivos para la deshidrogenación oxidativa de propano y n-butano, pero son pocos selectivos a olefinas en la DHOX de etano. Dependiendo del alcano alimentado, otros catalizadores basados en vanadio como V/sepiolita, V/SiO₂, V/Al₂O₃, VAPO-5, VMg APO-5 o V-silicatos son también selectivos para la reacción de DHOX. En todos estos sistemas, las especies tetraédricas aisladas de V⁵⁺ han sido propuestas como sitios activos para la oxideshidrogenación selectiva de alcanos.(Blasco y col., 1995).

El carácter básico de un hidrocarburo aumenta con el número de átomos de carbono, y para un hidrocarburo determinado, con el número de dobles ligaduras. En el caso de n-butano, la presencia de centros básicos (o la ausencia de centros ácidos) favorecería la desorción de los productos con lo que se incrementaría la selectividad a diferencia de lo que sucede con el etano y el propano. En este sentido, se ha observado que los catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre alúmina son activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano y muestran una baja selectividad en la deshidrogenación oxidativa de butano. Sin embargo, la adición de potasio reduce la presencia de centros ácidos Lewis del soporte y modifica las propiedades catalíticas. Así los catalizadores que han sido promovidos con potasio son activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa de n-butano, pero muestran una baja actividad y selectividad en la deshidrogenación oxidativa de etano. En el caso de la deshidrogenación oxidativa de propano, en cambio, se observa un comportamiento intermedio, aunque la presencia de potasio aumenta la selectividad a propeno (López Nieto, 1997).

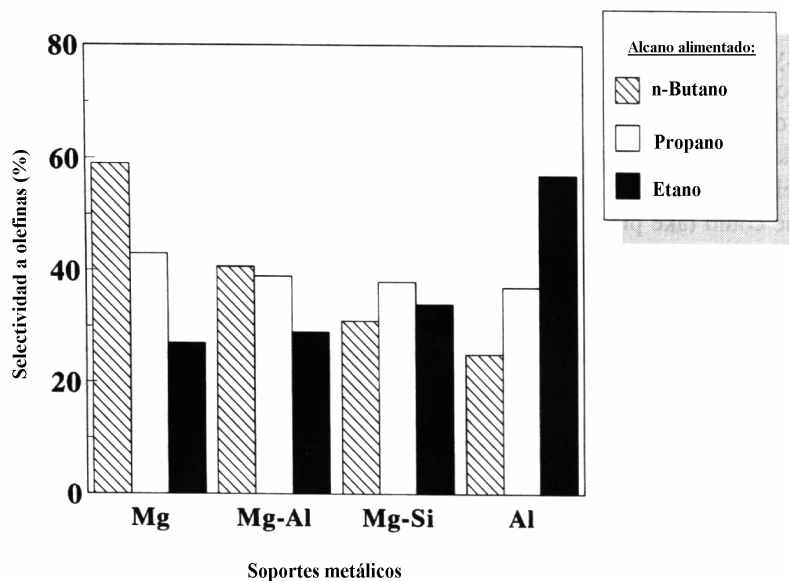


Figura N° 3.12.- Selectividad de olefinas durante la DHOX de etano, propano y n-butano en catalizadores de óxido de vanadio soportados a temperatura de 550°C

Corma y col. (1992), estudiaron las propiedades catalíticas de los catalizadores de óxido de vanadio soportados en la deshidrogenación oxidativa del propano, las cuales se asemejan al caso del n-butano. El catalizador más selectivo fue obtenido cuando el vanadio fue soportado sobre óxidos metálicos básicos, como por ejemplo: MgO, Bi₂O₃, La₂O₃ y Sm₂O₃, mientras que las propiedades catalíticas menos favorables corresponden a los soportes de óxidos metálicos ácidos como por ejemplo: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, sugiriendo un paralelismo entre la formación de los vanadatos de magnesio en ausencia de V₂O₅ y la selectividad a olefinas. El uso de soportes de óxidos metálicos básicos induce la formación de especies V⁵⁺ tetraédricas, las cuales son consideradas sitios selectivos en la DHOX de alcanos.

Aunque se ha sugerido el empleo de diferentes soportes, parece que existe una correlación entre las características ácido base del soporte y la selectividad en procesos de

DHOX. En efecto, se ha observado que la selectividad a productos de deshidrogenación oxidativa depende, además del contenido de vanadio del catalizador y sus propiedades redox, de la naturaleza ácido-base del soporte y del alcano alimentado. Así los catalizadores que emplean soportes básicos presentan una elevada selectividad a las olefinas en la DHOX de C₄, pero la selectividad a olefinas disminuye cuando disminuye el número de átomos de carbono del alcano alimentado. Por el contrario, los catalizadores de vanadio soportados sobre ácidos presentan alta selectividades en la DHOX de C₂, pero la selectividad a olefinas disminuye al aumentar el número de carbonos del alcano alimentado. Los catalizadores con carácter básico muestran una alta selectividad durante la DHOX del n-butano, mientras que en los de carácter ácido ocurre lo contrario. Estas diferencias pueden explicarse en parte, considerando el carácter ácido-base del alcano alimentado.

Blasco y colaboradores (1997), en su estudio de la DHOX de hidrocarburos livianos sobre catalizadores de óxido de vanadio soportados, encontraron que las características ácido-base del óxido que actúa como soporte influye, tanto en la dispersión del vanadio sobre superficie, como sobre el tipo de especie formada. También encontraron que la característica ácido-base del catalizador, como la actividad hacia la DHOX de alcanos, dependen del óxido del metal utilizado como soporte y de la cantidad de vanadio cargado. Con respecto a la selectividad se tiene que para el 1-buteno y el butadieno, ésta decrece en el siguiente orden: V/Mg > V/hidrotalcita > V/sepiolita > V/alúmina, mientras que la selectividad a 2-buteno y óxido de carbono presenta una tendencia opuesta. En este sentido se propone, que la etapa más importante para la selectividad de la DHOX del n-butano es la desorción de los intermedios olefinicos. Además, en este estudio se comprobó que en la DHOX de los alcanos los sitios activos y selectivos son los relacionados con especies de V⁵⁺ tetraédrico.

Corma y col. (1993), profundizaron en el estudio del sistema VMgO, resaltando la incidencia del método de preparación en las propiedades del catalizador, específicamente en la cristalinidad de las fases de vanadato de magnesio. Encontraron que las especies de vanadato que se forman después de la etapa de calcinación, dependen del contenido de vanadio del catalizador. Así pues, en los catalizadores que presentan bajas cargas de

vanadio se obtienen las mejores selectividades que corresponden a las olefinas provenientes de la DHOX de los alcanos ligeros. Para catalizadores con bajo contenido de vanadio se forma ortovanadato de magnesio ($\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$), mientras que cuando es alto se forman mezclas de ortovanadato y de alfa-pirovanadato de magnesio ($\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$).

Blanco y Reinoso (2000) en un estudio de DHOX de n-butano sobre catalizadores VMgO sobre sílica observaron también una influencia en el método de preparación del catalizador, el cual puede ocasionar modificaciones en el soporte durante la impregnación y/o calcinación afectando la concentración final de vanadio en la superficie del catalizador.

López Nieto y col. (1995), prepararon catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre hidrotalcita (relación atómica de Mg/Al de 2.77). Observaron la formación de especies de orto y pirovanadato de Mg, encontrando que la actividad es similar sobre todos ellos, si bien se observó que el contenido de vanadio favorece la actividad independientemente del método de preparación. Para catalizadores con un 30% en peso (referido al V_2O_5), se obtuvo altas selectividades hacia alquenos- C_4 , especialmente 1-buteno y butadieno. A bajas conversiones de n-butano se formaron el 1-buteno y el 2-buteno, mientras que el butadieno se obtuvo para conversiones entre un 20 y 30%, por medio de una reacción consecutiva. Encontraron también que la actividad catalítica en la DHOX del n-butano es menor que la observada con catalizadores soportados sobre MgO o alúmina, lo cual estaría relacionado con la menor reducibilidad de la especie de vanadio presente.

Mamedov y col. (1995) en su estudio acerca de DHOX de alcanos ligeros sobre catalizadores basados en óxidos de vanadio 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. Por otra parte determinaron que a medida que aumentan las conversiones de los alcanos, la selectividad hacia dióxido de carbono incrementa dando origen a una disminución de la selectividad hacia alquenos, implicando la existencia de reacciones consecutivas de estos

productos con mayor tiempo de residencia. La selectividad hacia monóxido de carbono también muestra una tendencia a disminuir con tiempos de contacto elevados. Algunas claves a considerar en la obtención de catalizadores selectivos para la DHOX del n-butano han sido recientemente analizadas (Albonetti y col. (1996). Una de estas claves son: i) la presencia de especies de vanadio aislado (con un estado de oxidación V^{5+}) sobre una matriz cuasi-inerte; ii) una mayor estabilidad de los productos de reacción la cual es un factor determinante para la selectividad hacia las parafinas; iii) el carácter ácido-base del catalizador.

López Nieto y col. (1998), profundizaron en el estudio acerca de la transformación del n-butano hacia sus productos no saturados utilizando catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre óxido de magnesio, que de acuerdo con la información acumulada, son los más importantes en actividad y selectividad. Así, encuentran que el método de preparación incide sobre la actividad, la selectividad y el tipo de especies formadas sobre la superficie. Este comportamiento es observado en la DHOX del n-butano tanto con O_2 como con N_2O . Sin embargo, para conversiones elevadas de n-butano la selectividad es mayor cuando se usa N_2O como oxidante. A continuación, se presenta la figura N° 3.13 donde se muestra la variación de las selectividades hacia los principales productos, en función de la conversión de n-butano, experiencia que fue realizada a 500 y 550°C.

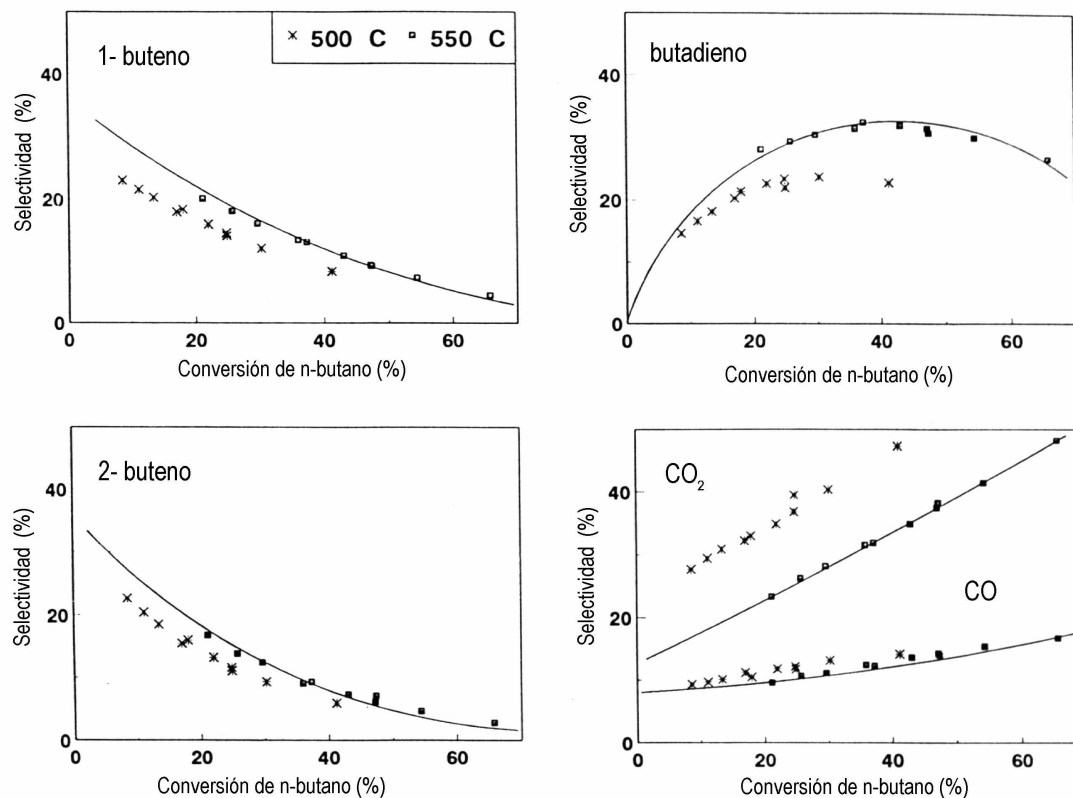


Figura N° 3.13.-Variación de la selectividad a 1-buteno, 2-buteno, butadieno, CO y CO₂ a una temperatura de 550°C (López Nieto y col. 1998).

Blasco y col. (1998), estudiaron la influencia de la adición de diferentes óxidos de metales de transición sobre el comportamiento catalítico de catalizadores VMgO. De todos los óxidos metálicos analizados (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 VMgO, encontrándose que la adición de MoO₃ favorece la selectividad y el rendimiento hacia productos oxideshidrogenados (especialmente butadieno) (Dejóz 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 del Mo podría ser la causa de una rápida deshidrogenación de buteno a butadieno, favoreciendo de esta manera una mayor selectividad hacia dicho producto.

Blasco y col. (1997) afirman que la presencia de impurezas u óxidos metálicos como promotores en el soporte, modifican la estructura superficial de las especies de vanadio, dependiendo de sus propiedades ácido-base.

También se han estudiado el efecto de metales como el cromo y el titanio como promotores en catalizadores VMgO, observándose un descenso en la conversión, que podría deberse al descenso de la superficie del catalizador debido a la incorporación del óxido metálico.

Además del carácter ácido - base del catalizador, el método de preparación, la presencia de promotores, la temperatura también afecta la conversión y la selectividad en catalizadores VMgO en la DHOX. Temperaturas elevadas de reacción promueven mayor selectividad hacia productos de deshidrogenación.

Con el fin de determinar la posible influencia de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos, Melo y col. (1998) han estudiado la variación de la selectividad con la temperatura en condiciones de isoconversión. Encontraron que la temperatura de reacción influye en la selectividad pero ésta también depende del carácter básico del catalizador. Observaron un aumento de la selectividad a productos de DHOX con el aumento de la temperatura, siendo más importante este efecto en catalizadores con carácter básico los cuales presentan menor reducibilidad. Ello debido a que las reacciones de DHOX se llevan a cabo por un proceso redox cuya velocidad está relacionada con la reducibilidad de los enlaces V-O del catalizador. Recomienda trabajar a temperaturas elevadas para favorecer los procesos redox.

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

En el estudio realizado por Blanco y Reinoso (2000) se demostró que la conversión de n-butano se ve favorecida por la temperatura como se muestra en la figura N° 3.14 y es independientemente del tiempo de contacto.

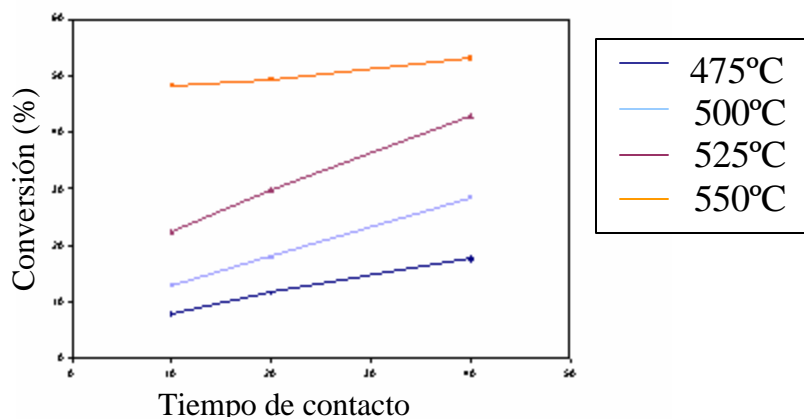


Figura N° 3.14.-Variación de la conversión de n-butano con el tiempo de contacto a diferentes temperaturas de reacción sobre un catalizador VMgO. (Blanco y Reinoso, 2000).

3.2.2. DESHIDROGENACION OXIDATIVA DEL N-PENTANO

La DHOX de alcanos es un método para transformar la parafina en su correspondiente olefina. La investigación sobre el n-pentano es limitada y esta enfocada en la producción de anhídrido ftálico y maléico.

Korili y col. (1996) estudiaron la deshidrogenación oxidativa del n-pentano utilizando fases puras y mezcladas de vanadato de magnesio con oxígeno, probando que ambos son catalizadores efectivos. El ortovanadato tiene una mayor selectividad a los productos de la DHOX. Las mezclas contenían vanadato de magnesio y óxido de antimonio, donde el óxido de antimonio (Sb_2O_4) tuvo un efecto positivo sobre la selectividad. Se verificó que el óxido de antimonio (Sb_2O_4) no es directamente activo, aunque puede mejorar el comportamiento del catalizador por regeneración de los sitios activos a través de la acción del oxígeno móvil en su superficie, donde actúa como un donador de oxígeno. De la DHOX con muestras que contenían ortovanadato los principales productos son pentenos, pentadienos y óxidos de carbono.

En las pruebas en blanco realizadas en el estudio de Korili y col. (1996) se demuestra que no hay prácticamente actividad catalítica en la DHOX sin catalizador. La máxima conversión del pentano a 500°C esta por debajo de 1.5% y la baja relación oxígeno / pentano en la alimentación hace que la reacción homogénea no sea importante.

En las experiencias los productos fueron pentenos, pentadienos, agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Los C_2 y C_3 presentes fueron por craqueo. Las conversiones vs temperatura están reportadas en la tabla N° 3.2 con sus respectivas selectividades.

Tabla N° 3.2.- Distribución de los productos de la deshidrogenación del n-pentano sobre catalizadores VMgO. (Korili y col. (1996))

| Catalizador | T (°C) | Conv. (%)C ₅ | Selectividad a productos de DHOX | | | | | | |
|---|--------|-------------------------|----------------------------------|--------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | | | CO/CO ₂ | HC/CO _x | Distribución de los productos C ₅ (%) | | | | |
| | | | | | 1-C ₅ H ₁₀ | t-2-C ₅ H ₁₀ | c-2-C ₅ H ₁₀ | t-1,3C ₅ H ₈ | c-1,3C ₅ H ₈ |
| Mg ₂ V ₂ O ₇ | 350 | 4.9 | 0.43 | 0.91 | 28 | 42 | 30 | 0 | 0 |
| | 400 | 12.3 | 0.46 | 0.38 | 26 | 43 | 29 | 1 | 1 |
| | 450 | 18.6 | 0.47 | 0.35 | 22 | 40 | 26 | 8 | 4 |
| | 500 | 24.1 | 0.37 | 0.39 | 14 | 28 | 18 | 26 | 14 |
| Mg ₃ V ₂ O ₈ | 350 | 3.8 | 0.22 | 1.02 | 32 | 35 | 30 | 2 | 1 |
| | 400 | 13.8 | 0.26 | 0.86 | 32 | 33 | 29 | 4 | 2 |
| | 450 | 22.5 | 0.36 | 0.91 | 30 | 28 | 27 | 9 | 6 |
| | 500 | 27.9 | 0.25 | 0.70 | 15 | 26 | 17 | 27 | 15 |
| Mg ₂ V ₂ O ₇ -Sb ₂ O ₄ | 350 | 2.8 | 0.32 | 1.54 | 29 | 42 | 29 | 0 | 0 |
| | 400 | 8.2 | 0.41 | 0.34 | 35 | 37 | 26 | 1 | 1 |
| | 450 | 11.6 | 0.47 | 0.34 | 37 | 34 | 26 | 2 | 1 |
| | 500 | 15.1 | 0.51 | 0.45 | 39 | 31 | 25 | 3 | 2 |
| Mg ₃ V ₂ O ₈ -Sb ₂ O ₄ | 350 | 1.8 | 0.19 | 1.87 | 28 | 38 | 30 | 2 | 2 |
| | 400 | 7.8 | 0.25 | 1.35 | 29 | 34 | 30 | 4 | 3 |
| | 450 | 15.4 | 0.32 | 1.25 | 29 | 30 | 28 | 8 | 5 |
| | 500 | 20.7 | 0.34 | 1.02 | 30 | 26 | 26 | 11 | 7 |

En la tabla N° 3.2 se muestra que la conversión aumenta con la temperatura para todas las muestras. Al usar los catalizadores puros las conversiones fueron similares. Cuando las conversiones se incrementan la proporción de productos de combustión se aumentan a expensas de los productos de la DHOX. Esta variación en direcciones opuestas de la conversión y de la selectividad de la DHOX es característica en procesos de activación de alcanos. Las fases de ortovanadato son más selectivas que las del pirovanadato en fases puras y mezcladas. La selectividad es favorecida por la baja relación oxígeno / pentano en la alimentación al igual que para otros hidrocarburos estudiados.

Los productos predominantes son los 2-pentenos con el incremento de la conversión y la temperatura. La variación de la selectividad para 1-penteno depende de la muestra considerada, con el incremento de la conversión y la temperatura, la selectividad decrece mucho con el catalizador puro mientras que para la mezcla de pirovanadato, esta se incrementa y para la mezcla ortovanadato, no hay cambios. La relación isomérica trans – cis para fracciones 2-pentenos fue alta para muestras que tienen pirovanadato, lo que está en concordancia con la alta acidez del pirovanadato con respecto a ortovanadato. En la fracción de pentadieno la relación trans-cis no es sencilla, porque se complica con reacciones secundarias. Considerando los dos óxidos de carbono, el CO_2 se produce en mayor cantidad que el CO. La proporción de CO fue más alta para las fases pirovanadato e igual para otros hidrocarburos. Para condiciones específicas de reacción esta proporción no cambia entre el catalizador puro y su mezcla, especialmente para temperaturas de 450°C . La selectividad en la DHOX de la mezcla pirovanadato fue similar a la selectividad del catalizador patrón, sin embargo la mezcla de ortovanadato fue mejor que su correspondiente catalizador puro porque se obtuvo más productos de DHOX y menos óxido de carbono bajo las mismas condiciones de operación.

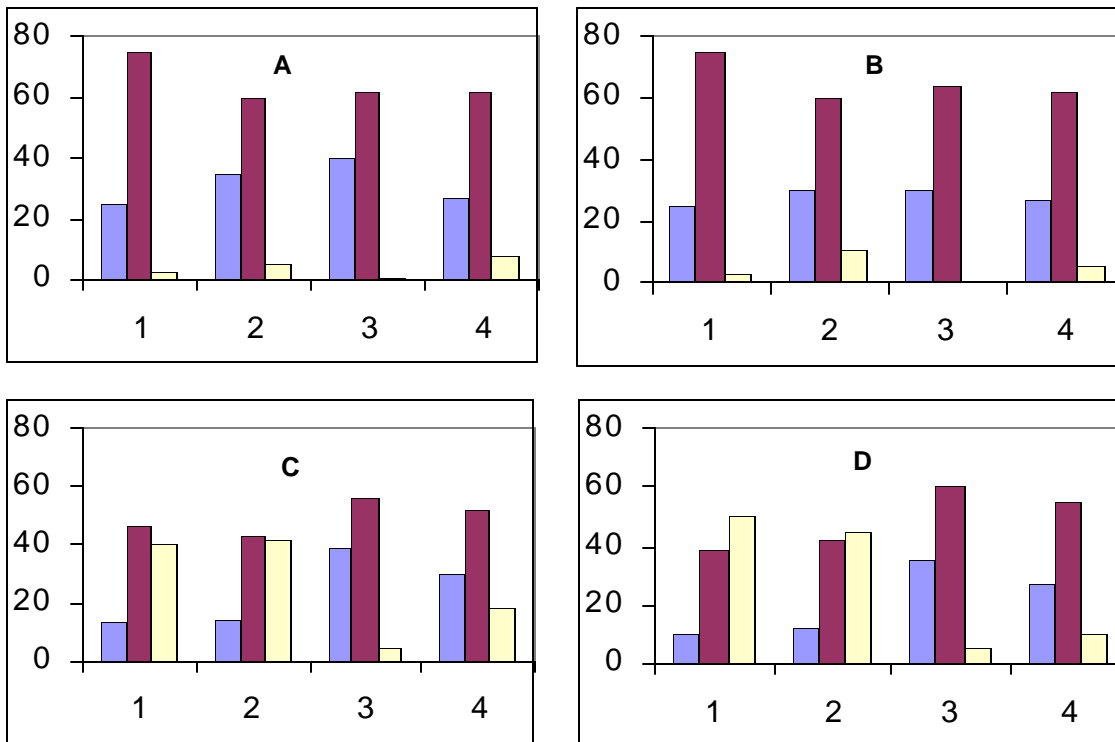
Ambos vanadatos de magnesio puros son efectivos para la deshidrogenación oxidativa del n-pentano. Sus actividades globales fueron juzgadas por los niveles de conversiones totales alcanzados, a condiciones similares de reacción. De los dos catalizadores examinados, el ortovanadato fue el más selectivo a los productos de DHOX. La naturaleza de los productos depende de la vía de formación del intermediario alquil, formado después del rompimiento del 1er enlace C-H los que interactúan en la superficie de los sitios activos. En el catalizador ortovanadato el sitio activo consiste en un tetraedro VO_4 aislado mientras que en el pirovanadato, el sitio activo es V_2O_7 el cual forma unidades compartiendo con el VO_4 . Si un intermediario alquil es adsorbido, puede tomar más oxígeno del V_2O_7 que del VO_4 , esto puede resultar que la fase de pirovanadato es más selectiva a las moléculas que tienen O_2 y menos a los alcanos que el ortovanadato. Para el etilbenzeno y el butano la selectividad es mayor con el ortovanadato pero para el propano el ortovanadato es activo aunque no tan selectivo como el pirovanadato. No se realizaron las mediciones de acidez y no hay una prueba directa de la posible correlación de las

propiedades ácido-base con respecto a la selectividad. La adición de óxido de antimonio (Sb_2O_4) tiene un pequeño efecto positivo para el pirovanadato, aunque la selectividad sobre la DHOX para ortovanadato es mejorada.

En un estudio de DHOX de n-butano sobre catalizadores soportados y promovidos realizado por Pilonieta (2001) se verificó que la adición de óxido de antimonio disminuye sensiblemente la actividad del catalizador al mostrar una baja en la conversión del n-butano con respecto al catalizador VMgO puro. Además favorece las reacciones de oxidación, disminuyendo la selectividad hacia monolefinas y butadienos e influye en la distribución final de los productos de DHOX ya que se observó que el principal producto son las monolefinas y no los butadienos, lo que podría indicar que su adición afecta los centros activos favoreciendo de alguna manera la desorción de las monolefinas evitando la segunda abstracción de un átomo de hidrógeno.

En la figura N° 3.15 se muestran la distribución de los productos deshidrogenados en la DHOX de n-pentano utilizando catalizadores VMgO con óxido de antimonio a diferentes temperaturas y diferentes relaciones en la alimentación de O_2/C_5 , en la cual se observa que en todos los casos los 2-pentenos son los productos predominantes de la DHOX y que al incrementar la temperatura y la conversión el pentadieno aumenta significativamente especialmente con el catalizador puro. La distribución de los productos no varía significativamente con ambos catalizadores a bajas temperaturas y bajas conversiones.

A 500°C la selectividad cambia, produciéndose más alquenos y menos dienos con las mezclas que con el catalizador puro. La relación O_2/C_5 prácticamente no influye en la distribución de los productos en las muestras analizadas



A: 400°C; O₂/C₅=1
 B: 400°C; O₂/C₅=0.5
 C: 500°C; O₂/C₅=1
 D: 500°C; O₂/C₅=0.5

1: Mg₂V₂O₇
 2: Mg₃V₂O₈
 3: Mg₂V₂O₇-Sb₂O₄
 4: Mg₃V₂O₈-Sb₂O₄

● 1-penteno ● 2-pentenos ● pentadienos

Figura N° 3.15.-Distribución de productos deshidrogenados a 400°C y 500°C para diferentes relaciones O₂/C₅ en la alimentación de la DHOX del n-pentano sobre catalizadores VMgO con óxido de antimonio.

4. DESCRIPCIÓN DE MATERIALES Y EQUIPOS

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela (Caracas), el cual forma parte de un proyecto de investigación con la Universidad Politécnica de Valencia (España). Los equipos y materiales utilizados en la deshidrogenación oxidativa del n-pentano están descritos a continuación.

4.1 Catalizadores

Los catalizadores utilizados son de tres (3) tipos: VMgO promovidos con galio y antimonio, VMgO soportados en Sepiolita y α -alúmina y VMgO puro y soportado en Sílica, los cuales fueron preparados y caracterizados en el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia (España).

A continuación en la Tabla N° 4.1 se presenta la composición nominal y los precursores utilizados en la preparación de los catalizadores VMgO promovidos con Ga y Sb.

Tabla N°4.1.- Catalizadores VMgOGa y VMgOSb.

| Nombre | Relación atómica | Preparación |
|---------|------------------|--------------------------------------|
| MgVGa-1 | MgVGa= 4/1/1 | metavanadato amónico V ⁵⁺ |
| MgVGa-2 | MgVGa= 4/2/2 | metavanadato amónico V ⁵⁺ |
| MgVGa-3 | MgVGa= 4/1/1 | oxalato de vanadilo V ⁴⁺ |
| MgVGa-4 | MgVGa= 4/2/2 | oxalato de vanadilo V ⁴⁺ |
| MgVSb-1 | MgVSb= 4/1/1 | metavanadato amónico V ⁵⁺ |
| MgVSb-2 | MgVSb= 4/2/2 | metavanadato amónico V ⁵⁺ |

En la Tabla N°4.2 se reporta la relación molar V:Mg presente en los catalizadores soportados por α -alúmina y sepiolita.

Tabla N°4.2.-Catalizadores VMgO soportados en Sepiolita y α -alúmina.

| Nombre | Relación molar Mg:V | Contenido en peso del soporte (%) |
|---------|---------------------|-----------------------------------|
| VMgOSep | 4 | 67 |
| Alfa-30 | 4 | 30 |
| Alfa-50 | 4 | 50 |

En la Tabla N°4.3 se especifica el contenido en peso de la cantidad de sílice presente en los catalizadores estudiados que lo contienen.

Tabla N°4.3.- Catalizadores VMgO puro y soportado en sílica.

| Nombre | Relación molar Mg:V | Contenido en peso del Sílica (%) |
|--------|---------------------|----------------------------------|
| A2 | 4 | 0 |
| A4 | 4 | 30 |

4.2 Equipo experimental

Para llevar a cabo el estudio de la deshidrogenación oxidativa del n-pentano se cuenta con un sistema Baño térmico-Reactor-Cromatógrafo.

Los flujos de los gases de la alimentación al reactor (aire y nitrógeno), se regulan mediante un sistema de válvulas y se miden mediante manómetros en U con silicona como líquido manométrico como muestran las Figuras N° 4.1 y 4.2 respectivamente. Estos cuentan con trampas de sílica para remover la silicona que puede contaminar a los gases. Además cada cilindro cuenta con un regulador de presión y un estabilizador de presión (back pressure). Luego la mezcla de gases pasa a través de un lecho de zeolita y sílica para remover trazos de contaminantes y humedad.



Figura N°4.1.- Válvulas de control de flujo y control de presión para los gases reactivos.

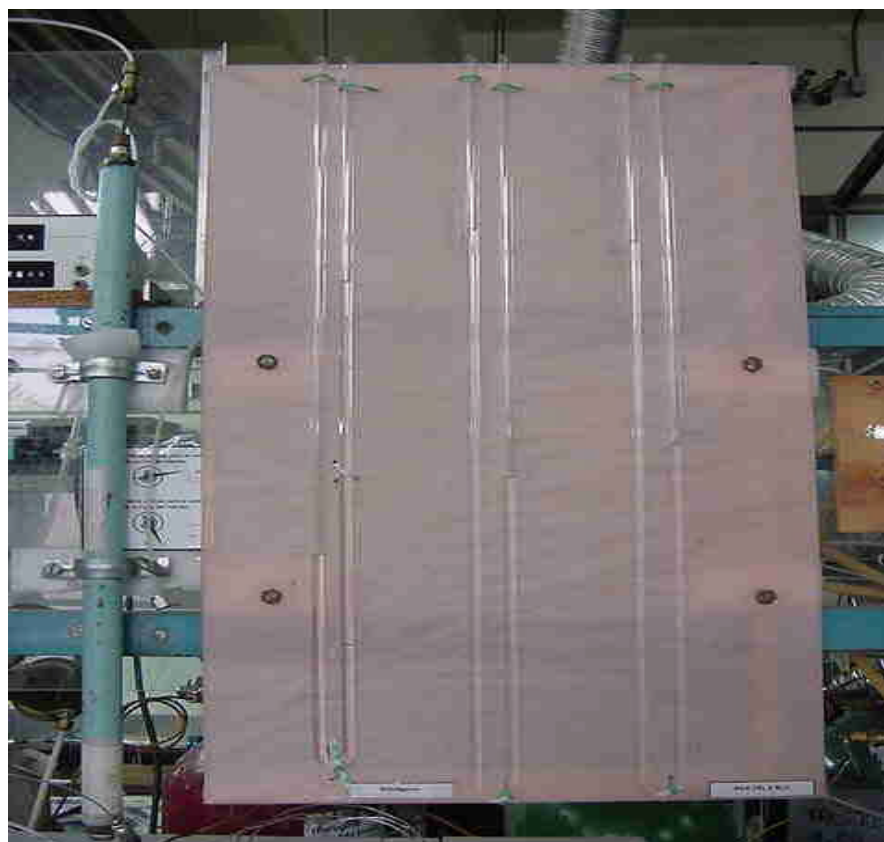


Figura N°4.2.- Flujómetros y Lecho de Zeolitas.

El baño térmico está diseñado para mantener la temperatura del n-pentano a 15°C, el cual está contenido en tres (3) burbujeadores a los cuales se les hace pasar nitrógeno para saturar y arrastrar el n-pentano hacia el reactor. De igual forma este flujo es medido por un flujómetro y la presión dentro del sistema es medida por un manómetro en U con mercurio como líquido manométrico. Este flujo se une a los de aire y nitrógeno a la salida del lecho de zeolita y finalmente entran al reactor. En la Figura N°4.3 se muestra el baño térmico que contiene el n-pentano.



Figura N°4.3.- Baño térmico para el n-pentano

Se cuenta con un reactor catalítico de lecho fijo, el cual opera como un reactor flujo pistón. Dicho reactor es de cuarzo y de forma tubular dividido en dos secciones: la primera, de diámetro externo de 12 mm y diámetro interno de 10 mm; la segunda sección es 9 mm de diámetro externo y 7 mm de diámetro interno. El reactor se encuentra en el interior de un horno en el cual la temperatura se controla por medio de un controlador PID (marca

Omega, Serie CN9000A) conectado a un termopar que mide esta temperatura. La temperatura en el interior del lecho catalítico, se mide por medio de un termopar de Cromel- Alúmina colocado en la segunda sección del reactor. El horno y los controladores de temperaturas se muestran en las Figuras N°4.4 y 4.5 respectivamente.



Figura N°4.4.- Horno

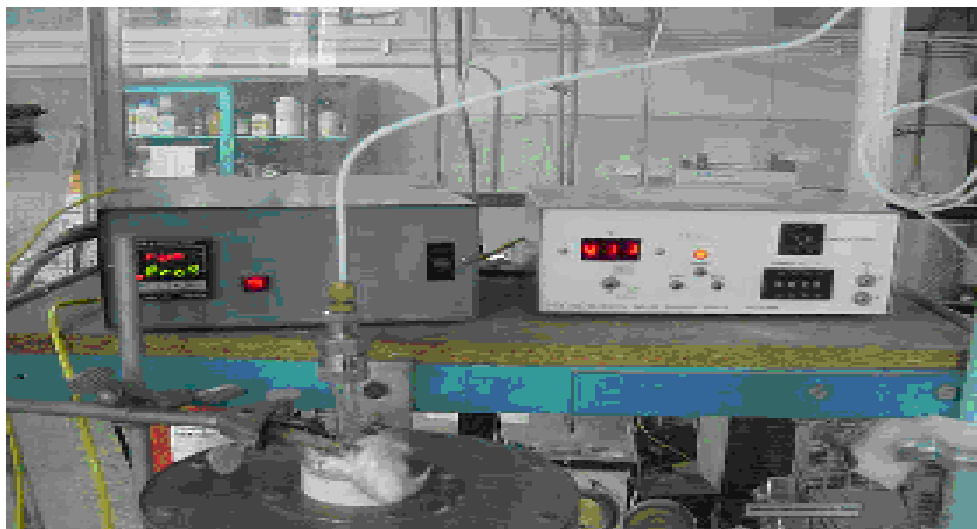


Figura N° 4.5.- Controladores de temperatura para el horno e indicador de temperatura para el lecho catalítico.

En la Figura N°4.6 se muestra el diagrama del reactor tubular de Cuarzo utilizado.

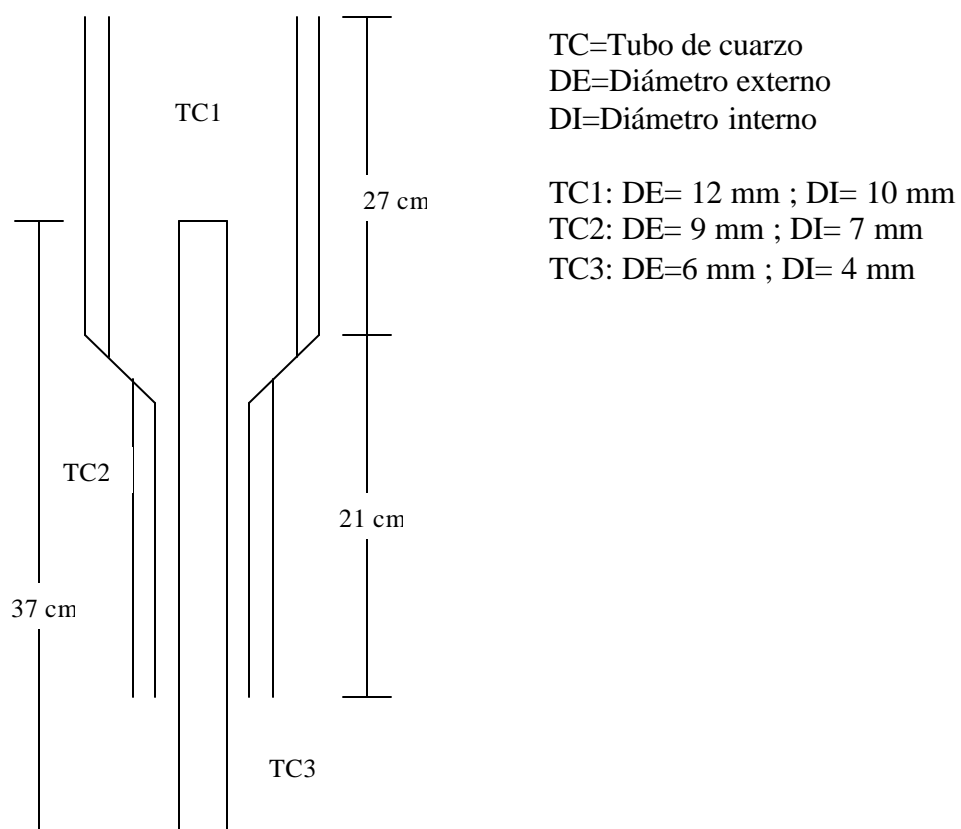
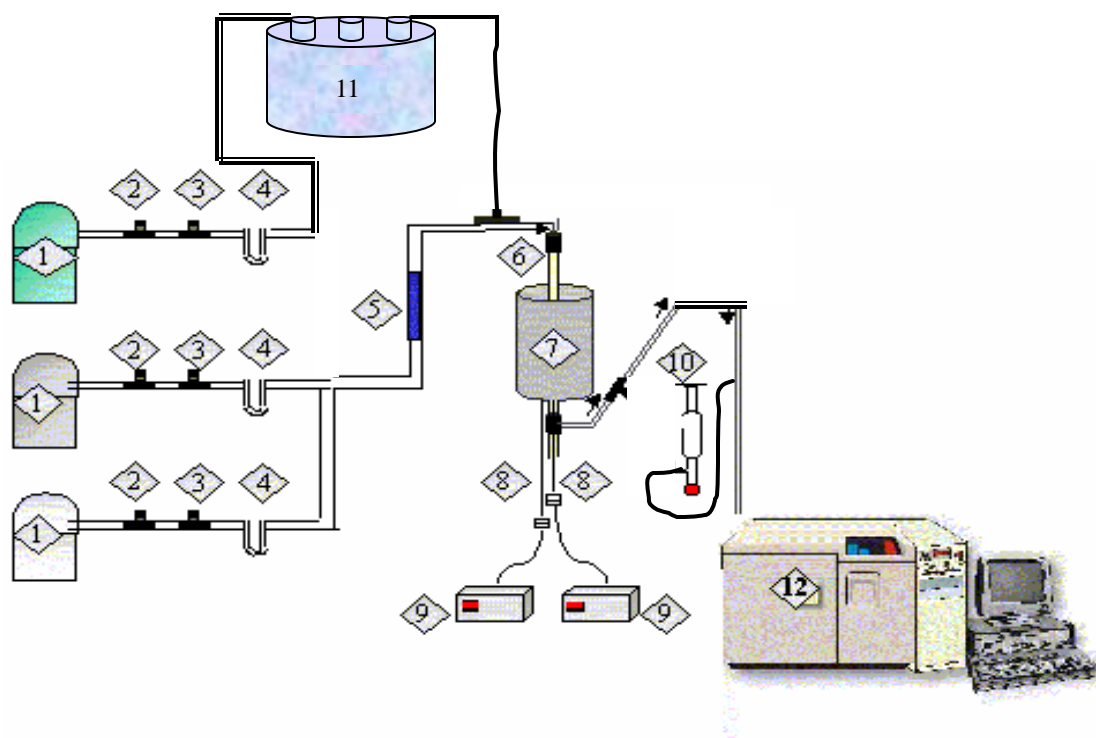


Figura N° 4.6.- Diagrama del reactor de cuarzo

Para el estudio de los reactivos y los productos de la deshidrogenación oxidativa del n-pentano se dispone en el laboratorio de un cromatógrafo de gases HP 4890D. Este cromatógrafo cuenta con dos tipos de detectores: uno katarométrico (TCD) y otro detector de llama (FID), además tiene instaladas dos columnas: una para analizar los compuestos del tipo orgánico con empaque 23% SP-1700 en 80/100 Chromosorb P AW y temperatura máxima de operación de 110°C. La otra columna consta de un empaque 100/120 mesh Supelco 1-0212 con una temperatura máxima de 300°C y permite separar y analizar las sustancias del tipo inorgánico.

En la siguiente página se presenta un esquema compacto del equipo utilizado en la deshidrogenación oxidativa del n-pentano.

La figura N°4.7 muestra el sistema instalado para la DHOX de n-pentano.



Leyenda:

- 1: Cilindros a presión de Aire y Nitrógeno.
- 2: Válvulas reguladoras de flujo.
- 3: Válvulas reguladoras de presión.
- 4: Manómetros en U.
- 5: Lecho de zeolita y sílica.
- 6: Reactor tubular.
- 7: Horno.
- 8: Termopares.
- 9: Controlador PID e Indicador de Temperatura.
- 10: Medidor de flujo. Burbujómetro.
- 11: Baño térmico.
- 12: Cromatógrafo HP-4890D

5. METODOLOGÍA

En esta sección se describe en forma detallada todos los pasos a seguir en la deshidrogenación oxidativa de n-pentano sobre catalizadores MgVO puro y promovidos con Ga y Sb y MgVO soportados en sepiolita, α -alúmina y sílica.

5.1. Preparación del catalizador

Según Van Der Bleek y col. (1968) la relación óptima diámetro del reactor / diámetro de partícula debe ser mayor a ocho (8) para garantizar que el lecho catalítico pueda reproducirse. Disponemos en el laboratorio de un material inerte llamado Carborundum ($\pm 425 \mu\text{m}$) el cual cumple con esta relación. Los catalizadores a emplear poseen un tamaño de partícula muy fino, por lo cual es necesario compactarlo en forma de pastilla, molerlo y tamizarlo para obtener el tamaño de partícula adecuado.

En la preparación de la pastilla, se pesa el doble de masa de catalizador necesaria (0.400 grs) en una balanza electrónica, luego se deposita en el orificio de la cápsula del pastillero para aplicarle 5 toneladas de fuerza durante 2 minutos aproximadamente en una prensa hidráulica. A continuación se coloca la pastilla en un mortero de ágata, para tritularlo a un polvo no muy fino y se tamiza utilizando tamices número 30 y 60, hasta obtener el tamaño de partícula deseado ($\pm 425 \mu\text{m}$.) similar al del carborundum.

Finalmente el catalizador es llevado a una estufa para eliminarle la humedad durante 24 horas. Una vez seco se pesa la masa exacta de catalizador a utilizar (0.200 grs), se mezcla con carborundum a una razón volumétrica de 1:3 hasta obtener una mezcla homogénea para evitar la generación de zonas de alta temperatura que aceleren la desactivación del catalizador.

5.2. Montaje del lecho catalítico en el reactor.

Al iniciar el montaje del lecho catalítico, se introduce en el interior del reactor, una rejilla circular de acero inoxidable, del mismo diámetro del reactor con un orificio en el centro al cual se ajusta una varilla de cuarzo que contiene un termopar (termopozo).

A continuación se introduce una capa de 2.455g de carborundum con un tamaño de partícula de 425 μm , otra que consiste en una mezcla de catalizador con carborundum, y finalmente una zona con 10.55 g de carborundum. Cada sección está separada por una rejilla de acero inoxidable del mismo diámetro del reactor para evitar que se mezclen y tener la zona de reacción bien definida.

Con el propósito de obtener un mejor perfil de temperatura en el reactor y una distribución homogénea del flujo de gas alimentado se colocan capas de carborundum antes y después del lecho catalítico. Con respecto a la cantidad de este material, la misma fue calculada con la finalidad de cumplir que todo lecho ubicado por debajo y por arriba de la zona catalítica debe tener, al menos, una altura equivalente a 50 partículas, para este caso la altura mínima requerida es de 2.2 cm y las alturas correspondientes a las cantidades de 2.455 g y 10.55 g son 3.3 cm y 8.8 cm respectivamente.

A continuación en la Figura N° 5.1 se presenta el lecho catalítico, en el cual se distinguen sus diferentes zonas.

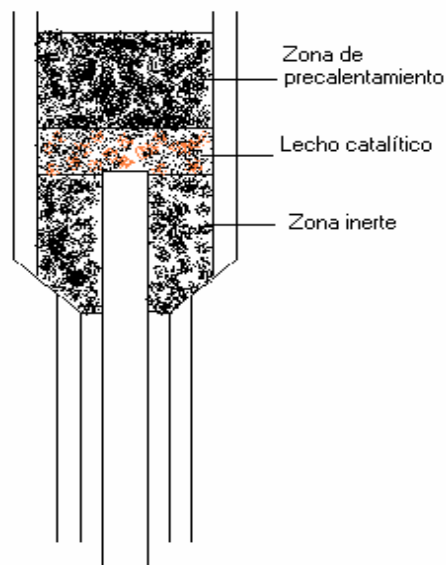


Figura N°5.1.-Lecho catalítico

5.3.Oxidación del catalizador.

Una vez preparado el lecho catalítico, se introduce el reactor en el interior del horno, realizando las conexiones de los termopares y de flujos de entrada y salida correspondientes para proceder a la oxidación del catalizador. Esto se realiza con un flujo constante de 70 cc/min. de aire, con el fin de llevar al catalizador a su más alto valor de oxidación (V^{5+}). Se debe programar el controlador de manera de aumentar la temperatura a razón de 2°C/min, desde la temperatura ambiente hasta 70°C, la cual se debe mantener por una hora. El calentamiento es suave para evitar la acumulación de presión que pudiera demoler las partículas de catalizador. Luego se aumenta la temperatura hasta 120°C en media hora, manteniendo esta temperatura por un periodo de una hora. El calentamiento continua suave, para evitar dilataciones rápidas que pudieran debilitar la estructura de la partícula. Finalmente la temperatura se incrementa hasta 550°C a razón de 1°C/min. nivel al cual se mantiene por tres horas. Finalmente se disminuye la temperatura hasta 120°C y el flujo de aire a 20 cc/min para conservar el catalizador oxidado y sin humedad mientras no se realiza la reacción.

Los pasos para la oxidación del catalizador se presentan en la Figura N° 5.2, donde se muestra el protocolo de oxidación seguido.

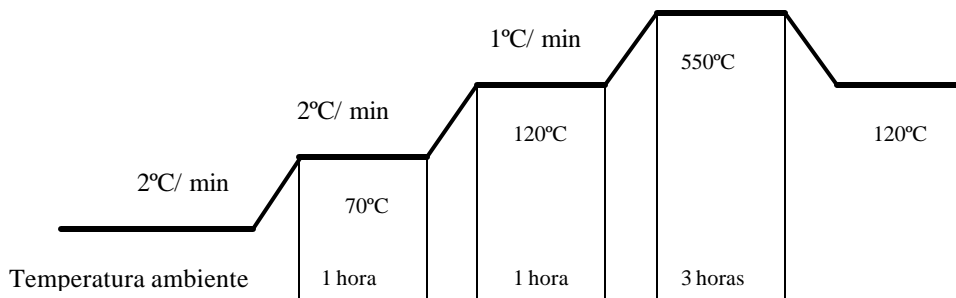


Figura N°5.2.- Rampa de calentamiento para la oxidación del catalizador

5.4.Alimentación de los reactantes

La mezcla reactante n-pentano, oxígeno e inerte es alimentada en el reactor a temperatura ambiente y a presión atmosférica, con la siguiente relación molar entre sus componentes : $C_5/O_2/N_2=4/8/88$.

Los flujos correspondientes de n-pentano, se calculan basándose en la cantidad requerida para un tiempo de contacto determinado (el tiempo de contacto se define como el cociente entre la masa del catalizador y flujo molar de n-pentano), luego con la relación definida de n-pentano con el oxígeno se procede a calcular la cantidad de aire necesaria y finalmente, el nitrógeno adicional. Una vez calculados los flujos, se fijan con la ayuda de los flujómetros y se hacen pasar por un lecho de zeolita para restarles alguna humedad que presenten hasta entrar al reactor.

A continuación se muestra la Tabla N° 5.1 la cual presenta los flujos de gases de alimentación para diferentes tiempos de contacto.

Tabla N° 5.1.-Flujo de gases reactantes para una relación molar de 4/8/88 y diferentes tiempos de contacto.

| Tiempo de contacto | n-pentano (cc/min) | Aire (cc/min) | Nitrógeno (cc/min) |
|--------------------|--------------------|---------------|--------------------|
| 5 | 14.93 | 149.33 | 193.32 |
| 10 | 7.46 | 74.66 | 88.79 |
| 20 | 3.73 | 37.33 | 36.52 |

5.5. Reacción de deshidrogenación del n-pentano.

Después de fijar los flujos correspondientes de aire y nitrógeno, a un tiempo de contacto determinado, se procede a llevar a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa del n-pentano. Inicialmente se eleva la temperatura a 120°C (temperatura base) a razón de 2.5°C/min y manteniéndola así por 40 min, tiempo en el cual se ha reportado se alcanza el estado de oxidación estacionario del catalizador antes de analizar el producto de salida. Una vez transcurrido el tiempo se puede proceder a inyectar el flujo de productos y se realiza un análisis cromatográfico de los reactantes a la salida del reactor. A continuación, se aumenta la temperatura a 400°C en una (1) hora, se esperan los 40 minutos y se realiza el análisis de los productos, repitiendo este procedimiento para 425,450,475,500 y 525°C. El aumento de la temperatura se hace mediante la utilización de un controlador de temperaturas.

Al finalizar la serie de experimentos diarios se mantiene un flujo constante de 20 cc/min. de aire solamente para mantener oxidado el catalizador a una temperatura de 120°C y para evitar que el catalizador se humidifique.

5.6. Análisis de los productos de la deshidrogenación.

El análisis de la alimentación y de los productos se realiza por cromatografía en fase gaseosa, con un cromatógrafo que cuenta con dos detectores: katarométrico (TCD) y de llama (FID), un sistema de válvulas y dos columnas las cuales permiten el análisis simultáneo de productos inorgánicos y orgánicos. Dicho cromatógrafo está calibrado y cuenta con el método de control requerido para la identificación de los componentes de las mezclas analizadas.

A continuación se presenta la Figura N° 5.3 que muestra el cromatógrafo 4890D.



Figura N° 5.3.- Cromatógrafo de gas 4890D.

5.7. Plan de experiencias.

El plan de experiencias se dividirá en tres etapas. En la primera se compararan seis catalizadores en dos series para determinar el efecto de la adición de promotores galio y antimonio en la DHOX del n-pentano. En la Tabla N°5.2 se muestra el plan de experiencias para los catalizadores de la primera etapa.

Tabla N° 5.2.- Plan de experiencias para catalizadores promovidos con galio y antimonio.

| Catalizador | Tiempo de contacto (W/F) | Temperaturas (°C) |
|-------------|--------------------------|-------------------|
| G1 | 10 | 450,475,500,525 |
| G2 | 10 | 450,475,500,525 |
| G3 | 10 | 450,475,500,525 |
| G4 | 10 | 450,475,500,525 |
| Sb1 | 10 | 450,475,500,525 |
| Sb2 | 10 | 450,475,500,525 |

En la segunda etapa se estudiará el efecto de la variación del soporte en catalizadores VmgO. En la tabla N°5.3 se presenta el plan de experiencias de la segunda etapa.

Tabla N°5.3.- Plan de experiencias de los catalizadores soportados.

| Catalizador | Tiempo de contacto (W/F) | Temperaturas (°C) |
|-------------|--------------------------|-------------------|
| VmgOSep | 10 | 450,475,500,525 |
| Alfa 30 | 10 | 450,475,500,525 |
| Alfa50 | 10 | 450,475,500,525 |

En la tercera y última etapa se estudiará el comportamiento del catalizador de VMgO puro y con 30% de sílica para compararlo con los catalizadores estudiados anteriormente. En la tabla N° 5.4 se presenta el plan de experiencias correspondiente.

Tabla N° 5.4.- Plan de experiencias para la tercera etapa.

| Catalizador | Tiempo de contacto (W/F) | Temperaturas (°C) |
|--------------------|---------------------------------|--------------------------|
| A2 | 10 | 450,475,500,525 |
| A4 | 10 | 450,475,500,525 |

6. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la Deshidrogenación Oxidativa de n-pentano sobre catalizadores promovidos con galio y antimonio y soportados sobre α -alúmina, sepiolita y sílica. En la realización de las experiencias se dispuso de dos series de catalizadores, una con los catalizadores promovidos y la otra con los soportados, los cuales se muestran a continuación.

6.1.- CATALIZADORES PROMOVIDOS

6.1.1.- SERIE DE CATALIZADORES PROMOVIDOS CON GALIO.

Las experiencias de esta serie se llevaron a cabo a presión atmosférica, con una relación molar n-pentano / oxígeno / nitrógeno = 4 / 8 / 88, un tiempo de contacto de 10 h*gr_{cat} / mol_{n-pentano}, y en un intervalo de temperaturas de 450 a 525 °C.

Los resultados de esta serie se presentan en dos conjuntos, que difieren en el precursor utilizado en su preparación (metavanadato amónico y oxalato de vanadilo), y son comparados con los resultados obtenidos por Pilonieta (2001) en la DHOX de n-butano a fin de establecer las diferencias y similitudes en la actividad y la selectividad y establecer el efecto de la adición de promotores sobre la DHOX de ambos hidrocarburos.

6.1.1.A.- Catalizadores Promovidos con galio preparados con metavanadato amónico.

En el Gráfico N° 6.1a se presenta la conversión vs la temperatura para los catalizadores preparados con metavanadato amónico y promovidos con galio (Ga1 y Ga2) y el catalizador VMgO sin promover (A2) para el n-butano y el n-pentano, observándose una mayor actividad para el catalizador sin promover. De los catalizadores promovidos, Ga2-C5 es el más activo ya que alcanza mayores conversiones a altas temperaturas, lo que puede deberse a su mayor contenido en galio.

El catalizador sin promover (A2) es el que obtiene mayor conversión, registrando un valor del 47%. Es relevante destacar que este catalizador es uno de los más activos, pero no cuenta con las características mecánicas y propiedades físico-químicas necesarias para soportar la atricción dentro de un reactor de lecho fluidizado.

La relación atómica Mg / V / Ga para el catalizador Ga1 es 4 / 1 / 1 y para el catalizador Ga2 es 4 / 2 / 2. Se observa en los Gráficos N° 6.1b y 6.1c, que el catalizador Ga2-C5 presenta una mayor selectividad hacia los productos oxigenados (CO y CO₂), a medida que aumenta la temperatura, especialmente hacia CO₂ y menor selectividad hacia los pentenos y pentadienos (Gráficos N° 6.1d, 6.1e). Según Blasco y col. (1997), un aumento en el contenido de vanadio favorece la formación de especies en coordinación octaédricas no selectivas hacia las reacciones de deshidrogenación, lo cual pudiera explicar el comportamiento del catalizador Ga2-C5, que es menos selectivo a los productos deshidrogenados. Corma y col. (1993) al estudiar un sistema VMgO observaron que los catalizadores que presentan bajas cargas de vanadio son más selectivos a olefinas totales lo que se atribuye a una mayor proporción de especies tetraédricas.

Para el catalizador Ga2-C5, se observa una mayor selectividad a CO₂ y menor a diolefinas con respecto al catalizador sin promover (A2), lo cual conduce a valores de las selectividades para los productos de deshidrogenación totalizados algo menor que con

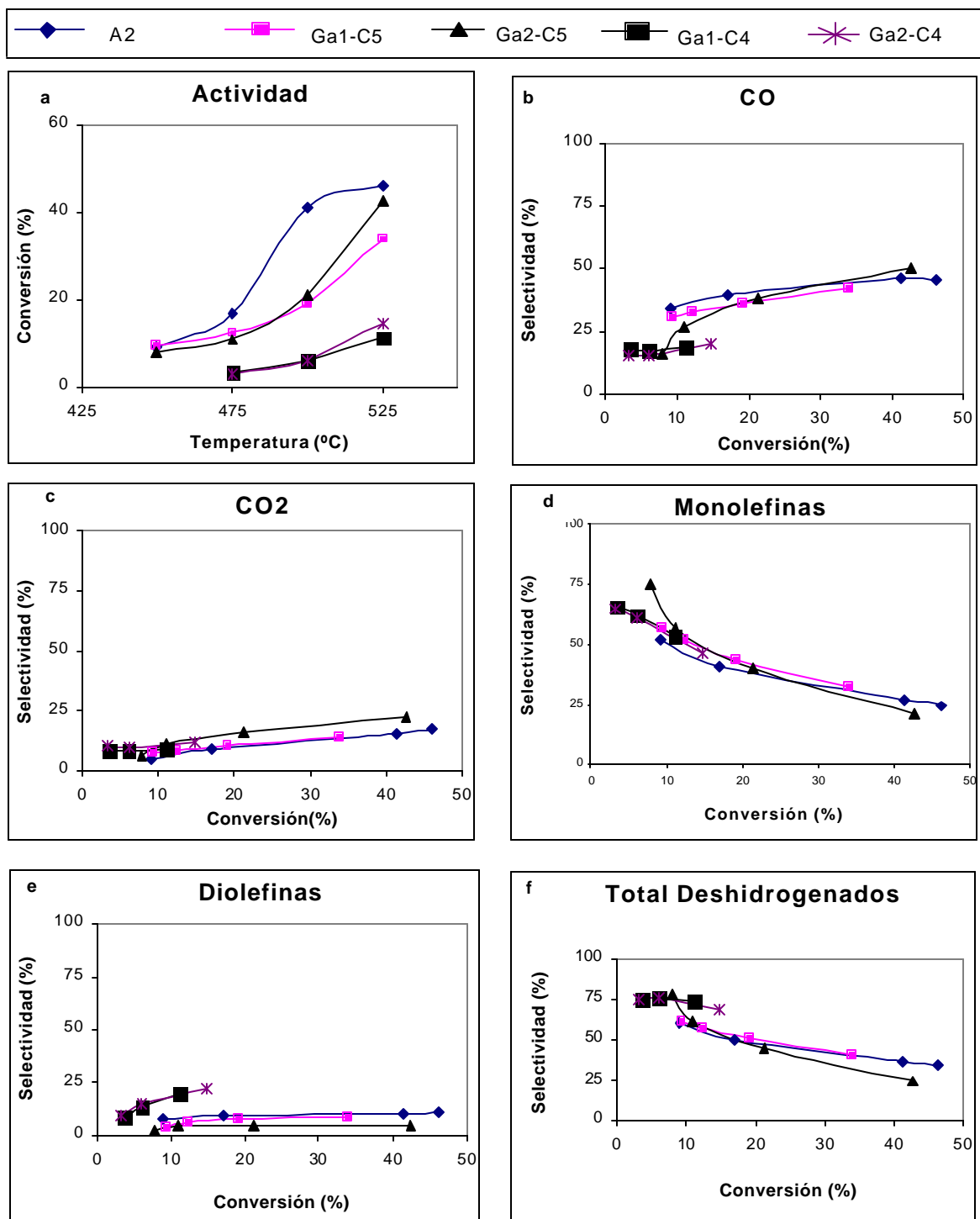


Gráfico N° 6.1.- Selectividad y actividad para la serie de catalizadores promovidos con galio preparados con metavanadato amónico en la DHOX de n-butano y n-pentano. a)Actividad. b)Selectividad a CO. c)Selectividad a CO2. d)Selectividad a monolefinas. e)Selectividad a diolefinas. f)Selectividad a olefinas totales.

Ga1-C5, como se muestra en el Gráfico N° 6.1f. Debido a la similitud de comportamiento de los catalizadores no se puede establecer con exactitud el efecto de la adición de galio como promotor en los catalizadores MgVO.

Al igual que para el n-pentano, el catalizador con mayor contenido de vanadio utilizado para el n-butano (Ga2-C4) es más selectivo a los butenos y los productos oxigenados (Gráficos N° 6.1b, 6.1c y 6.1d). Los valores de las selectividades para los diolefinas son mayores para n-butano que para el n-pentano, con los mismos catalizadores (Ga1 y Ga2) y presentan una mayor selectividad a los productos totales deshidrogenados a valores mas bajos de conversión (Gráficos N° 6.1e y 6.1f). Sin embargo ambos catalizadores para el n-butano son menos activos comparados con la conversión que presentan en el n-pentano, con el cual los valores de conversión alcanzados son superiores al 30% (Gráfico N° 6.1a).

La tendencia de la selectividad sobre estos catalizadores para ambos hidrocarburos es la misma: aumento en las selectividades para las diolefinas y los oxigenados (CO, CO₂) con la conversión como se muestra en el Gráfico N° 6.1b, 6.1c y 6.1e y disminución de las selectividades para las monoolefinas y productos deshidrogenados totales (Gráficos N° 6.1d y 6.1f). Con estas tendencias podemos presumir que los oxigenados y diolefinas son productos secundarios y las monoolefinas productos primarios.

6.1.1.B.- Catalizadores Promovidos con Galio preparados con oxalato de vanadilo.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la Deshidrogenación Oxidativa del n-pentano sobre catalizadores promovidos con galio, utilizando como precursor el oxalato de vanadilo en su preparación. La relación molar Mg / V / Ga para el catalizador Ga3 es 4 / 1 / 1 y para el catalizador Ga4 es 4 / 2 / 2.

En esta serie el catalizador Ga3-C5 presenta una conversión semejante a la alcanzada por el catalizador no promovido a la temperatura de 525 °C (Gráfico N° 6.2a). Se evidencia un agotamiento de oxígeno para el catalizador Ga4-C5 a la temperatura de 475°C al mantener constante las conversiones para las siguientes temperaturas. Este agotamiento de oxígeno aumenta las selectividades a los productos de deshidrogenación, ya que el catalizador trabaja en forma anaeróbica, pero se torna inactivo una vez que se agota el oxígeno reticular disponible.

En los Gráficos N° 6.2b y 6.2c se observa que, Ga4-C5 muestra un leve aumento en la selectividad para los oxigenados (CO, CO₂) y valores muy bajos de selectividades para las olefinas, (Gráficos N° 6.2d y 6.2e). Es importante recordar que Ga4-C5 contiene una mayor carga de vanadio, la cual favorece las reacciones de oxidación al inducir la formación de especies de vanadio en coordinación octaédricas. En general, el comportamiento de Ga3-C5 es similar al comportamiento del catalizador A2.

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

Con respecto al n-butano, Ga3-C4 resulto ser el más activo de todos (conversión aproximada del 60% a 525°C), y el más selectivos hacia los productos de deshidrogenación. El desempeño general de estos catalizadores es mejor con n-butano que para el n-pentano, coincidiendo con el hecho de que la selectividad hacia olefinas disminuye a medida que aumenta el tamaño del alcano alimentado (Murgia y col., 2002).

Las tendencias generales de las selectividades no varía, por lo que la selectividad hacia las diolefinas y a los oxigenados aumenta con la conversión y la temperatura, mientras la selectividad hacia los productos de una sola doble ligadura disminuye.

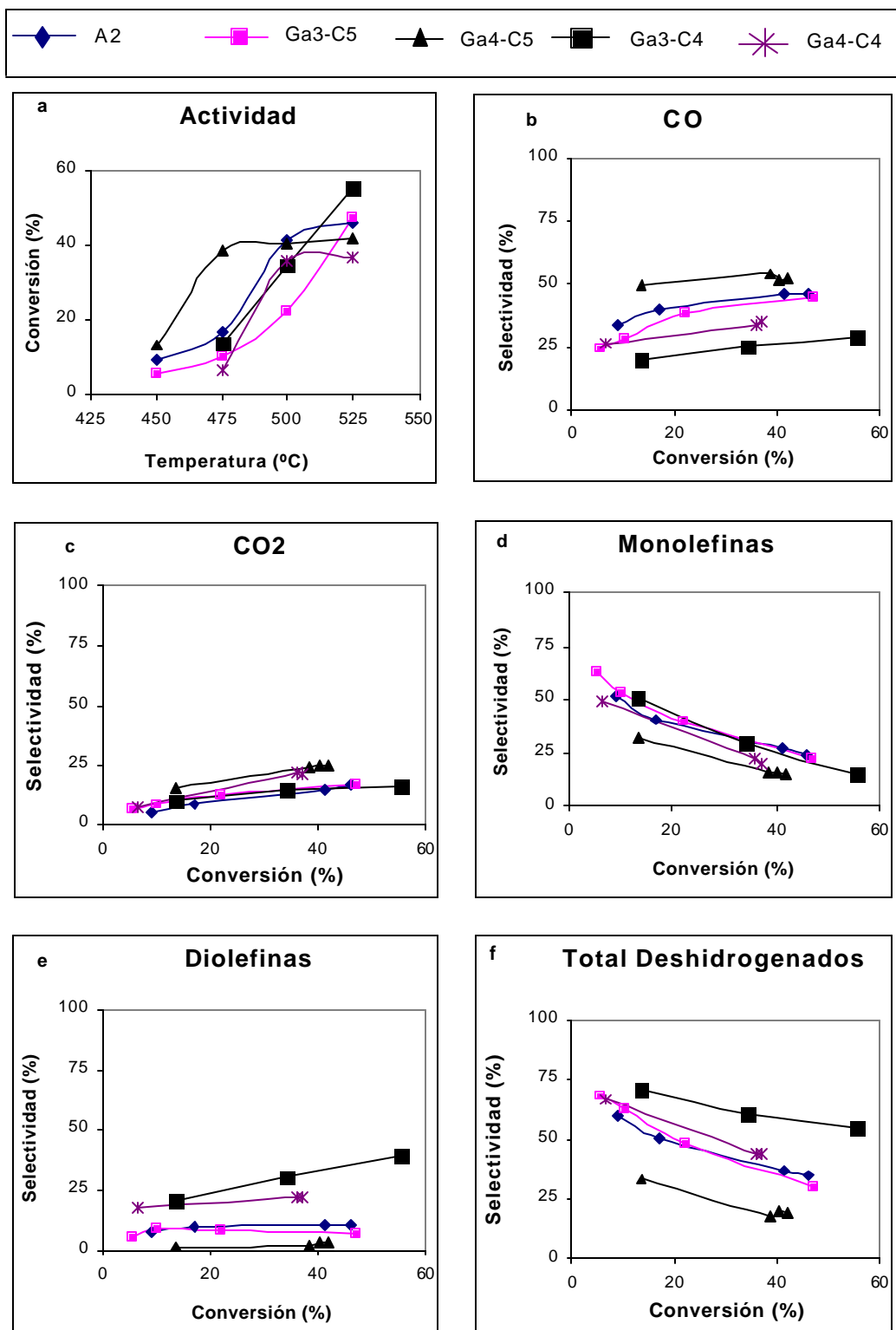


Grafico N° 6.2.- Selectividad y actividad para la serie de catalizadores promovidos con galio **preparados con oxalato de vanadilo** en la DHOX del n-butano y n-pentano.

- a) Conversión vs temperatura.
- b) Selectividad a CO.
- c) Selectividad a CO₂.
- d) Selectividad a monolefinas.
- e) Selectividad a diolefinas.
- f) Selectividad a olefinas totales.

En los DRX de catalizadores Mg-V-Ga preparados a partir de un precursor de V^{5+} o de V^{4+} , en todos los casos se observa la presencia mayoritaria de la fase $MgGa_2O_4$. Por otra parte, se observan algunas diferencias entre los catalizadores preparados a partir de V^{5+} o de V^{4+} , donde las intensidades de los picos relacionados con orto- $Mg_3V_2O_8$ fueron mayores que las obtenidas en catalizadores preparados a partir de V^{5+} .

6.1.2.- SERIE DE CATALIZADORES PROMOVIDOS CON ANTIMONIO.

En el Gráfico N° 6.3 se muestran los resultados de la DHOX de n-pentano sobre catalizadores promovidos con antimonio, utilizando como precursor metavanadato amónico y diferentes contenidos de vanadio (Sb1 tiene una relación $Mg / V / Sb = 4 / 1 / 1$ y Sb2 tiene una relación $Mg / V / Sb = 4 / 2 / 2$), cuyos valores de selectividad y actividad son comparados con los resultados obtenidos en las experiencias realizadas por Pilonieta (2001) para la DHOX de n-butano sobre los mismos catalizadores.

El análisis de esta serie se llevo a cabo bajo las mismas condiciones de operación que la serie de catalizadores promovidos con galio, es decir, relación molar n-pentano / oxígeno / nitrógeno = $4 / 8 / 88$, presión atmosférica, rango de temperaturas que va desde 450 a 525°C y tiempo de contacto de $10 \text{ h} \cdot \text{gr}_{\text{cat}} / \text{mol}_{\text{n-pentano}}$.

Se puede observar el efecto negativo de la adición de antimonio sobre la DHOX de n-pentano ya que baja considerablemente la actividad de ambos catalizadores (Sb1-C5 y Sb2-C5), con respecto al catalizador sin promover (A2), como se muestra en el Gráfico N° 6.3a. Blasco y col. (1998) observaron el descenso de la conversión del n-butano al promover los catalizadores con óxidos metálicos, lo que podría corresponderse al descenso de la superficie del catalizador debido a la incorporación del óxido metálico.

La adición de antimonio favorece las reacciones de oxidación, ya que para menores conversiones, la selectividad a productos oxigenados es en promedio mayor, especialmente para el CO_2 , (Gráfico N° 6.3c). Se cree que el antimonio activa un mecanismo no selectivo

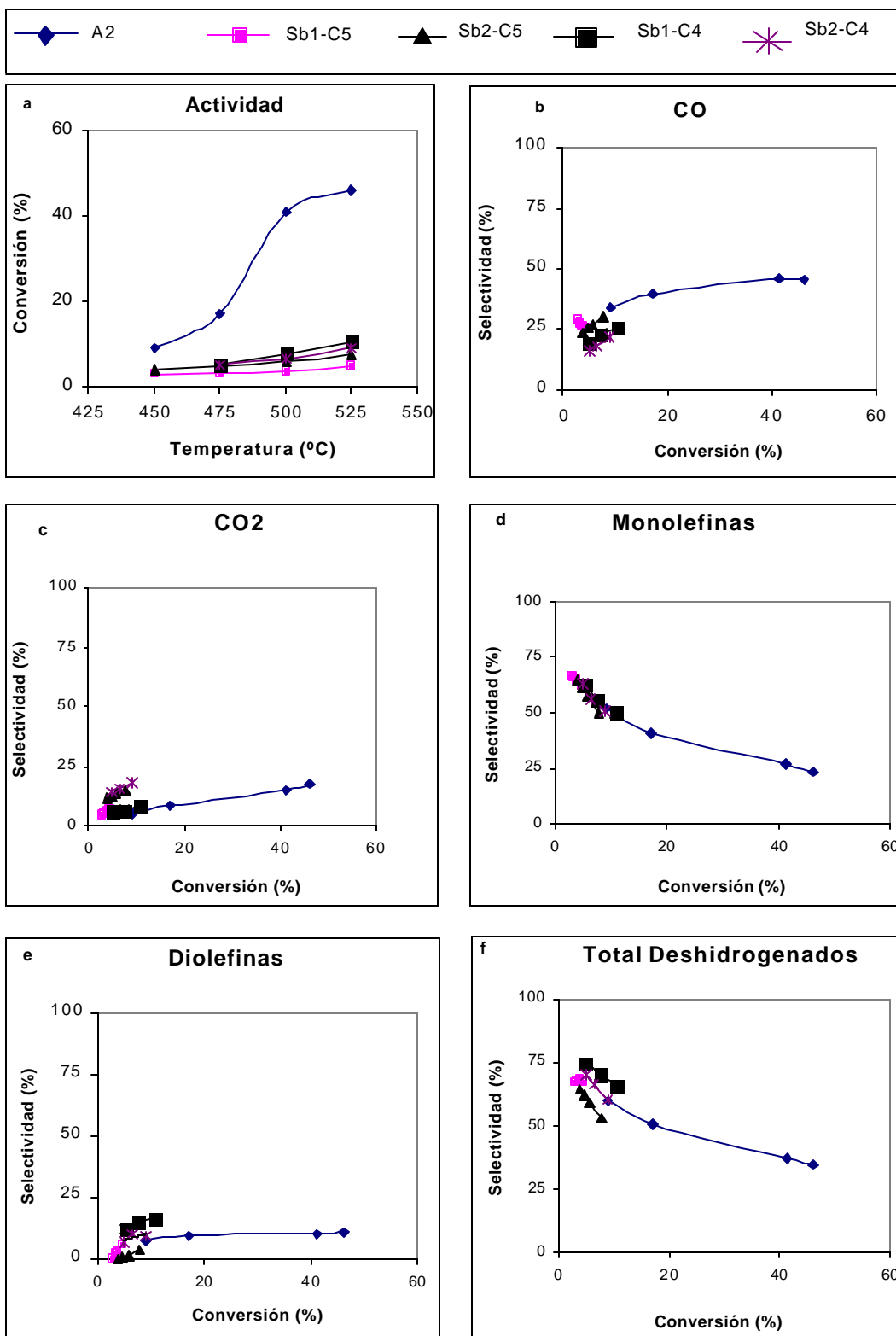


Gráfico N° 6,3.- Selectividad y actividad para la serie de catalizadores **promovidos con Antimonio** en la DHOX del n-butano y n-pentano. a) Conversión vs temperatura. b) Selectividad a CO. c) Selectividad a CO₂. d) Selectividad a monolefinas. e) Selectividad a diolefinas. f) Selectividad a olefinas totales.

hacia los productos de deshidrogenación, aunque por su baja actividad se observó poco consumo de oxígeno.

Este promotor influye directamente en la distribución final de los productos de reacción, ya que los pentenos exhiben selectividades por encima del 50% como se observa en el Gráfico N° 6.3d, mientras que los pentadienos apenas alcanzan valores máximos del 6% (Gráfico N° 6.3e). De alguna manera el antimonio afecta los centros activos favoreciendo la desorción de las monoolefinas evitando la segunda abstracción de una molécula de hidrógeno. Como aseguran Blasco y col. (1997), el aumento en la cantidad de vanadio, puede afectar negativamente la selectividad hacia olefinas. Tal es el caso del catalizador Sb2-C5 con respecto a Sb1-C5, el cual tiene un mayor contenido de vanadio y su selectividad hacia las olefinas totales es menor (Gráfico N°6.3f). Tal comportamiento puede deberse a que al bajar la relación Mg/V a 2 se favorecen las reacciones de oxidación al inducir la formación de especies de vanadio en coordinación octaédrica.

Al realizar la DRX de catalizadores Mg-V-Sb se observó en todos los casos la presencia mayoritaria de la fase VO_4Sb . En el catalizador con relación atómica Mg / V / Sb= 4/2/2 se observa, la presencia de vanadatos magnésicos (orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) y MgO, que no se pueden observar claramente en los catalizadores con relaciones atómicas Mg / V / Sb= 4/1/1.

Al comparar los resultados con los obtenidos en la DHOX del n-butano, los catalizadores de antimonio presentan las mismas tendencias que se siguen en la DHOX del n-pentano, pero con valores de selectividades mayores para todos los productos de reacción, a excepción del CO, en la cual los valores máximos de selectividad son de 25% y 15%, para el Sb1 y Sb2 respectivamente. Como lo indica Murgia y col (2002), a mayor tamaño del hidrocarburo menor es su selectividad hacia las olefinas totales. Estos catalizadores son un poco menos activos para la DHOX de n-pentano que para la DHOX del n-butano, en la cual los valores de conversión a 525 °C no superan al 10%.

La tendencia sigue siendo la misma en la DHOX de ambos hidrocarburos: la selectividad aumenta con la conversión para los oxigenados y los diolefinas, y disminuye para las monolefinas y olefinas totales.

6.2.- CATALIZADORES SOPORTADOS

La discusión sobre este grupo de catalizadores se dividirá en tres sub-etapas con lo cual se pretende hacer más fácil el estudio de la actividad y la selectividad de los catalizadores. Se estudiaron tres tipos de soportes: α -alúmina, sepiolita y sílica, todos con igual relación molar Mg / V de 4 y diferentes contenidos en pesos de soportes. Las condiciones de reacción son las mismas que las presentadas con los catalizadores promovidos: relación molar n-pentano / oxígeno / nitrógeno = 4 / 8 / 88, presión atmosférica, tiempo de contacto de 10 h*gr_{cat} / mol_{n-pentano.}, y en un intervalo de temperaturas que va desde 450 a 525°C.

Los resultados logrados con estos catalizadores serán comparados con los obtenidos por Pilonieta (2001) y Blanco y Reinoso (2000) en la DHOX de n-butano, a fin de establecer las diferencias y similitudes sobre el efecto de los soportes y la influencia del carácter ácido-básico sobre la actividad y selectividad para la deshidrogenación oxidativa del n-pentano.

6.2.1.- CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE α -ALÚMINA.

En el Gráfico N° 6.4 se presentan los resultados obtenidos con los catalizadores Alfa30 y Alfa50 en la DHOX del n-pentano y del n-butano en comparación con el catalizador VMgO sin soportar. El catalizador Alfa30 contiene 30% en peso de α -alúmina como soporte y el Alfa50 contiene 50% en peso de α -alúmina.

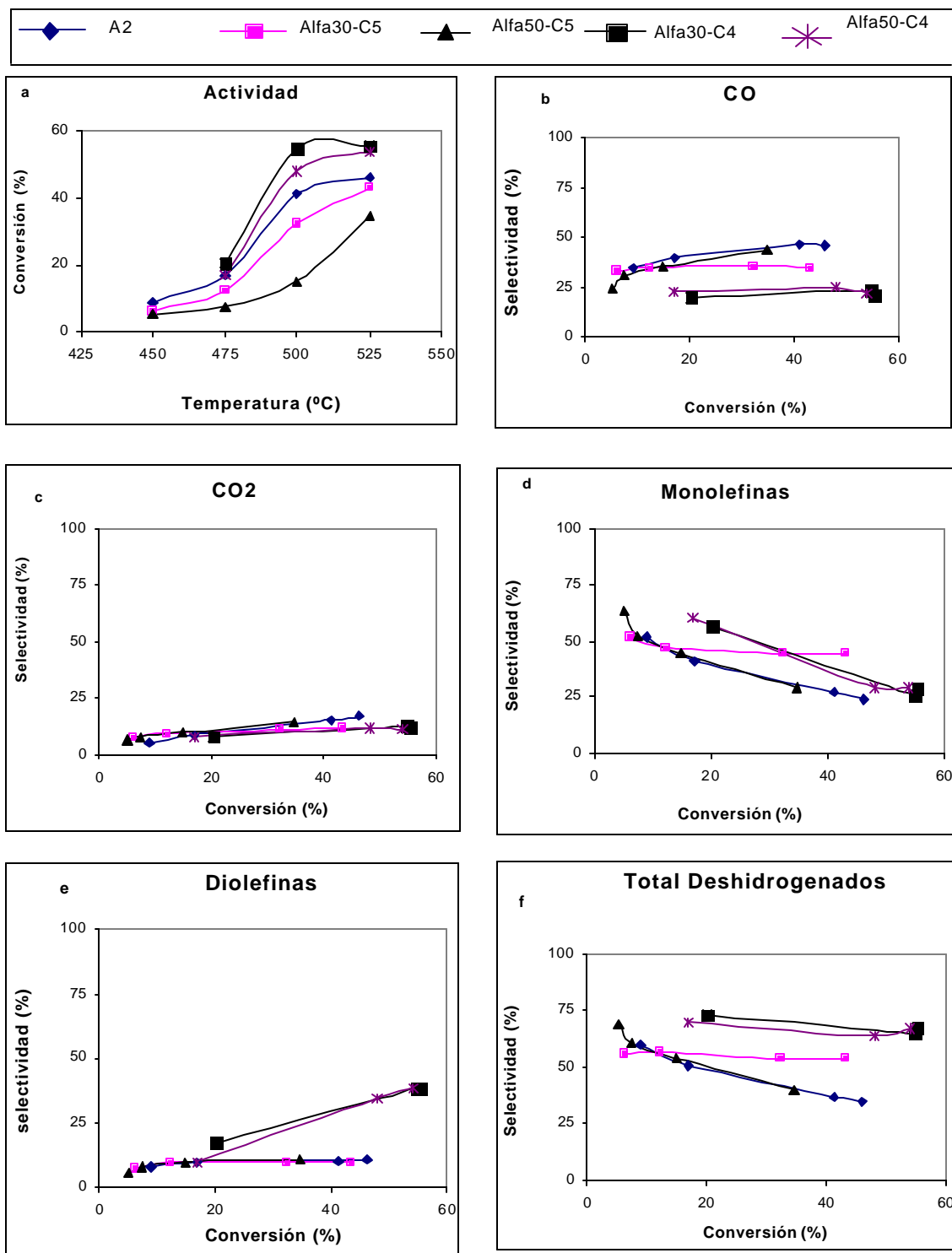


Gráfico N° 6.4.- Selectividades y actividad para catalizadores **soportados sobre alfaalumina** en la DHOX de n-butano y n-pentano. a) Conversión vs temperatura. b) Selectividad a CO. c) Selectividad a CO2. d) Selectividad a monolefinas. e) Selectividad a diolefinas. f) Selectividad a olefinas totales.

En el Gráfico N° 6.4a se puede observar que Alfa30 es más activo que Alfa50, al alcanzar mayores valores de conversión para todo el rango de temperatura estudiado, lo cual es lógico ya que ambos catalizadores tienen igual relación molar Mg / V y diferentes contenidos de soporte lo que deja a Alfa30 con una mayor cantidad de vanadio para la reacción, lo que le permite una mayor actividad. Probablemente por la misma razón los catalizadores (Alfa30 y Alfa50) son menos activos que el catalizador sin soportar.

Alfa50 exhibe un comportamiento similar a A2 para los pentenos, pentadienos y olefinas totales (Gráficos N° 6.4d, 6.4e y 6.4f) al igual que las tendencias en las selectividades para los productos oxigenados (Gráfico N° 6.4b y 6.4c).

Alfa30 presenta la mejor selectividad para los pentenos. En general se puede decir, que la adición del soporte no afectó significativamente la distribución de los productos, ya que presentan comportamiento similares, a excepción de las monolefinas las cuales presentan valores constantes de selectividad para el catalizador Alfa30.

En los resultados DRX de catalizadores VMgO soportados sobre α -alúmina se observa la presencia de cristales de MgO (mayoritario en el catalizador con relación Mg/V igual a 12 y un 30% de soporte). Además se observa la presencia de vanadatos magnésicos, en especial orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (los cristales de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ se encuentran sólo de forma minoritaria).

Para el n-butano en cambio, ambos catalizadores son más activos que para el n-pentano e incluso para el catalizador sin soportar (A2), alcanzando conversiones del 50% aproximadamente (aunque se verificó agotamiento de oxígeno). Debido a esto las comparaciones no pueden establecerse de manera satisfactoria. Sin embargo, se puede observar que para el caso del n-butano la adición del soporte tiene un efecto positivo ya que aumenta la conversión del n-butano con respecto al catalizador puro, independientemente del contenido de soporte. Para el n-butano, el contenido en peso del soporte no afectó la distribución final de los productos, ya que ambos catalizadores no presentaron diferencias significativas.

Las tendencias de las selectividades es la misma: la selectividad a CO, CO₂ y diolefinas tiende a aumentar, mientras que las selectividades para las monoolefinas y olefinas totales tienden a disminuir.

6.2.3.- CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SEPIOLITA.

En el Gráfico N° 6.5a se muestra la conversión del catalizador soportado sobre sepiolita y el catalizador VMgO sin soportar (A2) en función de la temperatura. Se puede observar que el soportado es mucho menos activo que el catalizador MgVO, con lo cual se presume que la adición del soporte tiene un efecto negativo en la actividad del catalizador. El efecto puede atribuirse también al menor contenido de vanadio en el catalizador ya que el soporte representa el 67% en peso del contenido total en el catalizador. Es importante señalar que la relación Mg/V para todos los catalizadores soportados utilizados en esta experiencias es constante e igual a cuatro (4).

Se puede ver en el Gráfico N° 6.5c, que aumenta la selectividad hacia CO₂, a medida que aumenta la conversión, mientras que para los productos de deshidrogenación (Gráfico N° 6.5f) presenta un comportamiento semejante al catalizador VMgO, lo que puede deberse a que la acidez relativa del soporte, induce la formación de especies de vanadio no selectivas en la deshidrogenación, afectando a la velocidad de desorción de las olefinas intermedias y favoreciendo su oxidación. (Melo y col.(1998)).

El comportamiento del catalizador de sepiolita para el n-butano es muy semejante al comportamiento exhibido para el n-pentano, a excepción de que presenta una mayor selectividad para las diolefinas y su selectividad a olefinas totales es mayor.

6.2.3.- CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SÍLICA.

La actividad del catalizador A4 es menor que la actividad del catalizador A2, como se muestra en el Gráfico N° 6.6a, lo cual pudiera ser por el hecho de que A4 cuenta con un número menor de especies V⁵⁺ aisladas en coordinación tetraédrica libres en el mismo

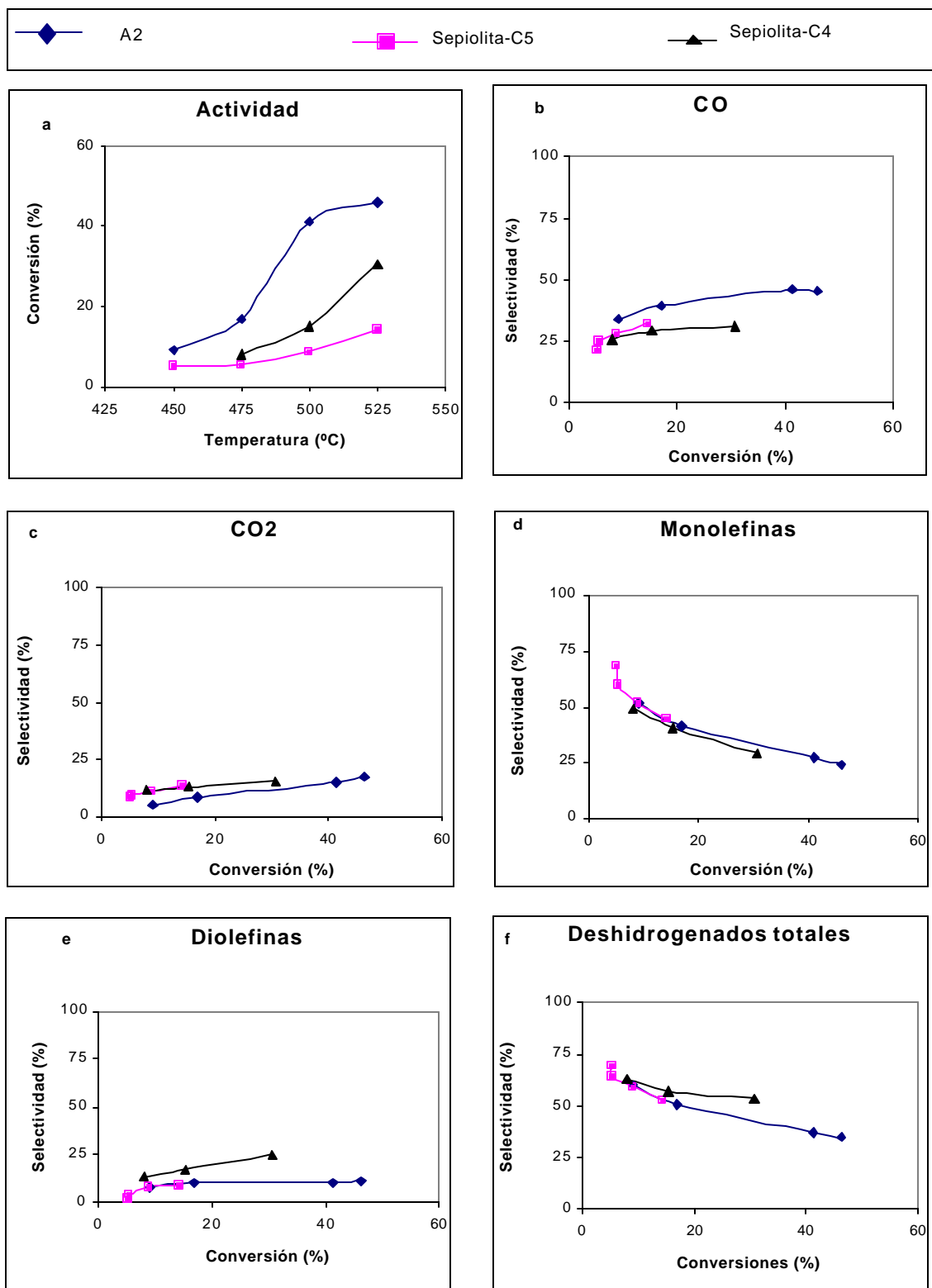


Gráfico N°6.5.- Selectividades y actividad para un catalizador **soportado en Sepiolita** en la DHOX de n-butano y n-pentano. a) Conversión vs temperatura. b) Selectividad a CO. c) Selectividad a CO₂. d) Selectividad a monolefinas. e) Selectividad a diolefinas. f) Selectividad a olefinas totales.

volumen de catalizador, ya que la sílica como soporte ocupa el 30% del volumen en peso del catalizador, lo que disminuye su actividad. Cabe destacar que a pesar de que A2 es el catalizador que presenta una mejor conversión y mejores selectividades para las olefinas, no cuenta con las condiciones mecánicas necesarias para utilizarlo en un reactor de lecho fluidizado. La sílica le otorga al catalizador, cierta resistencia mecánica, a pesar de su carácter ácido.

En el Gráfico N° 6.6c se muestra un aumento en la selectividad a CO_2 , lo que puede ser un efecto del contenido de sílica en el catalizador. Este catalizador tiene mayor selectividad a olefinas totales y a pentenos que el catalizador sin soportar (Gráfico N°6.6f y 6.6d). Estudios realizados por Blanco y Reinoso (2000) sobre la DHOX de n-butano con catalizadores VMgO soportados en sílica se observó que a pesar de su carácter ácido, la selectividad permanece casi inalterada hasta un 30% en peso de SiO_2 . La selectividad a diolefinas es similar a la selectividad mostrada por el catalizador sin soportar (gráfico N°6.6e).

Al comparar la DHOX del n-pentano con respecto al n-butano, se ha observado que el catalizador A4 muestra una actividad parecida. Las selectividades hacia el CO , monoolefinas y para las olefinas totales se comporta de manera similar al n-pentano, sin embargo la selectividad hacia el CO_2 es levemente menor y para las diolefinas la selectividad crece al aumentar la conversión.

El aumento de sílice en el catalizador favorece la obtención de catalizadores con poca cristalinidad. En el caso de los catalizadores con contenidos intermedios de sílice, la incorporación de la sílice favorece claramente una transformación parcial de la fase orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ en piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

La conversión aumenta con la temperatura, mientras que la selectividad a olefinas totales tiene un comportamiento opuesto, lo cual confirma lo descrito por Melo y col. (1998) al estudiar la DHOX de n-butano.

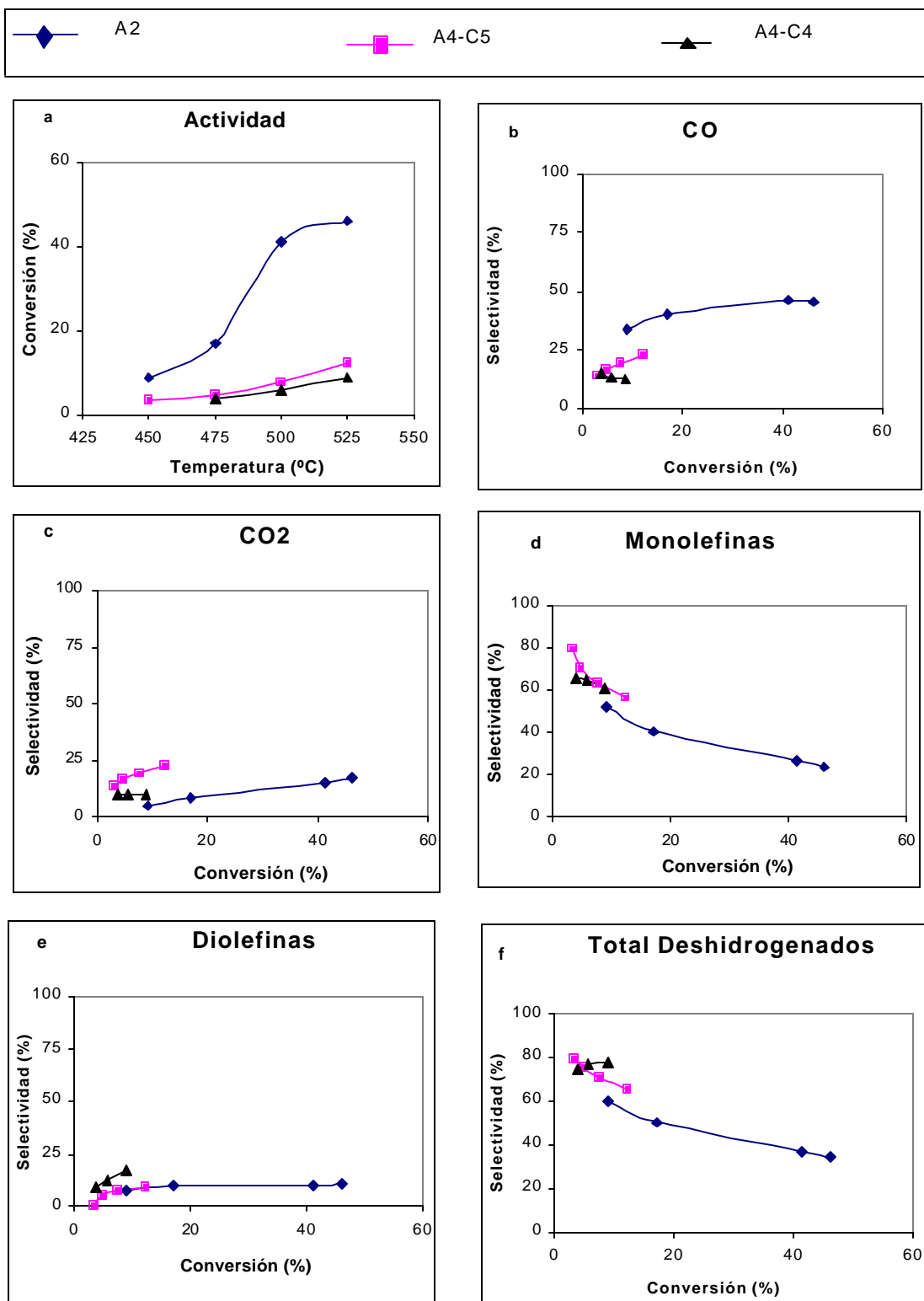


Gráfico N° 6.6.- Selectividades y actividad para un catalizador **soportado en silica** en la DHOX de n-butano y n-pentano. a) Conversión vs temperatura. b) Selectividad a CO. c) Selectividad a CO₂. d) Selectividad a monolefinas. e) Selectividad a diolefinas. f) Selectividad a olefinas totales.

En general, la capacidad de almacenaje de oxígeno en el catalizador es mayor si la fase activa ocupa todo el volumen, que si parte del volumen es ocupado por algún soporte. Las especies de oxígeno del tipo O^{-2} enlazados a centros metálicos son las responsables de la activación de alcanos, por lo tanto al aumentar el contenido del soporte en el catalizador, disminuye el contenido de oxígeno estructural, lo que disminuye la actividad como se muestra en el Gráfico N° 6.7.(Blanco y Reinoso 2000).

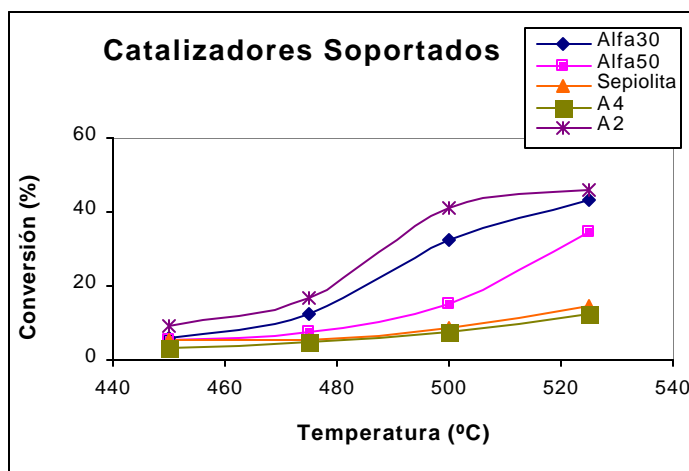


Gráfico N° 6.7.-Conversión vs temperatura para todos los catalizadores soportados en la DHOX de n-pentano

6.3.- RELACIÓN OXIGENADOS / PRODUCTOS DE DHOX Y RELACIÓN DIOLEFINAS / MONOLEFINAS EN LA DHOX DE N-PENTANO

A continuación se presentan las relaciones más importantes en la DHOX del n-pentano como lo son la relación entre los productos oxigenados (CO y CO_2) y los deshidrogenados y la relación entre las diolefinas y las monolefinas. En los gráficos N° 6.8 y 6.9 que se presentan a continuación se observaran estas relaciones de los productos principales de reacción para la serie de catalizadores promovidos y para los catalizadores soportados respectivamente.

6.3.1.- CATALIZADORES PROMOVIDOS.

En el gráfico N° 6.8a se presenta la relación de oxigenados a productos deshidrogenados para los catalizadores promovidos con galio y preparados con metavanadato de amonio, en el cual se observa que el catalizador con mayor contenido de vanadio tiende a producir más oxigenados a medida que aumenta la conversión, lo cual confirma lo dicho por Blasco y col. (1997), que un aumento en la carga de vanadio induce a la formación de óxidos de carbono. En el Gráfico N° 6.8b se observa la relación de selectividades de las diolefinas y las monoolefinas, donde se puede apreciar que a medida que aumenta la conversión aumenta la formación de diolefinas, notándose una mayor producción para el catalizador con menor contenido de vanadio. Además se evidencia que a igual conversión Ga1 es más selectivo a monoolefinas que el catalizador sin promotor,

En el Gráfico N° 6.8c se observan los catalizadores promovidos con galio preparados con oxalato de vanadilo, los cuales aumentan su producción de oxigenados a medida que aumenta la conversión. Las comparaciones no se podrán realizar de manera satisfactoria ya que al catalizador con mayor contenido de vanadio se le agotó el oxígeno durante la reacción, aunque la producción de oxigenados es notoria. La formación de diolefinas crece con el aumento de la conversión para ambos catalizadores (Gráfico N° 6.8d). El catalizador sin promover exhibe una mayor relación diolefinas / monoolefinas por lo que la producción de diolefinas con este catalizador es mayor .

En el Gráfico N° 6.8e se ve que a pesar de la baja conversión que presentan los catalizadores promovidos con antimonio, la relación de oxigenados es mayor que la producción que presenta el catalizador sin promover por lo que se puede decir que el antimonio como promotor activa un mecanismo de oxidación selectiva. La tendencia a formar diolefinas es baja. (Gráfico N° 6.8f).

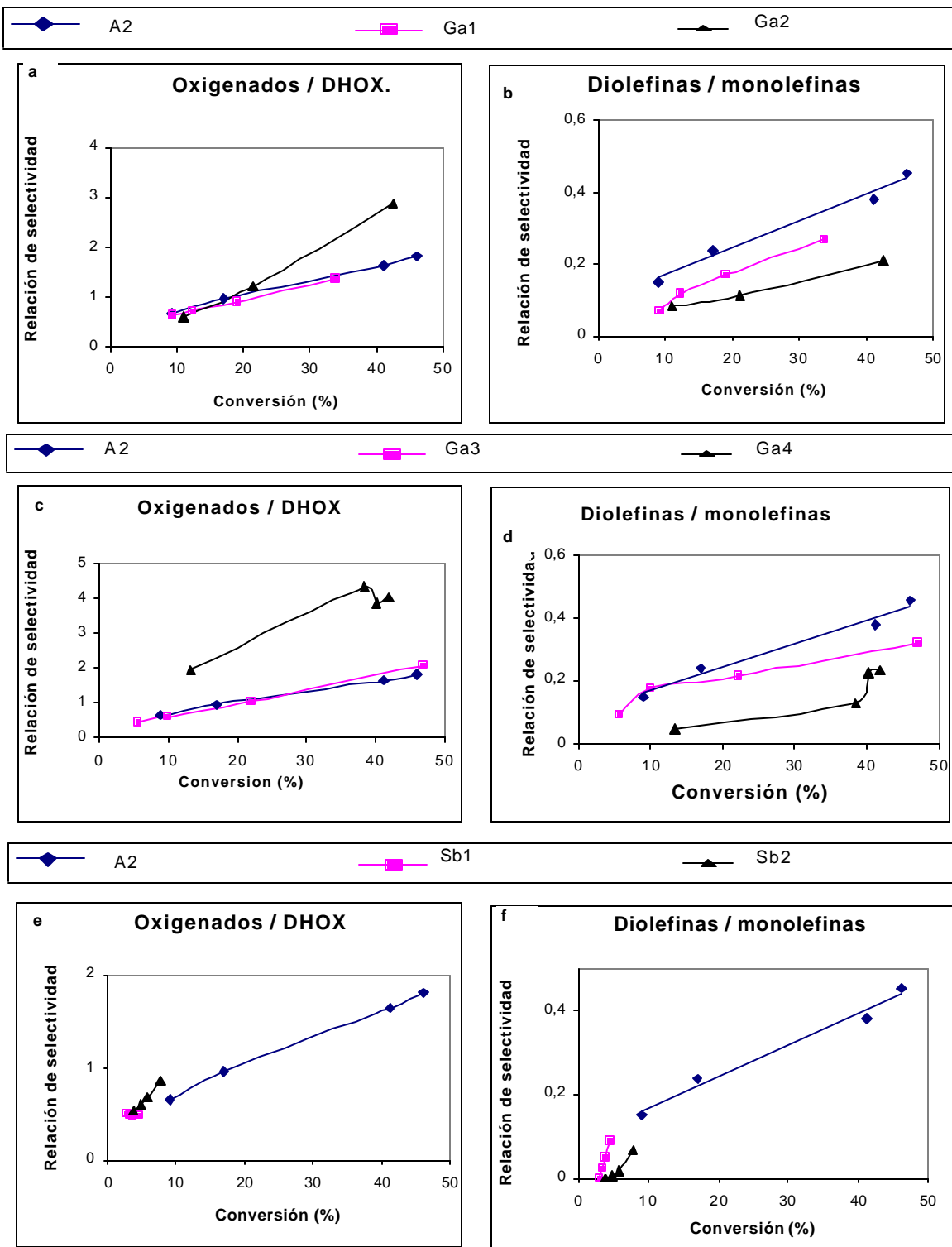


Gráfico N° 6.8.- Relación de selectividad para los oxigenados-DHOX y para las diolefinas-monoolefinas en todos los catalizadores promovidos utilizados en la DHOX del n-pentano.

6.3.2.- CATALIZADORES SOPORTADOS.

En el Gráfico N° 6.9a se presenta la relación de oxigenados / deshidrogenados para los catalizadores soportados con α -alúmina, donde se observa que el catalizador con menor contenido de soporte (Alfa30) exhibe un comportamiento constante en la relación oxigenados / deshidrogenados indicativo de una mayor selectividad, mientras que Alfa50 y el catalizador sin soportar presentan una marcada producción de CO y CO₂ a medida que aumenta la conversión. Del mismo modo Alfa30 se comporta de manera constante en la producción de diolefinas y monoolefinas, mientras que los otros catalizadores presentan una mayor producción a diolefinas a medida que aumenta la conversión (Gráfico N° 6.9b).

En los Gráficos N° 6.9c y 6.9d se presenta el catalizador sepiolita y el catalizador sin soportar donde se observa que los comportamientos son muy similares para ambas relaciones a pesar que el catalizador soportado con sepiolita tiene menores valores de conversión. Lo mismo sucede con el catalizador soportado con sílica (Gráficos N° 6.9e y 6.9f), en el cual la tendencia es a formar oxigenados con el aumento de la conversión a expensas de los deshidrogenados y la formación de diolefinas como productos secundarios a expensas de las monoolefinas las cuales se comportan como productos primarios inestables.

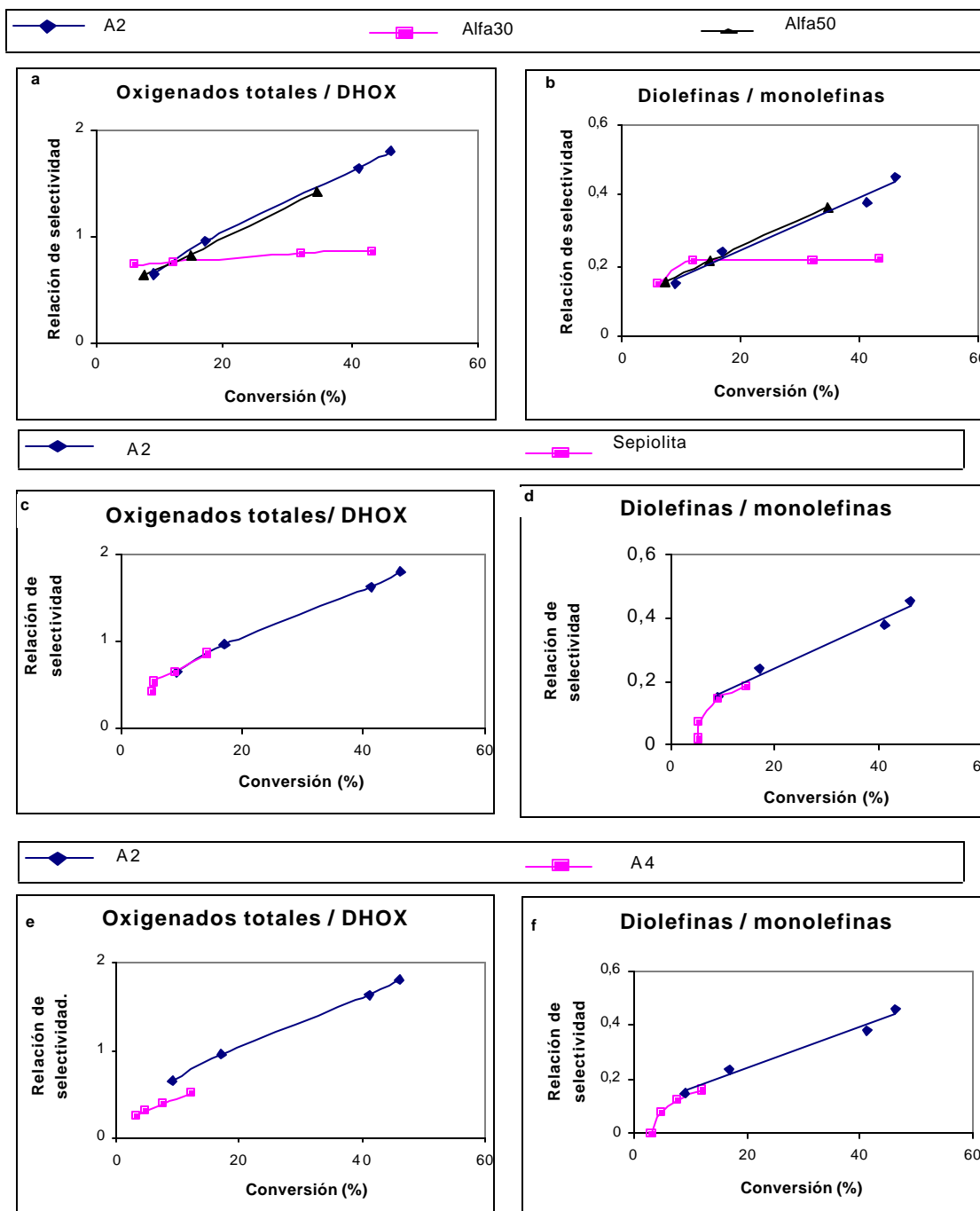


Gráfico N° 6.9.- Relación de selectividad para los oxigenados-productos DHOX y para las diolefinas-monolefinas en todos los catalizadores promovidos utilizados en la DHOX del n-pentano.

6.4.- CONSUMO DE OXIGENO

En los gráficos N° 6.10 y N° 6.11 se muestran los porcentajes de consumo de oxígeno molecular para los catalizadores VMgO promovidos y soportados en función de la temperatura y de la conversión respectivamente.

En el gráfico N° 6.10 se observa que el consumo de oxígeno de los catalizadores VMgO promovidos con galio y preparados con metavanadato amónico presentan igual consumo de oxígeno, llegando a niveles de consumo que están por encima del 15%. El catalizador puro consume gran porcentaje de oxígeno en el rango de temperatura 475 – 500° C, donde alcanza su activación.

En los catalizadores promovidos con galio y preparados con oxalato de vanadilo, se observa claramente el descenso de los niveles en el porcentaje de oxígeno para Ga4 ya que este catalizador se activa a 475°C y consume el oxígeno hasta agotarlo. Los altos porcentaje de oxígeno que presentan los catalizadores de antimonio son indicativo de su poca actividad, más no así de su alta selectividad a la producción de oxigenados.

En los gráficos de porcentaje de oxígeno vs conversión el grado de inclinación de la pendiente es indicativo su selectividad hacia la formación de oxigenados. De todos los catalizadores promovidos el que presenta una pendiente menos pronunciada es Ga3, que corresponde al catalizador que presenta la menor selectividad hacia los productos de oxidación.

Para los catalizadores soportados con alfa-alúmina el consumo de oxígeno se acentuó desde la temperatura de 475°C, temperatura en la cual ambos catalizadores se activan. La poca actividad de los catalizadores soportados con sepiolita y sílica es reflejada en su bajos niveles de consumo de oxígeno.

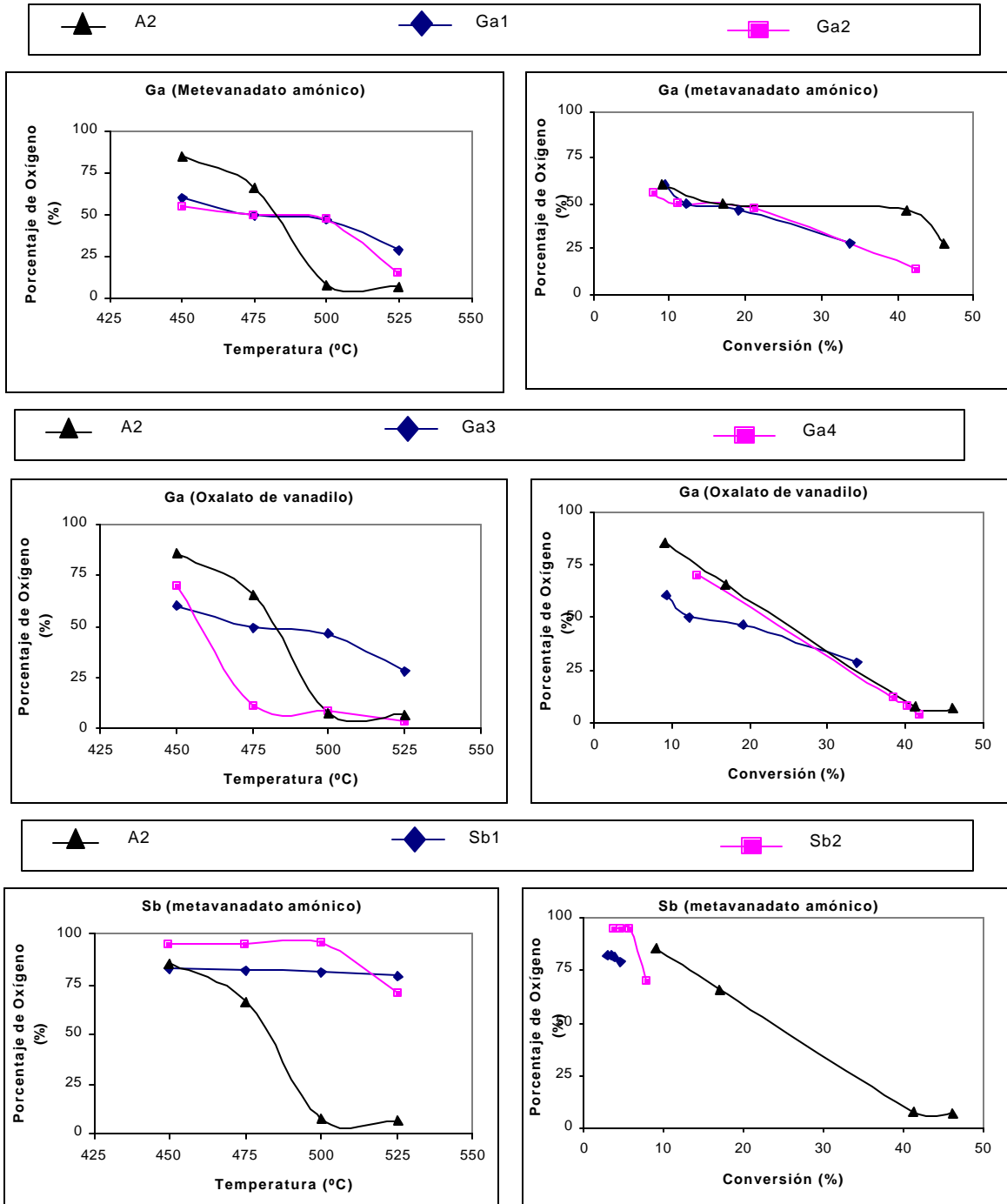


Gráfico N° 6.10.- Porcentajes de Oxígeno vs Temperatura y Porcentajes de Oxígeno vs Conversión para los catalizadores VMgO Promovidos con Galio y Antimonio.

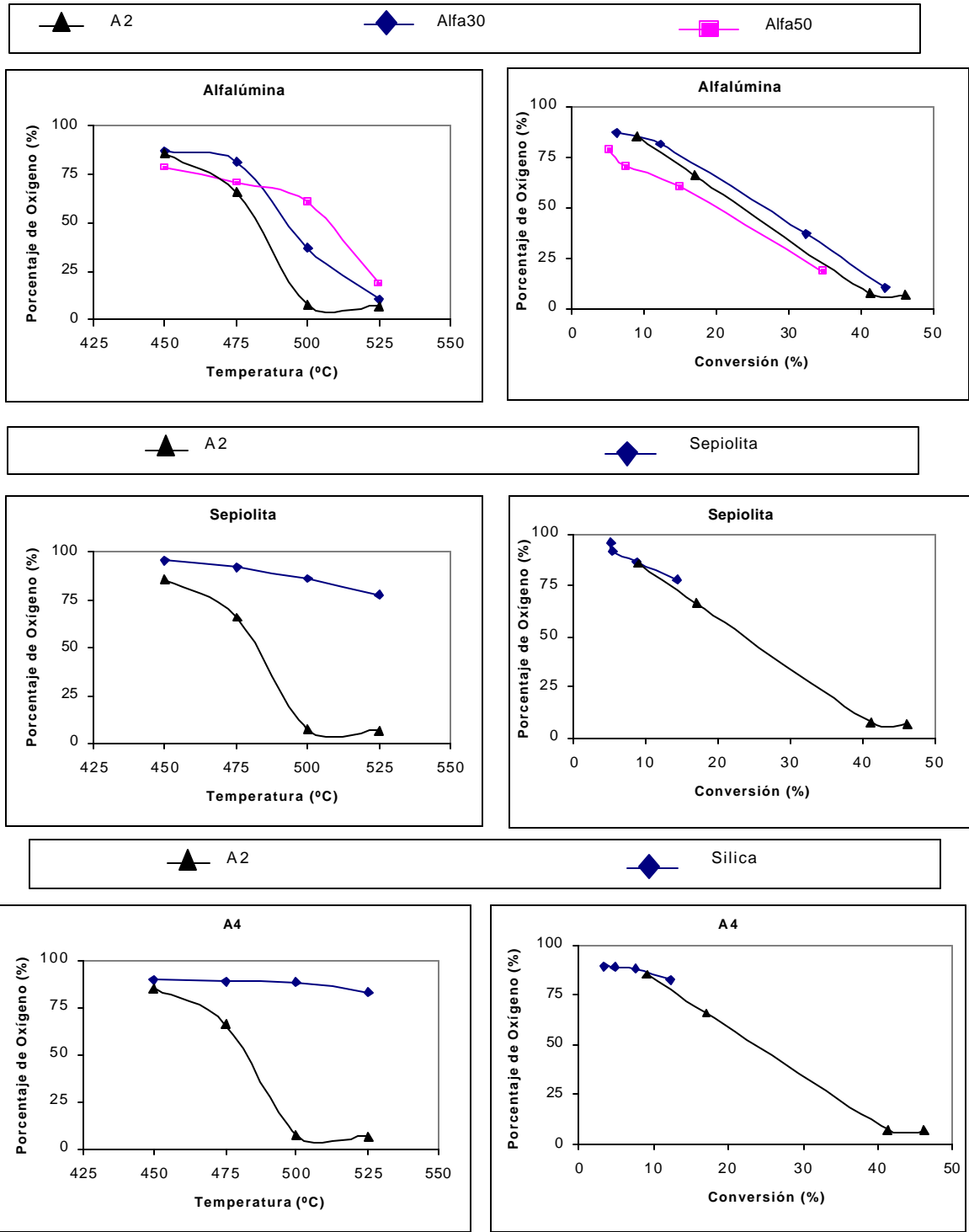


Gráfico N° 6.11.- Porcentajes de Oxígeno vs Temperatura y Porcentajes de Oxígeno vs Conversión para los catalizadores VMgO soportados.

7. CONCLUSIONES

Del estudio de Deshidrogenación Oxidativa del n-pentano sobre catalizadores VMgO promovidos con galio y antimonio y soportados con α -alúmina, sepiolita y sílice, se ha podido llegar a las siguientes conclusiones:

- ✓ A medida que aumenta la conversión del n-pentano, la selectividad hacia óxidos de carbono aumenta a expensas de los productos deshidrogenados.
- ✓ Los sitios activos y selectivos de los catalizadores están relacionados con la existencia de especies de vanadio V^{5+} en coordinación tetraédrica.
- ✓ Las tendencias generales al aumentar la conversión fueron las siguientes: Aumento en la selectividad para los oxigenados y las diolefinas y disminución en las selectividades para las monoolefinas y olefinas totales.
- ✓ El catalizador VMgO es el que presenta mayores valores de actividad.

7.1.- Serie de catalizadores promovidos con galio y antimonio.

- ✓ El método de preparación de los catalizadores promovidos tiene incidencia sobre la actividad y la selectividad.
- ✓ Los catalizadores más activos fueron los preparados con el precursor oxalato de vanadilo.
- ✓ El aumento en el contenido de vanadio en el catalizador induce a la formación de especies de vanadio en coordinación octaédricas.
- ✓ La adición de antimonio afecta negativamente la selectividad hacia las olefinas totales.

- ✓ En la serie de catalizadores promovidos, el catalizador preparado con oxalato de vanadilo, con una baja carga de vanadio y baja carga de galio (Ga_3) fue el que presentó mejores resultados en la DHOX del n-pentano.

7.2.- Serie de catalizadores soportados sobre α -alumina, sepiolita y sílice.

- ✓ Las propiedades catalíticas en la DHOX del n-pentano dependen del soporte.
- ✓ La adición de α -alúmina como soporte no mejora la actividad del catalizador y afecta la distribución final de los productos en la DHOX del n-pentano.
- ✓ De los catalizadores soportados, el mejor resultó ser alfa30 al presentar una mayor actividad y una marcada selectividad a la formación de monolefinas.
- ✓ La actividad y la selectividad del catalizador soportado con sepiolita y con sílice es similar al catalizador sin soportar por lo que se puede decir que su adición como soporte no tiene un efecto significativo.

8. RECOMENDACIONES

Con el fin de obtener nuevos catalizadores que mejoren la actividad y selectividad hacia los productos deseados en esta investigación y mejorar las condiciones de trabajo al hacerlas más eficientes, se recomienda:

- ✓ Ampliar el estudio de DHOX del n-pentano con diferentes promotores a fin de establecer su efecto en estas reacciones.
- ✓ Ampliar el estudio de la DHOX del n-pentano con catalizadores soportados con α -alúmina con el fin de aumentar su actividad y selectividad hacia los productos deseados de reacción.
- ✓ Realizar la DHOX del n-pentano a diferentes tiempos de contacto y utilizar catalizadores con diferentes contenidos de vanadio en sus formulaciones.
- ✓ Implementar un sistema de medición de flujo que permita manejar los flujos de manera mas eficiente para disminuir los errores experimentales.

9. BIBLIOGRAFÍA

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

Alkhazoh T.G. y Lisovskii A.E. (1980) "Oxidative Dehydrogenation of hidrocarbons". Russian. Moscú.

Barrow, G.M. (1976). "Química-física". Tercera edición. Editorial Reverté. España

Blanco, J. Linarte R., "Catálisis, fundamentos y aplicaciones industriales". Editorial trillas. México 1970. 14-122

Blanco, C. Y Reinoso, N., (2000). "Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores V-Mg/SiO₂". Trabajo Especial de Grado. U.C.V..

Blasco, T.; López Nieto, J.M.; Dejoz, A.; Vázquez, M.I., (1995). "Influence of de Acid-Base Carácter of Supported Vanadium Catalyst on their Catalitic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane". *Journal of Catalysis*, 157, 271-282.

Blasco, T.; López Nieto, J.M., (1997). "Oxidative Dehydrogenation of short Chain Alkanes on Supported Vanadium Catalyst". *Applied Catalysis A*, 157, 117-142.

Blasco, T.; Dejoz, A.; López Nieto, J.M.; Márquez, F.; Vázquez, M.I., (1998). "Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre catalizadores VO_x/MgO Promovidos por Óxidos de Metales de Transición". Simposio Iberoamericano de Catálisis. Córdoba, Argentina, 897-902.

Boudart, Michel; (1968). "Kinetics of Chemical Processes". Editorial Prentice Hall. U.S.A., 61.

Corma, López Nieto J.M. (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., Paredes, N., (1993), Preparations of V-Mg-O catalysts: Nature Active Species Precursors. Applied Catalysis A: General, 104, 161-174.

Dejz, A., López Nieto, J.M., Vázquez, M.I., Márquez, F., (1999) The Role of Molybdenum in Mo-Doped V-Mg-O Catalysts during the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. Applied Catalysis A, 180, 83-94.

Germain, J.E., (1980). "Conversión Catalítica de Hidrocarburos". Editorial Trillas, México, 115-117.

Korili, S.; Ruiz, P.; Delmon, B., (1996). "Activation of n-Pentane on Magnesium-Vanadium Catalyst". Symposium on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation, 24-29.

Lemonidou, A.A.; Tzatzopoulos, I.A.; Vasalos, I.A., (1998). "Investigations on the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over VmgO-type Catalysts". Catalysis Today, 45, 65-71.

Levenspiel, Octave; (1995). "Ingeniería de las Reacciones Químicas". Editorial Reverté. España, 505-560, 591-593.

López Nieto, J.M., Dejz, A., Vázquez, M.I., Coenraads, R., (1997) The Role of Metal Oxides as Promoters of $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane. Studies in Surface Science and Catalysis, 110, 443-452.

Mamedov, E.A., Cortés (1995) "Oxidative dehydrogenation of lower alkanes oxide-based catalysts". Applied catalysis A, 127-140

McKetta, J., (1977). "Encyclopedia of Chemical Processing and Design". Vol. 5 y 14, 127-138, 276-285.

Melo, F.; López Nieto, J.M.; Dejoz, A.; Vázquez, M.I.; Vivancos, J.L., (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.

Michalakos, P.M., Kung, M.C., Jahan, I. And Kung, H.H., (1993) Selectivity Patterns in Alkane Oxidation over $Mg_3(VO_4)_2$ -MgO, $Mg_2V_2O_7$ and $(VO)_2P_2O_7$. Journal of Catalysis, 140, 226-242.

Parkyns N.D., Warburton, Wilson.(1993). Catalysis Today, **18**, 385.

Perry, Robert, (1996). "Manual del Ingeniero Químico". Sexta Edición. McGraw-Hill. México. Tomo II, 4-13, 4-41.

Pilonieta L. (2001) "Deshidrogenación oxidativa del nbutano sobre catalizadores VMgO soportados y VMgO promovidos con Ga y Sb" Trabajo especial de grado. U.C.V.

Ramos R., Soler J., Herguido., Santamaría. (1996). J. Catálisis, **163**, 218.

Soler, J., Herguido, J., Menéndez, M., Santamaria, J., López Nieto, J.M., (1997) Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on V/MgO Catalysts. Influence of the type of Contactor. Catalysis Letter, 50, 25-50.

Soler, J.; Herguido, J.; Menéndez, M.; Santamaría, J; López Nieto, J.M., (1998). “Catalizadores de Vanadio Soportado para la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano en un Reactor Redox de Lecho Fluidizado”. Simposio Iberoamericano de Catálisis. Cartagena, Colombia, 881-886.

Soler, J.; Herguido, J.; Menéndez, M.; Santamaría, J; López Nieto, J.M., (1999). “Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized Reactor”. Industrial and Chemical Engineering Research, 38, 90-97.

Treybal R.E. (1975) “Operaciones con transferencia de masa”. Editorial Hispanoamericana S.A. Argentina. 213 –214.

Van Den Bleek, C.M.; Van Der Wiele, K.; Van Den Berg, P.J.(1969). “The Effect of Dilution on the Degree of Conversion in Fixed Bed Catalytic Reactors”. Chemical Engineering Science, 24, 681- 694.

10. APÉNDICES

10.1.- APÉNDICE A

CÁLCULOS TIPO DE LOS FLUJOS DE LOS GASES REACTANTES.

En este apéndice, se presentan los cálculos efectuados para determinar los flujos volumétricos de los gases que intervienen en la reacción de DHOX del n-pentano, para una relación molar: n-pentano / oxígeno / inerte de 4 / 8 / 88 correspondiente a un tiempo de contacto 5, empleado en la etapa experimental.

Las relaciones molares del n-pentano, O₂ y N₂ son 4 / 8 / 88 respectivamente. A continuación, para un tiempo de contacto (W/F) de 5 gramos de catalizador / moles de n-pentano h⁻¹ se calculan los flujos de cada gas a alimentar.

Para W / F = 5 gramos de catalizador / moles de n-pentano h⁻¹ y 0.2 gramos de catalizador, se tiene que:

$$\frac{0.2 \text{ gr}}{F} = 5 \text{ gr de catalizador / moles de n-pentano h}^{-1} \quad (\text{VI})$$

Despejando F se obtiene:

$$F = 0.04 \text{ moles n-pentano / h}$$

Según la Ley de Gas Ideal se tiene que el volumen correspondiente a un mol de gas

es de 22.4 litros (22400 cc), por lo que para 0.04 moles n-pentano / h el volumen es:

$$V = 0.04 \text{ moles n-pentano / h} * 22400 \text{ cc} \quad (\text{VII})$$

$$V = 896 \text{ cc / h}$$

$$\mathbf{V = 14.93 \text{ cc / min de n-pentano}}$$

El sistema utilizado para la vaporización del n-pentano es un baño térmico a 15°C, el cual se puede considerar un sistema vapor - gas saturado. Para calcular el flujo de nitrógeno necesario para arrastrar una determinada masa de n-pentano, se mide la presión total dentro del sistema del baño térmico con un manómetro en U instalado para tal fin y se calcula la presión parcial de n-pentano a 15°C. A una presión total del sistema de 884 mmHg el flujo de nitrógeno es de 16,78 cc/min de N₂.

Se sabe que, la relación C₅H₁₂ / O₂ es 4 / 8 por tanto, el flujo volumétrico del oxígeno es:

$$\mathbf{V = 29.86 \text{ cc / min de oxígeno}}$$

Como el oxígeno que se va alimentar proviene de una bombona con composición 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno, la cantidad de aire necesaria para la alimentación es de:

$$\frac{29.86 \text{ cc / min}}{0.2} = 149,32 \frac{\text{cc}}{\text{min}} \text{ de aire} \quad (\text{VIII})$$

La relación de n-pentano con respecto al inerte es 4 / 88 por lo que el nitrógeno que se debe alimentar es:

$$V = 14.93 \text{ cc / min} * 22 \quad (\text{IX})$$

$$V = 328.46 \text{ cc / min de nitrógeno}$$

Como en el aire que se alimenta existe un 80 % de nitrógeno al que le corresponde un flujo de 119,47 cc / min, y el nitrógeno de arrastre representan 16.78 cc/min entonces se debe incorporar un flujo adicional de nitrógeno para obtener los 328.46 cc/min de N₂ totales necesarios. El flujo adicional corresponde a:

$$F = (328.46 - 119.47 - 16.78) \text{ cc/min} \quad (\text{X})$$

$$F = 186.66 \text{ cc/min de N}_2 \text{ adicional.}$$

El procedimiento descrito, es análogo para los tiempos de contacto 10 y 20 gr de catalizador / moles de n-pentano.h⁻¹. A continuación, se presenta una tabla que resume los flujos asociados a los tiempos de contacto anteriormente mencionados.

Tabla N° 10.1. Flujos volumétricos necesarios para la alimentación.

| Tiempo de contacto W/F | n-pentano (cc/min) | Oxígeno (cc/min) | Aire (cc/min) | Nitrógeno adic.(cc/min) |
|------------------------|--------------------|------------------|---------------|-------------------------|
| 5 | 14.93 | 29.86 | 149.33 | 193.32 |
| 10 | 7.46 | 14.93 | 74.66 | 88.79 |
| 20 | 3.73 | 7.46 | 37.33 | 36.52 |

10.2.- APÉNDICE B**CÁLCULO DE LAS SELECTIVIDADES Y CONVERSIONES**

A continuación se presentan los cálculos necesarios para calcular las selectividades y las conversiones de n-pentano partiendo de los análisis de los productos de reacción obtenidos con el cromatógrafo de gases.

Fracción másica, W (%)

$$W_i = \frac{A_i}{A_t} * 100 \quad (XI)$$

Donde:

A_i = área del compuesto i

A_t = área total de todos los compuestos

i = compuesto

Fracción másica modificada

Esto se usa solo para el caso del monóxido y el dióxido de carbono, para calcular la fracción másica en contenido de carbono solamente ya que el cromatógrafo de gases los analiza como gas metano.

$$W_{CO_2} = W_{CO_2} * (44/16) \quad (XII)$$

$$W_{CO} = W_{CO} * (28/16) \quad (XIII)$$

Fracción másica real W_i^R (%)

$$W_i^R = \frac{W_i}{W_t} * 100 \quad (\text{XIV})$$

Donde:

W_t : fracción másica total

Fracción molar, X_i (%)

$$X_i = \frac{W_i^R}{P_{Mi}} * 100 \quad (\text{XV})$$

Donde:

P_{Mi} = peso molecular del compuesto i

Rendimiento, R_i (%)

$$R_i = \frac{X_i}{X_t} * 100 \quad (\text{XVI})$$

Donde,:

X_t = sumatoria de todas las fracciones molares

Para el monóxido y el dióxido de carbono, se calcula de la siguiente manera:

$$R_{CO_x} = \frac{X_{CO_x}}{X_t * 4} * 100 \quad (\text{XVII})$$

Selectividad, Si (%)

$$Si = \frac{Ri}{Rt - R_{n-b}} * 100 \quad (XVIII)$$

Donde:

Rt = rendimiento total de la reacción.

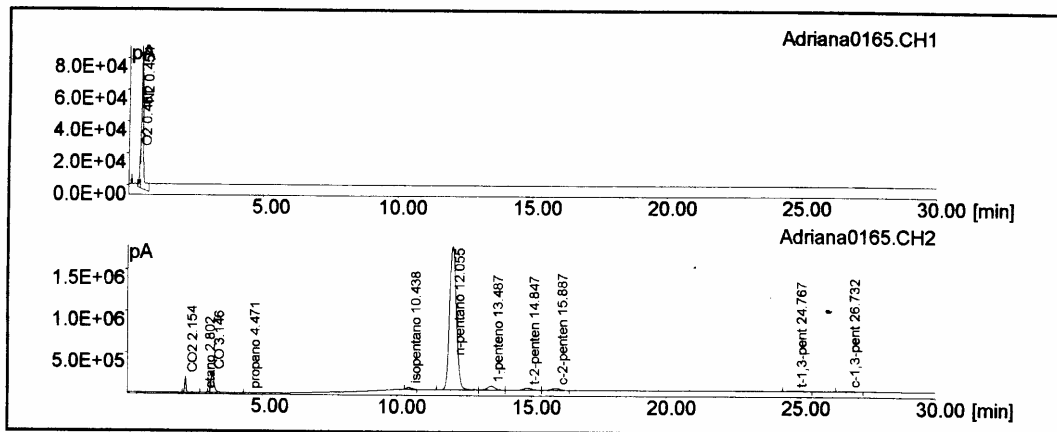
R_{n-b} = rendimiento del n-butano sin reaccionar

Conversión de n-pentano

$$X = \frac{(Rt - R_{n-b})}{Rt} * 100 \quad (XIX)$$

Para la realización de los cálculos anteriores se utilizaron como datos las áreas de los diferentes productos de reacción que arrojan los cromatogramas en las diferentes experiencias. Dichos cálculos fueron realizados de manera automática en una hoja de cálculo con el programa Microsoft Excel. A continuación se presenta una muestra del cromatograma y un modelo de la hoja de cálculo.

HP3398A GC Chemstation



Archivo : Adriana0165.CH1
 Operador : ADRIANA ACEVEDO
 Grupo : TESISTAS
 Nombre del sistema : System 1
 Información : PRUEBA:Alfa-50
 Relación molar aprox. 4/8/88
 Baño térmico 15 °C
 500°C en el reactor
 Muestra del cilindro
 Tiempo de contacto:10
 Fecha de inyección : 1-Nov-2001 16:35:06
 Fecha : 1-Nov-2001 17:29:30

Tiempo de adquisición : 30.00 [mins]
 Volumen de inyección = 1.0000
 Dilución(%) = 100.000
 Multiplicador = 1.000
 Tubo # = 1

Método de Control : ADRIANA3
 Método de análisis :
 Modo de Cálculo : % Área
 Número de integraciones : 0
 Fecha de última integración :

| # | Nombre | Tr [min] | Área [pA*s] | Concentración [%] |
|---|--------|----------|-------------|-------------------|
| 1 | O2 | 0,401 | 43314 | 10,8836 |
| 2 | N2 | 0,454 | 354657 | 89,1164 |

Archivo : Adriana0165.CH2
 Operador : ADRIANA ACEVEDO
 Grupo : TESISTAS
 Nombre del sistema : System 1
 Información : PRUEBA:Alfa-50
 Relación molar aprox. 4/8/88
 Baño térmico 15 °C
 500°C en el reactor

1-Nov-2001 17:29:28, ADRIANA ACEVEDO

Archivo : Adriana0165.CH2
 Operador : ADRIANA ACEVEDO
 Grupo : TESISISTAS
 Nombre del sistema : System 1
 Información : PRUEBA:Alfa-50
 Relación molar aprox. 4/8/88
 Baño térmico 15 °C
 500°C en el reactor
 Muestra del cilindro
 Tiempo de contacto:10
 Fecha de inyección : 1-Nov-2001 16:35:06
 Fecha : 1-Nov-2001 17:29:30

Tiempo de adquisición : 30.00 [mins]
 Volumen de inyección = 1.0000
 Dilución(%) = 100.000
 Multiplicador = 1.000
 Tubo # = 1

Método de Control : ADRIANA3
 Método de análisis :
 Modo de Cálculo : % Área
 Número de integraciones : 0
 Fecha de última integración :

| # | Nombre | Tr [min] | Área [pA*s] | Concentración [%] |
|----|------------------|-------------|----------------|----------------------|
| 1 | CO2 | 2,154 | 525265 | 1,5885 |
| 2 | etano | 2,802 | 13650 | 0,0413 |
| 3 | CO | 3,146 | 1716747 | 5,1918 |
| 4 | propano | 4,471 | 35328 | 0,1068 |
| 5 | isopentano | 10,438 | 288050 | 0,8711 |
| 6 | n-pentano | 12,055 | 28324917 | 85,6606 |
| 7 | 1-penteno | 13,487 | 898298 | 2,7166 |
| 8 | t-2-penteno | 14,847 | 504837 | 1,5267 |
| 9 | c-2-penteno | 15,887 | 460291 | 1,3920 |
| 10 | t-1,3-pentadieno | 24,767 | 208640 | 0,6310 |
| 11 | c-1,3-pentadieno | 26,732 | 90439 | 0,2735 |

1-Nov-2001 17:29:30, ADRIANA ACEVEDO

| | |
|------------------|----------|
| Fecha: | 05/02/02 |
| Método: | Adriana3 |
| Catalizador: | A2 |
| Nº de Prueba: | 334 |
| Relación Molar: | 04/08/88 |
| Tiempo de Contac | 10 |
| Temperatura: | 450 |

| Productos: | Área (pA*s) | Peso Molecular | Fracción Másica (%) | Fracción w Másica Modificada | Fracción Másica Real | Fracción molar | Fracción molar |
|------------------|-----------------|----------------|---------------------|------------------------------|----------------------|----------------|----------------|
| CO2 | 448998 | 44 | 0,392052478 | 1,078144314 | 1,05001294 | 0,023866393 | 1,591320591 |
| CO2(R) | 203360 | 28 | 2,6574048 | 4,650458399 | 4,529116774 | 0,16175417 | 10,7862677 |
| C0 | 1378412 | 70 | 1,893798929 | 1,893798929 | 1,844385168 | 0,02634836 | 1,756989996 |
| 1-penteno | 982325 | 70 | 1,383972622 | 1,383972622 | 1,347861454 | 0,019255164 | 1,283993784 |
| t-2-penteno | 717875 | 70 | 1,156574088 | 1,156574088 | 1,126396293 | 0,016091376 | 1,073022628 |
| c-2-penteno | 599922 | 68 | 0,217984725 | 0,217984725 | 0,21229698 | 0,003122014 | 0,208185564 |
| c-1,3 pentadieno | 113070 | 68 | 0,431475575 | 0,431475575 | 0,420217342 | 0,006179667 | 0,412079269 |
| t-1,3 pentadieno | 223809 | 68 | 0,304579046 | 0,304579046 | 0,296631847 | 0,004119887 | 0,274726775 |
| Isopentano(R) | 157987 | 72 | 91,49488842 | 91,49488842 | 89,10756711 | 1,237605099 | 82,52733056 |
| n-pentano | 47458954 | 72 | 0,014692329 | 0,014692329 | 0,01430897 | 0,000376552 | 0,025109641 |
| etano | 7621 | 38 | 0,052576983 | 0,052576983 | 0,051205123 | 0,000914377 | 0,060973496 |
| propano | 27272 | 56 | | | | | |
| TOTAL : | 51870607 | | 100 | 102,6791454 | 100 | 1,499630595 | 100 |
| Total a 120°C | 51723401 | | | | | | |
| error | 0,284602321 | | | | | | |

| Productos: | Rendimientos | Selectividades | Conversión de n-pentano |
|------------------|--------------------|----------------|-------------------------|
| CO2 | 0,397830148 | 5,026438927 | 9,02752018 |
| C0 | 2,696566924 | 34,07014032 | |
| 1-penteno | 1,756989996 | 22,19892827 | |
| t-2-penteno | 1,283993784 | 16,2227935 | |
| c-2-penteno | 1,073022628 | 13,55724983 | |
| c-1,3 pentadieno | 0,208185564 | 2,630348727 | |
| t-1,3 pentadieno | 0,412079269 | 5,206471375 | |
| isopentano | 0,274726775 | - | |
| n-pentano | 82,52733056 | - | |
| etano | 0,025109641 | 0,317251158 | |
| propano | 0,060973496 | 0,770377894 | |
| Total | 90,71680878 | 100 | |

10.3.- APÉNDICE C.

BALANCE DE CARBONO Y SELECTIVIDAD A CRAQUEADOS.

En la tabla N° 10.2 se presentan los porcentajes de error obtenidos en los balances de carbono y la selectividad a productos de craqueo (Etano y Propano) realizados en la deshidrogenación oxidativa del n-pentano.

Se han obtenidos porcentajes de error por debajo del 20%, debido a la dificultad de control de flujo.

Tabla N° 10.2.- Balance de carbono y selectividad a craqueados.

| Catalizador | T.C. (W/F) | Temp. (°C) | Porcentaje de error (%) | Selectividad a craqueados (%) |
|-------------|---------------|------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Ga1 | 10 | 450 | 19.42 | 0.98 |
| | | 475 | 16.28 | 1.22 |
| | | 500 | 19.81 | 1.68 |
| | | 525 | 16.55 | 2.68 |
| Ga2 | 10 | 450 | 12.77 | 0.33 |
| | | 475 | 15.84 | 0.63 |
| | | 500 | 17.71 | 1.03 |
| | | 525 | 15.07 | 2.91 |
| Ga3 | 10 | 450 | 12.74 | 0.78 |
| | | 475 | 13.51 | 0.96 |
| | | 500 | 14.84 | 1.25 |
| | | 525 | 7.88 | 8.75 |
| Ga4 | 10 | 450 | 10.95 | 1.41 |
| | | 475 | 12.62 | 4.19 |
| | | 500 | 9.24 | 4.15 |
| | | 525 | 15.46 | 4.28 |
| Sb1 | 10 | 450 | 9.61 | 00 |
| | | 475 | 11.59 | 0.42 |
| | | 500 | 13.57 | 0.95 |
| | | 525 | 13.80 | 1.58 |

Tabla N° 10.2.- Balance de carbono y selectividad a craqueados. Continuación...

| Catalizador | T.C. (W/F) | Temp. (°C) | Porcentaje de error (%) | Selectividad a craqueados (%) |
|-------------|---------------|------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Sb2 | 10 | 450 | 13.76 | 0 |
| | | 475 | 15.82 | 0.41 |
| | | 500 | 17.89 | 0.81 |
| | | 525 | 18.35 | 1.30 |
| Alfa30 | 10 | 450 | 7.11 | 0 |
| | | 475 | 4.13 | 0 |
| | | 500 | 6.41 | 0 |
| | | 525 | 12.58 | 0 |
| Alfa50 | 10 | 450 | 9.44 | 0.71 |
| | | 475 | 11.58 | 1.23 |
| | | 500 | 8.88 | 1.25 |
| | | 525 | 14.57 | 2.32 |
| Sepiolita | 10 | 450 | 11.3 | 0.92 |
| | | 475 | 12.15 | 1.44 |
| | | 500 | 14.47 | 1.60 |
| | | 525 | 17.49 | 1.82 |
| A4 | 10 | 450 | 7.84 | 1.03 |
| | | 475 | 9.75 | 0.82 |
| | | 500 | 8.51 | 1.30 |
| | | 525 | 10.82 | 1.54 |
| A2 | 10 | 450 | 0.28 | 1.08 |
| | | 475 | 4.70 | 1.14 |
| | | 500 | 0.22 | 1.86 |
| | | 525 | 5.96 | 2.25 |