

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MICROREACTOR PARA EVALUAR NUEVOS CATALIZADORES EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA (DHOX) DE N-PROPANO**

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Casique S, Victor J.,  
Rodríguez, Omar A.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre 2004

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MICROREACTOR PARA EVALUAR NUEVOS CATALIZADORES EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA (DHOX) DE N-PROPANO**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. José Papa

Presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Casique S, Victor J.,  
Rodríguez, Omar A.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre 2004

Caracas, Noviembre de 2004

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los bachilleres Victor J. Casique S. y Omar A. Rodríguez, titulado:

**“Desarrollo y validación de un microreactor para evaluar nuevos catalizadores en la deshidrogenación oxidativa (DHOX) de n-propano”**

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

---

Prof. Wadou Baré  
(Jurado)

---

Prof. Johnny Vásquez  
(Jurado)

---

Prof. José Papa  
(Tutor Académico)

## DEDICATORIA.-

Luego de tantos tropiezos, sin sabores y obstáculos ha llegado el día tan esperado tanto por mí como por todas aquellas personas que me han demostrado su amor, cariño, respeto y comprensión en todo momento. Es justo retribuir sus desinteresadas intenciones para conmigo en la superación como persona y como profesional.

A mi madre *Gladys de Casique*, por su confianza, su amor incondicional, su apego, sus palabras, su dedicación, su disposición, por traerme al mundo y vivirlo. A mi padre *Victorino Casique*, por su preocupación, sus consejos, sus sacrificios, sus esfuerzos para con todos sus hijos, por confiar en mí en todo momento. A ambos, disculpen por no estar de acuerdo en todas sus apreciaciones, por esperar quizás un poco más de lo que he dado, por las equivocaciones que les haya afectado. Les dedico no sólo estas líneas sino además, todo aquello que merecen por ser unos padres ejemplares, ser como son. **“Mi éxito, es el de Ustedes”**, mis logros también.

Gracias por darme el ser, “...orgulloso de ser un Casique, un Salazar”.

A mi abuela *Petra Ramírez*, porque ha estado siempre en esos momentos difíciles de mi existencia, con sus consejos, con sus comidas y siempre una palabra en la que demostró su preocupación desinteresada y emotiva. Gracias. “Patita de Bizcocho ya es Ingeniero”.

A mis hermanas: *Leomara, Evelyn y Gaudy*; quienes en determinado momento me han dado un buen consejo, me han escuchado, apoyado y querido mucho. “La Historia con Fin”.

A todas mis tías, especialmente a *Graciela y Arelis Salazar*. A mis tíos, primas y primos en especial a mi primo-hermano *Richard Neksa*, al cual le transmito mi más sincero deseo de superación y apoyo siempre. “Coñ... primo estudia”

A mi cuñado *Juan José Roa* con quien me la he llevado bien, gracias cuña por darme uno que otro consejo, por tu sinceridad y compañerismo. Tu dedicación a lograr tus metas también me han inspirado. “¿Que pasó cuña?, ¿Cómo está la vaina?”

A mi abuela *Leonarda Contreras*, porque con su carácter fuerte me dio a entender que no todo es dulce en la vida.

A mis abuelos *Nicolás Casique y Francisco Salazar*, en su memoria. Me siento orgulloso de ser su nieto y continuar su legado. Todavía suena la Mandolina, tu voz desafinada. Por lo observador, analítico, reflexivo, impulsivo y testarudo que soy. Por ese *LIBIDO-ADN*. Por todas esas palabras que los refieren: “El que anda sólo, sólo desanda”, y por los cuentos: “...el pata de mulo”.

A mis *amig@s*, porque cada un@ dio un aporte de lo que he visto, lo que he conocido y aprendido en el transcurso de la vida. A las que he amado, *mis ex*, al permitirme conocer mi propio carácter, mis debilidades y fortalezas. A *tí...*, “Lo que ha de ser, será”, “Lo que es del Cura...”, “...deja que todo fluya, no forces nada”, “...que llueva”, “Dámelo todo...”, “¿que como es que!”, “...vas a la playa o vas al Ávila...”, “augh...”, “Mmmm, beso...Chao”.

A *Omar Rodríguez*, quien me brindó confianza y apoyo, aunque algunos momentos el individualismo lo llenara de dudas. Una amistad desinteresada y sincera. “Bueno pana, hemos logrado ésta meta. ¿Quién dijo miedo?”, “...ahora vamos ha empezar a hacer bulla”.

A mí, por haber tenido la paciencia, la persistencia y el aguante para llegar a ser Ingeniero Químico de la República Bolivariana de Venezuela. Por la constancia de mantener mis sueños, metas y objetivos claros. “Sabes una cosa hijo, estás aquí por alguna razón”. YO.-“

VICTOR JOSÉ CASIQUE SALAZAR

## **DEDICATORIA.-**

En primer lugar, deseo rendir honores a la memoria de mi abuelo-papá *Ramón Rodríguez* quien me inculcó en compañía de mi adorada abuela *Rosa Herminia De Rodríguez* un conjunto de buenos valores y principios, que hoy en día práctico y nunca olvidaré. Mamá *Rosa* “Te Quiero más Allá de la 5ta. Dimensión” y cuando leas esta frase sabrás porque lo digo.

A mi Super Madre *Leticia Rodríguez*, mujer luchadora y abnegada, quien me dio la vida y me transformó en el hombre que soy, con sus virtudes y defectos. Madre, este es el momento histórico que ambos estuvimos esperando porque al fin y al cabo mi éxito te pertenece. Sin tu gran amor, tu buen consejo, tu paciencia, tu confianza, tu esfuerzo y tu apoyo, este bello sueño no hubiera sido posible. Te Amo Muchísimo y que Nuestro DIOS Todopoderoso te bendiga hoy, mañana y siempre. Realmente eres una mamá ejemplar y estoy muy orgulloso de ti.

A mi novia *Yamilet García*, mujer sencilla, inteligente y muy hermosa, que DIOS colocó en mi camino en una tarde lluviosa para entregarme su amor y ser mi futura compañera. Mi Amor, es un honor estar a tu lado y recibir tu apoyo, tu confianza y tus cuidados.

A mis queridos hermanos *Rosangela* y *Jaime*, de quienes espero muchísimas cosas buenas. No dejen nunca de creer en sus sueños y luchen con perseverancia para lograrlos.

A mis tías: *Omaira*, *Nelly*, *Roselia*, *Rosabel* y *Geanette*, quienes siempre me han apoyado de manera desinteresada, al igual que mi tío *Moncho*, de quien siempre me acuerdo y que estés donde estés, te agradezco por todo lo que escribiste de mi en tu última carta.

A mis primas: *Tania*, *Geomair*, *María*, *Shelimar* y *Ana Rosa*, que aunque no estén presentes, siempre las llevo en mi corazón.

A mis primos: *Néstor*, *Marcos*, *Neil*, *Joseph* y muy especialmente a la memoria del siempre recordado y nunca olvidado *Fidel Ernesto*, que en paz descanses.

A mis dos cuñadas y cuñado: *Yaqueline*, *Nelly* y *Jesús*, a quienes estimo muchísimo a pesar del poco tiempo conociéndolos. Siempre les estaré agradecido y cuenten conmigo.

Al profesor *Leandro Lezama*, quien con su calidad humana, amistad y sensibilidad me doy la fortaleza necesaria para afrontar los momentos decisivos con mucha determinación.

A mis amigos y amigas: *Victor Casique*, “*Gavilán*” *Jorge Giménez* “*Chiné*”, *Harrison Hernández* “*Sadiman*”, *Mercedes* “*Meche*”, *José Centeno*, *Ramón Quintero* “*Ok*”, *William Fuentes* “*Clavito*”, *Henry Hernández* “*Compadre*”, *Alex Olivo*, *Franklin Archer*, *Sugey*, *Maritza*, *Wilmer Chavarro* “*Caliche*”, *Whayt*, *José Miguel* “*Cantante*”, *Orlando* “*Estimado*”, *Carlos Conde*, *Gerson Siachoque*, *Otoniel Chacón*, *Rubén Bigott*, *Carlos Contreras*, *Hiledú Loaiza*, *Debbie Maldonado*, *Jenny Castillo*, *Edigardo* y *Edwin Bustamante*, *Félix Velásquez*, *Carlos Rodríguez*, *Luis Atay*, *Marianella Pastor*, *Wanda Colmenares*, *José G. Mendoza*, *Adenawer Mendoza*, *Ivet Caldera*, *Eleazar*, *Marcos*, *William Marín*, *Adolfo*, *José A. Rodríguez*, *Héctor Paredes*, *Yiruma Paredes*, *Héctor* y *Margyelen Rojas*, *Moisés Sandoval*, *Arelis Morales*, *Luis Álvarez*, *Frank Rivas*, *Jhaison Vásquez*, *Gonzálo* “*Régimen de Sentimiento*”, *Eudis Monasterio* “*Barbie Negra*”, *Evangelina Quintana*, *Jeniffel Lugo*, *Reinaldo González*, *Yacelli* “*Italiano Negro*”, *Dennis Felce* “*El Inmortal*” y si me faltó alguien por nombrar, discúlpenme. ¡Ah! y a mis dos loquitas Perras: *La Leona* y *La Chiqui*.

Finalmente a mí mismo por haber superado otra nueva etapa en mi vida, por haber sido fiel a mis principios, ser paciente y mantenerme constante contra viento y marea. “A pesar de la Tempesta y del largo recorrido, se llegó a Puerto Seguro”-

**OMAR ALBERTO RODRIGUEZ**

## AGRADECIMIENTOS.-

Al Profesor *Dr. José Papa*, por su infinita paciencia, por mantenerse al pie del cañón en el desarrollo del Trabajo Especial de Grado que finalmente estamos entregando. Por haber confiado en nosotros aunque en ciertos momentos otros pensaron que no llegaríamos a concluirla. Eso es ser fiel en lo que se cree, eso es admirable, lo consideramos un verdadero profesional, porque supo apoyar a sus pupilos independientemente de los problemas e inconvenientes que estos afrontaron y su visión que tienen de las cosas. “Los estaba buscando, primera vez que tengo que perseguir a los tesisistas para darles la nota”. Gracias, por todo.

Al Profesor *Dr. Samir Marzuka*, por su tiempo y la colaboración prestada al darle forma y prioridad a todo el contenido que presentaba el trabajo. Es un buen tutor y asesor.

A nuestro jurado de alto nivel, los profesores *Wadú Baré* y *Johnny Vásquez* quienes aportaron su grano de arena, para el buen término de este trabajo.

A la mano amiga del *Sr. Armando*, quien se encargó del ensamblaje del microreactor desde el taller anexo al Laboratorio de Ingeniería Química, su lugar de batalla, sitio de sus ilusiones y decepciones, un lugar de encuentro para sus compañeros y amigos.

Al *TSU. Héctor Torres*, estudiante de la Escuela de Ingeniería Química que con su aporte humilde y desprendido, apoyó al *Sr. Armando*.

Al *Ing. Marcos Colmenares*, Técnico del Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV, quien siempre estuvo dispuesto a aclarar las interrogantes que le manifestamos. Tu nobleza merece nuestro reconocimiento.

Al *Prof. Carlos Morales*, por recordarnos en todo momento que debíamos terminar.

Al *pana Jorge Giménez*, Técnico del Laboratorio de Fluidos de Perforación y Cementación de la Escuela de Ingeniería de Petróleo de la UCV, al poner a nuestra disposición, las instalaciones del laboratorio, la computadora, material bibliográfico, sus conocimientos, su paciencia, su preocupación, apoyo moral y amistad de manera desinteresada e incondicional. Por cierto gracias infinitamente por el empastillado de los catalizadores.

A la *Prof. Griselda Zorrilla*, quien se desempeñó en la asignatura Fluidos de Perforación en la Escuela de Ingeniería de Petróleo de la UCV, por adoptarnos como sus pupilos y autorizar el desarrollo de la Tesis I en su laboratorio. Por sus consejos, sus palabras: “...el país cuenta con ustedes, ...deben demostrar que son buenos, ...exíjanse más de lo que puedan dar”. Desde aquí un saludo fraterno en su nueva casa, República Dominicana.

A *Ing. MSc Darío Rivas*, quien desde el principio nos brindó una amistad sincera. Su constancia y preocupación permitió mantener al grupo unido en esos momentos que parecían insalvables, mantuvo la comunicación y la armonía muy inteligentemente. Gracias *pana* por tu tolerancia infinita. “...la virtud hace al sabio”.

A *nuestros Padres*, por su apoyo incondicional, desinteresado y leal, tanto material como espiritual. Su existencia, es la que permite que estemos aquí. Gracias Infinitas.

A nuestra Alma Mater, a la *Universidad Central de Venezuela*, por sus instalaciones y recursos, al equipo humano que hizo posible el término de nuestra preparación profesional.

A los *Profesores* que tuvimos la oportunidad de conocer y a los profesores que nos dictaron clase, de alguna u otra manera dieron un aporte a todo el conocimiento que poseemos y de manera muy especial a la *Dra. Maria Cristina Abello*, por facilitarnos su publicación científica referente a la deshidrogenación de n-propano.

Al cuerpo de *Vigilantes* adscritos al Decanato de Ingeniería, quienes siempre estuvieron dispuestos a permitirnos el acceso a la Escuela para realizar las pruebas.

Al personal del *Comedor Universitario*, su existencia permitió abastecer nuestro físico en esos momentos en los cuales el dinero se interponía. Que *la Ley Universal y Dios* siempre esté presente y bendiga las manos de los hombres y mujeres que preparan los alimentos.

Al personal del *Transporte Universitario*, especialmente a todos aquellos conductores de la ruta Caracas-Los Teques, quienes cada noche nos llevaron, sanos y salvo, hasta nuestras casas en el horario de las 9:30 pm.

Al *Personal Administrativo*, quienes con su diligencia y mística en el cumplimiento de sus labores se colocan en un lugar privilegiado por el buen desenvolvimiento de las actividades académicas. Y muy especialmente a la *Sra. Margarita* de Control de Estudios de la Facultad de Ingeniería, por su disposición y mística profesional en la solución de todo tipo de conflictos académicos: cupo, asignaturas, horarios, cambios de sección, profesores consejeros y demás tertulias, así como por todo el papeleo que amerita un Trabajo Especial de Grado.

Al *Personal de Mantenimiento*, quienes conservan la higiene, la limpieza y el perfecto estado de las instalaciones de nuestra Casa de Estudios.

A nuestros *Vencedores* de la *Misión José Félix Ribas*, que por el compromiso de darles ejemplo de superación y dedicación, nos motivaron aún más. A nuestros queridos hermanos y médicos Cubanos de la *Misión Barrio Adentro* de la Ciudad de Los Teques por la colaboración prestada en el sector salud. Su gesto no tiene precio.

A *Yamilet García*, estudiante de Educación del Pedagógico de Caracas, por brindarnos al término de este trabajo un conjunto de recursos y mucho más... , y a *Hilda López*, por prestar su apoyo incondicional cuando menos se esperaba.

A los Profesores *Miriam Rodríguez, Javier Acosta y Carolina Pfaff*, del Departamento de Química Aplicada, por facilitarnos la Sala de Conferencias, el video-beam y la pantalla opaca, para realizar la defensa de nuestro Trabajo Especial de Grado.

A todas aquellas personas que de alguna u otra manera le hicieron seguimiento a nuestro trabajo en todo momento y nos transmitieron la emoción de vernos alcanzar el *ÉXITO*.

A nuestro Libertador, *Simón Bolívar*, al Comandante, a su liderazgo, a la estrategia, a la táctica, hacemos Patria. “Talento sin probidad, es un Azote...” 18 de Octubre de 1828.

A las fuerzas que permiten nuestra existencia, a los *Shoten Zenjin*; al *Dai-Gojonzon* de las tres Leyes Secretas y médula del Capítulo Lluryo; a *Nichiren Daishonin*, buda del último día de la Ley; a los eternos guías de la *Soka Gakkai, Tsunesaburo Makiguchi, Josei Toda y Daisaku Ikeda*. Por conocer la Ley de *NAM MIOJO RENGUE KYO*, esencia inescrutable del Universo, limpiar mi Karma negativo y manifestar mi estado de Buda. *Victor Casique*.

Todo lo puedo en *Cristo*, que me fortalece y aunque contra mí se levanten ejércitos guerreros, yo estaré siempre confiando en el Señor. *Omar Rodríguez*.

Casique S., Victor J.  
Rodríguez, Omar A.

## DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MICROREACTOR PARA EVALUAR NUEVOS CATALIZADORES EN LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA (DHOX) DE N-PROPANO

Tutor Académico: Prof. José Papa. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de  
Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, 200 p.

**Palabras Claves:** Deshidrogenación Oxidativa, Alcanos Ligeros, Microreactor, Olefinas, Evaluación Catalítica, Catalizadores Base, Catalizador Soportado, Catalizadores Promovidos, Desempeño Catalítico.

**Resumen.** Se sabe que en la reacción de Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de alcanos ligeros, los catalizadores tipo redox basados en mezclas de óxidos metálicos de vanadio soportado sobre magnesio, identificados como VMgO han resultado ser los más activos y selectivos; aunque su desempeño puede mejorarse por medio de la adición de ciertos soportes y promotores durante el método de preparación de los mismos. En el presente trabajo se desarrolla y valida un sistema catalítico lo suficientemente flexible de operar para evaluar de una manera rápida y sencilla el desempeño de nuevos catalizadores VMgO promovidos y soportados. El sistema catalítico propuesto está integrado por una corriente de alimentación continua de n-propano (casi puro y en ausencia de O<sub>2</sub>) a un microreactor catalítico tubular de lecho fijo acoplado en línea a un cromatógrafo de gas por medio de una válvula de 10 vías, la cual envía un pulso de la corriente de salida (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y vapor de agua) para llevar a cabo el análisis de los productos de la reacción que transcurre a una temperatura de 540°C, una presión de 1 atm, un flujo volumétrico de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> aproximado de 2 a 3 cc/min y un tiempo de contacto aproximado de 25 a 30 gr. catalizador/(mol C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/h). Para ello, se emplean catalizadores base VMgO promovidos con diferente contenido de molibdeno y galio (Mg/V/promotor=4/1/x, donde "x" varía desde 0,1 hasta 1,0) así como también uno soportado sobre 30% en peso de SiO<sub>2</sub> para el proceso de Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-propano en propileno, el cual es un producto de mayor demanda y valor agregado utilizado como materia prima por la industria química y petroquímica especialmente para la producción de polipropileno. Se ha encontrado que el desempeño de los catalizadores base VMgO se modifica al variar la forma de incorporar la fase activa (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) al soporte (MgO), porque influye en la formación de especies de vanadio aisladas y con una coordinación determinada (tetraédrica-octaédrica), en el estado de oxidación de la fase activa y en su reducibilidad, en el carácter ácido-base del catalizador y en la formación de óxidos de carbono. De hecho, el catalizador base proveniente de España (A2) es más activo, mientras que el local (A1) es más selectivo hacia propileno, porque tiene mayor número de especies de vanadio aisladas y en coordinación tetraédricas, menor grado de reducción y mayor estado de oxidación, menor acidez y formación de óxidos.



La actividad catalítica, el rendimiento hacia propileno y la formación de óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>) decrecen potencialmente con respecto al tiempo de reacción mientras que la selectividad hacia propileno crece potencialmente. El desempeño del catalizador soportado varía porque la adición de sílice, induce cambios estructurales importantes en la superficie, modifica el estado de oxidación promedio de la fase activa y su reducibilidad, modifica el carácter ácido-base y la presencia de reacciones de oxidación profunda. De hecho, la adición de 30% en peso de sílice (SiO<sub>2</sub>), no impide de manera eficiente la reducibilidad de la fase activa porque aumenta el grado de reducción de la especie vanadio y disminuye su estado de oxidación promedio, mejora la resistencia física del catalizador, tiende a aumentar mucho más la actividad catalítica que la selectividad hacia propileno, aumenta la acidez relativa y favorece la formación de CO<sub>x</sub>. Al igual que los catalizadores base, las variables catalíticas se comportan de manera potencial con respecto al tiempo de reacción. El desempeño de los catalizadores promovidos varía porque la adición de molibdeno o galio, influye en la presencia de especies de vanadio aisladas y con una coordinación determinada (tetraédrica-octaédrica), modifica el estado de oxidación de la fase activa, su reducibilidad, su estabilidad y la disponibilidad de oxígeno reticular, modifica el carácter ácido-base del catalizador y la formación de óxidos de carbono. El catalizador VMgO promovido con molibdeno que presenta una relación atómica óptima de Mg/V/Mo=4/1/0,6 es el más activo y tiene el mayor rendimiento de la serie. Además, es más activo que el catalizador base A2 y menos selectivo que el A1. La adición de molibdeno favorece la presencia de especies de vanadio aisladas y en coordinación octaédrica, disminuye el grado de reducción de la fase activa y aumenta su estado de oxidación, aumenta la disponibilidad de oxígeno reticular, la acidez relativa y la formación de CO<sub>x</sub>. La actividad catalítica, el rendimiento hacia propileno y la formación de CO<sub>x</sub> decrecen exponencialmente con respecto al tiempo de reacción mientras que la selectividad hacia propileno crece polinómicamente. El catalizador VMgO promovido con galio que presenta una relación atómica óptima de Mg/V/Ga=4/1/1 es el más activo y tiene el mayor rendimiento no sólo de la serie sino de cualquiera de los evaluados. La adición de molibdeno favorece la presencia de especies de vanadio aisladas y en coordinación tetraédrica, disminuye el grado de reducción de la fase activa y aumenta su estado de oxidación, tiende a romper los enlaces C-H, aumenta mucho más disponibilidad de oxígeno reticular, disminuye la acidez relativa y la formación de CO<sub>x</sub>. La actividad catalítica, el rendimiento hacia propileno y la formación de CO<sub>x</sub> decrecen logarítmicamente con respecto al tiempo de reacción mientras que la selectividad hacia propileno crece polinómicamente. Prácticamente tanto la actividad catalítica como la selectividad hacia propileno aumentan con el contenido de galio hasta la relación atómica óptima de Mg/V/Ga=4/1/1. La máxima conversión de n-propano genera la mínima selectividad hacia propileno. Los catalizadores promovidos tienen mejor desempeño que el soportado. La desactivación de los catalizadores se debe principalmente a la formación de óxidos de carbono.

## ÍNDICE GENERAL.-

<b>CONTENIDO</b>	<b>Pág.</b>
INDICE DE FIGURAS.-.....	IV
INDICE DE TABLAS.-.....	VI
1. INTRODUCCIÓN.-.....	1
2. OBJETIVOS.-.....	5
2.1. Objetivo General.-.....	5
2.2. Objetivos Específicos.-.....	5
 <b>CAPÍTULO I</b>	
3. Catálisis.-.....	7
3.1. Catálisis Heterogénea.-.....	7
3.2. Etapas Involucradas en la Catálisis Heterogénea.-.....	8
3.3. Reacciones de Superficie.-.....	9
3.3.1. Características de la Fisorción (Adsorción Física).-.....	9
3.3.2. Características de la Quimisorción (Adsorción Química).-.....	10
3.4. Mecanismos de Reacción.-.....	11
3.4.1. Mecanismo de <i>Langmuir-Hinshelwood</i> .-.....	11
3.4.2. Mecanismo de <i>Rideal-Eley</i> .-.....	12
3.4.3. Mecanismo Superficial Redox.-.....	13
3.5. Reactores Empleados en las Reacciones Catalíticas.-.....	14
3.5.1. Reactores de Lecho Fijo.-.....	16
3.5.2. Reactores de Lecho Fluidizado.-.....	17
3.5.4. Reactores de Lecho Móvil.-.....	18
3.6. Catalizadores.-.....	19
3.6.1. Componentes Básicos.-.....	21
3.6.1.1. Fase Activa.-.....	22
3.6.1.2. Soporte.-.....	22
3.6.1.3. Promotor.-.....	23
3.6.2. Propiedades Catalíticas Principales.-.....	23
3.6.2.1. Actividad.-.....	23
3.6.2.2. Selectividad.-.....	23
3.6.2.3. Estabilidad.-.....	24
3.6.2.4. Otras Propiedades.-.....	24
3.7. Desactivación Catalítica.-.....	24
3.7.1. Envenenamiento.-.....	25
3.7.2. Coquificación.-.....	26
3.7.3. Sinterización.-.....	28
3.7.4. Modificación de la Fase.-.....	28
3.7.5. Otros Mecanismos.-.....	28

## CAPITULO II

4. Deshidrogenación Directa.-.....	30
5. Deshidrogenación Oxidativa (DHOX).-.....	32
6. Tipos de Catalizadores Empleados en la DHOX de Alcanos Ligeros.-.....	34
6.1. Catalizadores Redox o Basados en Óxidos de Metales Reducibles.-.....	35
6.2. Catalizadores No Redox o Basados en Óxidos de Metales No Reducibles.-.....	35
6.3. Catalizadores Basados en Metales Nobles.-.....	36
7. Reactores Empleados en la DHOX de Alcanos Ligeros.-.....	36
7.1. Reactor de Membrana Catalítica.-.....	36
7.2. Reactor de Lecho Fluidizado.-.....	38
7.3. Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ) o Redox.-.....	39

## CAPITULO III

8. Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de Alcanos Ligeros y Aromáticos.-.....	42
8.1. Catalizadores Basados en Vanadio.-.....	45
8.1.1. DHOX de n-Propano.-.....	45
8.1.2. DHOX de n-Butano.-.....	50
8.1.3. DHOX de Isobutano.-.....	59
8.1.4. DHOX de n-Pentano.-.....	61
8.1.5. DHOX de Etilbenceno.-.....	64

## CAPITULO IV

9. Descripción del Sistema Catalítico.-.....	66
9.1. Microreactor Catalítico.-.....	66
9.1.1. Horno.-.....	67
9.1.2. Tubo Catalítico.-.....	67
9.1.3. Casco.-.....	68
9.2. Válvula de 10 Vías (Válvula de Multivías).-.....	69
9.3. Cromatógrafo de Gas.-.....	70
9.4. Funcionamiento General del Sistema Catalítico.-.....	71
9.5. Materiales Empleados.-.....	73
9.5.1. Gases.-.....	73
9.5.2. Catalizadores.-.....	74
9.6. Metodología Experimental.-.....	75
9.6.1. Tratamiento del Catalizador Fresco.-.....	76
9.6.2. Montaje del Lecho Catalítico.-.....	77
9.6.3. Oxidación del Catalizador.-.....	77
9.6.3.1. Protocolo de Oxidación del Catalizador.-.....	80
9.6.4. Descripción del Proceso de DHOX de n-Propano.-.....	82
9.6.5. Desmontaje del Lecho Catalítico.-.....	87

## CAPITULO V

10. Discusión de Resultados.-.....	88
10.1. Catalizadores Base VMgO.-.....	88
10.2. Catalizador VMgO Soportado sobre Sílice.-.....	95
10.3. Catalizadores VMgO Promovidos.-.....	100
10.3.1. Catalizador VMgO Promovido con Molibdeno.-.....	100
10.3.2. Catalizador VMgO Promovido con Galio.-.....	109
11. CONCLUSIONES.-.....	122
11.1. Catalizadores Base VMgO.-.....	122
11.2. Catalizador VMgO Soportado sobre Sílice.-.....	123
11.3. Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno.-.....	123
11.4. Catalizadores VMgO Promovidos con Galio.-.....	125
12. RECOMENDACIONES.-.....	126
13. BIBLIOGRAFÍA.-.....	128
14. ANEXOS.-.....	138
HOJA N° 1.- Operación del Controlador para realizar el Proceso de Oxidación.-.....	142
HOJA N° 2.- Operación del Controlador para realizar la DHOX de n-Propano.-.....	143
HOJA N° 3.- Operación del Cromatógrafo de Gas.-.....	144
HOJA N° 4.- Fórmulas para Calcular el Desempeño de los Catalizadores.-.....	146

## ÍNDICE DE FIGURAS.-

<b>CONTENIDO</b>	<b>Pág.</b>
FIGURA N° 1.- Mecanismo de <i>Langmuir-Hinshelwood</i> .-.....	12
FIGURA N° 2.- Mecanismo de <i>Rideal-Eley</i> .-.....	12
FIGURA N° 3.- Mecanismo de <i>Mars-Van Krevelen</i> .-.....	14
FIGURA N° 4.- Reactores de Lecho Fijo o de Relleno.-.....	16
FIGURA N° 5.- Reactores de Lecho Fluidizado.-.....	17
FIGURA N° 6.- Reactor de Lecho Móvil.-.....	18
FIGURA N° 7.- Reacciones Catalizadas vs. No Catalizadas.-.....	20
FIGURA N° 8.- Perfiles de Energía de Reacciones Catalizadas y No Catalizadas.-.....	21
FIGURA N° 9.- Reactor de Membrana Catalítica.-.....	37
FIGURA N° 10.- Reactor de Lecho Fluidizado.-.....	39
FIGURA N° 11.- Reactor Tipo Redox.-.....	40
FIGURA N° 12.- Lecho Catalítico.-.....	68
FIGURA N° 13.- Microreactor Catalítico.-.....	68
FIGURA N° 14.- Válvula de 10 Vías (Válvula de Multivías).-.....	69
FIGURA N° 15.- Diagrama General del Sistema Catalítico.-.....	72
FIGURA N° 16.- Recorrido del Flujo de Aire y su Medición.-.....	79
FIGURA N° 17.- Recorrido del Flujo de Aire durante el Proceso de Oxidación.-.....	80
FIGURA N° 18.- Protocolo de Oxidación.-.....	81
FIGURA N° 19.- Recorrido del Flujo de n-Propano y su Medición.-.....	83
FIGURA N° 20.- Proceso de DHOX de Propano en Propileno Manteniendo la Válvula de 10 Vías (Válvula de Multivías) en la Posición “A”: Carga.-.....	85
FIGURA N° 21.- Proceso de DHOX de Propano en Propileno Manteniendo la Válvula de 10 Vías (Válvula de Multivías) en la Posición “B”: Descarga o Inyección.-.....	86
FIGURA N° 22.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio de la Serie de Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.-.....	90
FIGURA N° 23.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio de la Serie de Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.-.....	91
FIGURA N° 24.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio de la Serie de Catalizadores Base VMgO vs. Catalizador Soportado en función del Tiempo de Reacción.-..	96
FIGURA N° 25.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio de la Serie de Catalizadores Base VMgO vs. Catalizador Soportado en función del Tiempo de Reacción.-..	96
FIGURA N° 26.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio. Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno en función del Tiempo de Reacción.-.....	101
FIGURA N° 27.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio. Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno en función del Tiempo de Reacción.-.....	101
FIGURA N° 28.- Variación del Desempeño Promedio de los Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno en función de la Relación Atómica $Mg/V/Mo=4/1/x$ .-.....	103
FIGURA N° 29.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio del Catalizador VMgO+0,6Mo y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.-.....	106
FIGURA N° 30.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio del Catalizador VMgO+0,6Mo y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo.-.....	107
FIGURA N° 31.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio. Catalizadores VMgO Promovidos con Galio en función del Tiempo de Reacción.-.....	110
FIGURA N° 32.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio. Catalizadores VMgO Promovidos con Galio en función del Tiempo de Reacción.-.....	110

FIGURA N° 33.- Variación del Desempeño Promedio de los Catalizadores VMgO Promovidos con Galio en función de la Relación Atómica Mg/V/Ga=4/1/x.-.....	112
FIGURA N° 34.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio de Dos Catalizadores VMgO Promovidos con Galio y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.-.....	114
FIGURA N° 35.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio de Dos Catalizadores VMgO Promovidos con Galio y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.-.....	115
FIGURA N° 36.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio del Catalizado Soportado y los Catalizadores VMgO Promovidos en función del Tiempo d Reacción.-.....	117
FIGURA N° 37.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio del Catalizador Soportado y los Catalizadores VMgO Promovidos en función del Tiempo de Reacción.-.....	118
FIGURA N° 38.- Diagrama de Flujo del Sistema Catalítico.-.....	138
FIGURA N° 39.- Especificaciones del Microreactor Catalítico.-.....	139
FIGURA N° 40.- Especificaciones de la Válvula de 10 Vías (Posición A).-.....	140
FIGURA N° 41.- Especificaciones de la Válvula de 10 Vías (Posición B).-.....	141
FIGURA N° 42.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador Base “A”.-.....	149
FIGURA N° 43.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador Base “A1”.-.....	150
FIGURA N° 44.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador Base “A2”.-.....	151
FIGURA N° 45.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador VMgO Soportado sobre Sílice (VMgO/30% SiO <sub>2</sub> ).-.....	152
FIGURA N° 46.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador VMgO Promovido con Molibdeno (VMgO+0,1Mo).-.....	153
FIGURA N° 47.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador VMgO Promovido con Molibdeno (VMgO+0,6Mo).-.....	154
FIGURA N° 48.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador VMgO Promovido con Molibdeno (VMgO+1,0Mo).-.....	155
FIGURA N° 49.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador VMgO Promovido con Galio (VMgO+0,1Ga).-.....	156
FIGURA N° 50.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador VMgO Promovido con Galio (VMgO+0,3Ga).-.....	157
FIGURA N° 51.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador VMgO Promovido con Galio (VMgO+0,6Ga).-.....	158
FIGURA N° 52.- Curvas Experimentales de Desempeño en Función del Tiempo de reacción del Catalizador VMgO Promovido con Galio (VMgO+1,0Ga).-.....	159

## ÍNDICE DE TABLAS.-

<b>CONTENIDO</b>	<b>Pág.</b>
TABLA N° 1.- Procesos Industriales y Procesos en Desarrollo para la Transformación Oxidativa de Parafinas Ligeras.-.....	34
TABLA N° 2.- Gases Empleados.-.....	73
TABLA N° 3.- Catalizadores Empleados.-.....	75
TABLA N° 4.- Condiciones de Operación para el Controlador de Temperatura.-.....	80
TABLA N° 5.- Especificaciones de las Rampas de Calentamiento.-.....	81
TABLA N° 6.- Condiciones de Operación del Proceso de DHOX de n-Propano.-.....	82
TABLA N° 7.- Máximo Desempeño alcanzado en la Primera Inyección por la Serie de Catalizadores Base VMgO.-.....	91
TABLA N° 8.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio de los Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.-.....	93
TABLA N° 9.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección por el Catalizador Soportado y Dos Catalizadores Base VMgO.-.....	97
TABLA N° 10.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio del Catalizador Soportado y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.-.....	99
TABLA N° 11.-Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección para la Serie de Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno.-.....	102
TABLA N° 12.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio de la Serie de Catalizadores VMgO Promovidos con Mo en función del Tiempo de Reacción.-.....	105
TABLA N° 13.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección por el Catalizador VMgO+0.6Mo y Dos Catalizadores Base VMgO.-.....	107
TABLA N° 14.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio del Catalizador VMgO+0.6Mo y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.-.....	108
TABLA N° 15.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección para la Serie de Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno.-.....	111
TABLA N° 16.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio de la Serie de Catalizadores VMgO Promovidos con Galio en función del Tiempo de Reacción.-.....	113
TABLA N° 17.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección para Dos Catalizadores VMgO Promovidos con Galio y Dos Catalizadores Base.-.....	116
TABLA N° 18.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio de Dos Catalizadores VMgO Promovidos con Galio y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.-.....	116
TABLA N° 19.- Máximo Desempeño alcanzado en la Primera Inyección por el Catalizador Soportado y los Catalizadores VMgO Promovidos.-.....	119
TABLA N° 20.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio del Catalizador Soportado y los Catalizadores Promovidos en función del Tiempo de Reacción.-.....	120
TABLA N° 21.- Condiciones de Operación Establecidas en cada una de las Pruebas Catalíticas.-.....	148
TABLA N° 22.- Máximo Desempeño alcanzado en la Primera Inyección (12min) por cada uno de los Catalizadores Usados.-.....	160
TABLA N° 23.- Datos Experimentales del Catalizador Base “A”.-.....	161
TABLA N° 24.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Base “A”.-.....	162
TABLA N° 25.- Datos Experimentales del Catalizador Base “A1”.-.....	163
TABLA N° 26.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo e Reacción correspondiente al Catalizador Base “A1”.-.....	164
TABLA N° 27.- Datos Experimentales del Catalizador Base “A2”.-.....	165

TABLA N° 28.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Base “A2”.-.....	166
TABLA N° 29.- Datos Experimentales del Catalizador Soportado sobre Sílice.-.....	167
TABLA N° 30.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Soportado sobre Sílice VMgO/30%SiO <sub>2</sub> -.....	168
TABLA N° 31.- Datos Experimentales del Catalizador Promovido con Molibdeno VMgO+0,1Mo.-.....	169
TABLA N° 32.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Promovido con Molibdeno VMgO+0,1Mo.-.....	170
TABLA N° 33.- Datos Experimentales del Catalizador Promovido con Molibdeno VMgO+0,6Mo.-.....	171
TABLA N° 34.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Promovido con Molibdeno VMgO+0,6Mo.-.....	172
TABLA N° 35.- Datos Experimentales del Catalizador Promovido con Molibdeno VMgO+1,0Mo.-.....	173
TABLA N° 36.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Promovido Molibdeno VMgO+1,0Mo.-.....	174
TABLA N° 37.- Datos Experimentales del Catalizador Promovido con Galio VMgO+0,1Ga.-.....	175
TABLA N° 38.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Promovido con Galio VMgO+0,1Ga.-.....	176
TABLA N° 39.- Datos Experimentales del Catalizador Promovido con Galio VMgO+0,3Ga.-.....	177
TABLA N° 40.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Promovido con Galio VMgO+0,3Ga.-.....	178
TABLA N° 41.- Datos Experimentales del Catalizador Promovido con Galio VMgO+0,6Ga.-.....	179
TABLA N° 42.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Promovido con Galio VMgO+0,6Ga -.....	180
TABLA N° 43.- Datos Experimentales del Catalizador Promovido con Galio VMgO+1,0Ga.-.....	181
TABLA N° 44.- Datos de las Curvas de Desempeño Promedio en Función del Tiempo de Reacción correspondiente al Catalizador Promovido con Galio VMgO+1,0Ga -.....	182
TABLA N° 45.-Comportamiento de las Curvas Promedio de Cada uno de los Catalizadores Usados en Función del Tiempo de Reacción.-.....	183



## 1. INTRODUCCIÓN.-

A partir de las reacciones catalíticas de deshidrogenación (aeróbica o anaeróbica) tanto de las parafinas (n-propano, n-butano, n-pentano) como de los compuestos aromáticos (etilbenceno) se obtienen las correspondientes olefinas y diolefinas, que son compuestos de mayor demanda y valor agregado, generalmente usados como materia prima en la industria química y petroquímica para la elaboración de solventes, plásticos, fibras, resinas, caucho, etc.

De toda la gama de catalizadores empleados en las reacciones de Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de alcanos ligeros, particularmente los catalizadores tipo redox basados en mezclas de óxidos metálicos de vanadio soportado sobre magnesio e identificados como VMgO con relaciones atómicas de Mg/V=4 y V/Mg=12 han demostrado un buen desempeño catalítico en términos de actividad catalítica, estabilidad y selectividad hacia las olefinas aunque muestran una baja resistencia física. También, se sabe que la adición de ciertos soportes, promotores y precursores durante el método de preparación de éstos sólidos puede aumentar su desempeño.

Por lo tanto, la esencia del presente trabajo está centrada en el desarrollo, puesta en marcha y validación de un microreactor catalítico, usado como sistema de reacción exploratorio, que sea lo suficientemente flexible de operar para evaluar de una manera rápida y semicuantitativa el desempeño de nuevos catalizadores VMgO promovidos con diferentes relaciones atómicas tanto de molibdeno como de galio ( $Mg/V/promotor=4/1/x$ , donde "x" varía desde 0,1 hasta 1,0) así como también uno soportado sobre 30% en peso de SiO<sub>2</sub> para el proceso de Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-propano en propileno, para seleccionar los que presenten las mejores propiedades catalíticas, específicamente en cuanto a: actividad catalítica (conversión de n-propano) y selectividad hacia propileno (rendimiento hacia propileno), antes de proceder a evaluaciones mucho más rigurosas, contribuyendo así a reducir considerablemente el tiempo de desarrollo de una posible investigación en esta área.

Con la adición de molibdeno y galio como promotores se pretende maximizar las propiedades catalíticas ya mencionadas, mientras que con la adición de sílice también se pretende aumentar la resistencia física del catalizador VMgO para evitar problemas de atrición y sinterización del mismo al momento de ser sometido a ciclos redox continuos dentro de un reactor de lecho fluidizado, reconocido por numerosos investigadores como el equipo ideal para el proceso de DHOX de alcanos ligeros.

A pesar de que este trabajo de investigación sólo se restringe a la evaluación de nuevos catalizadores VMgO soportados sobre sílice y promovidos con molibdeno y galio para la reacción de DHOX de n-propano en propileno, el microreactor es lo suficientemente flexible para someter a evaluación diferentes tipos de catalizadores soportados, promovidos e incluso la posible combinación de ambos así como también el empleo de diferentes hidrocarburos como reactante de la alimentación.

En estudios previos, generalmente la corriente de alimentación al microreactor ha consistido en una mezcla de hidrocarburo/oxígeno altamente diluida con un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) dentro del rango de no-inflamabilidad de dicha mezcla para evitar posibles explosiones. Sin embargo, se sabe que la presencia del oxígeno molecular en la fase gas genera la contribución de reacciones homogéneas indeseables durante el proceso de DHOX del alcano, las cuales tienden a disminuir el desempeño catalítico.

En este caso en particular, el n-propano es alimentado directamente y de manera continua al microreactor catalítico en ausencia de oxígeno molecular en la fase gaseosa y seguidamente la corriente de salida es enviada por medio de una válvula de 10 vías en forma de pulso a un cromatógrafo de gas para el análisis posterior de los productos de la reacción.

El sistema propuesto permite en cierta forma jugar con el estado de oxidación del catalizador y así lograr diferenciar los estados de oxidación y reducción en el lecho catalítico, tal y como ocurre en el reactor de lecho fluidizado provisto de dos zonas o reactor redox (oxidación-reducción) empleado a escala industrial para la DHOX de alcanos ligeros.

Se sabe, que un lecho catalítico en condiciones casi anaeróbicas genera altos valores de selectividad hacia las olefinas debido a que la parafina se ve obligada a consumir el oxígeno presente en el catalizador, es decir, el oxígeno reticular, ( $O^2$ ), el cual una vez agotado, se regenera “*in situ*” por medio de una corriente continua de aire que le devuelve su actividad original, tal y como ocurre en el mecanismo redox clásico de *Mars-Van Krevelen*.

Para Venezuela, la DHOX de las parafinas representa una alternativa industrial de gran importancia económica ya que es un país que posee grandes reservas de hidrocarburos. Para el año 2000 el recurso gas alcanzó la expresión de 226 billones de pies cúbicos (BPC). De ellas 146 BPC corresponden a reservas probadas, de las cuales 132 BPC (91%) están asociadas a la actividad petrolera y 14 BPC a no asociadas (9%). Por otro lado a escala mundial, Venezuela para el año 2001 ocupa el octavo (8<sup>vo</sup>) lugar en reservas probadas mientras que en consumo ocupa el décimo octavo (18<sup>vo</sup>) lugar. <sup>(1)</sup>

Para el año 2000, en Venezuela se tiene una producción de 1713 millones de pies cúbicos por día (MMPCD) de gas natural licuado distribuido en cinco renglones: el sector petroquímico con el 19,8%, el sector eléctrico con el 28,2%, el sector siderúrgico y del aluminio con el 25,5%, el sector cemento con el 6,2% y el sector doméstico con el 20,4%. <sup>(1)</sup>

---

<sup>(1)</sup> “BP Statistical Review of World Energy”. (2003).

El gas natural extraído (tanto el asociado a la actividad petrolera como el libre) es una mezcla de hidrocarburos parafínicos compuesta básicamente por metano (CH<sub>4</sub>: 81,92%) y pequeñas proporciones de otros hidrocarburos (C<sub>2</sub>: 0,15%, C<sub>3</sub>: 0,69%, i-C<sub>4</sub>: 0,09%, n-C<sub>4</sub>: 0,13%, i-C<sub>5</sub>: 0,06%, n-C<sub>5</sub>: 0,05%, C<sub>6</sub>: 0,05%, C<sub>7</sub>: 0,07%) que pueden ser aprovechados como fuente de materias primas para la obtención de las olefinas. También contiene impurezas tales como: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, vapor de agua y gases inertes. <sup>(2)</sup>

Todo este inmenso potencial de hidrocarburos ligeros (n-propano, n-butano, n-pentano, etilbenceno, isopropilbenceno, etc) contenido en el gas natural puede ser aprovechado por la industria química y petroquímica Venezolana para desarrollar e implementar a corto plazo un proceso de DHOX de dichas parafinas como tecnología alternativa que emplee catalizadores VMgO que permitan la producción tanto de olefinas como de olefinas sustituidas, lo cual se traduciría en una fuente de ingresos para el país y en una disminución en las importaciones de dichos productos.

Por otro lado, el petróleo venezolano contiene metales valiosos (tales como níquel y vanadio) que son eliminados en un proceso de pretratamiento (desmetalización) y que pueden ser usados posteriormente para la síntesis de los catalizadores en cuestión.

La creciente utilidad del gas natural como una fuente alternativa de combustible mucho más limpia tanto para el consumo industrial como doméstico así como también para la generación termoeléctrica, las petroquímicas y otros procesos, inclina a Venezuela hacia la efectiva industrialización de este recurso energético por medio su empresa estatal PDVSA GAS, tal y como está consagrado en la *Ley Orgánica de Hidrocarburos Gaseosos de la República Bolivariana de Venezuela*. Actualmente PDVSA desarrolla el proyecto “*Gran Mariscal Antonio José de Sucre*” en la zona nororiental del país (Güiría), para construir una planta de producción de gas natural licuado (GNL) que contempla la explotación de yacimientos de gas libre costa afuera por medio de la Plataforma Deltana.

---

<sup>(2)</sup> “Venezuela Gas Natural. CORPOVEN”. (1993) Pág. 25-26, 29. Publicación de la Industria Petrolera. N°6

## **2. OBJETIVOS.-**

### **2.1. General.-**

Desarrollar y validar un microreactor catalítico que permita evaluar en forma rápida el desempeño catalítico de diferentes catalizadores base VMgO, de un catalizador VMgO soportado sobre 30% en peso de SiO<sub>2</sub> y de un conjunto de catalizadores VMgO promovidos con diferentes relaciones atómicas de molibdeno y galio (Mg/V/promotor=4/1/x, donde “x” varía desde 0,1 hasta 1,0), usados en la reacción de Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-propano en propileno, bajo determinadas condiciones de reacción.

### **2.2. Específicos.-**

- ✓ Armar y poner en funcionamiento un microreactor catalítico que permita llevar a cabo la evaluación de los diferentes catalizadores: base, soportado y promovidos.
- ✓ Desarrollar una metodología experimental que permita operar el microreactor catalítico durante la evaluación de los diferentes catalizadores: base, soportado y promovidos.
- ✓ Analizar el efecto del método de preparación en el desempeño de los diferentes catalizadores base VMgO, para seleccionar aquel o aquellos que presenten el mejor desempeño catalítico y establecer un patrón de referencia comparativa.
- ✓ Analizar el efecto del contenido de molibdeno, usado como promotor, en el desempeño del catalizador base VMgO, para seleccionar aquel o aquellos que presenten el mejor desempeño catalítico de la serie de catalizadores VMgO promovidos con molibdeno.

- ✓ Analizar el efecto del contenido de galio, usado como promotor, en el desempeño del catalizador base VMgO, para seleccionar aquel o aquellos que presenten el mejor desempeño catalítico de la serie de catalizadores VMgO promovidos con galio.
  
- ✓ Determinar si efectivamente la adición de 30% en peso de SiO<sub>2</sub>, usado como soporte, mejora el desempeño del catalizador base VMgO.
  
- ✓ Comparar el desempeño de los catalizadores VMgO promovidos con molibdeno y galio con el único catalizador VMgO soportado sobre 30%SiO<sub>2</sub> y seleccionar el mejor de todos.

## **CAPITULO I**

En este capítulo se hace una breve descripción acerca de los aspectos conceptuales de la catálisis, de los fenómenos y tipos de mecanismos involucrados en las reacciones catalíticas heterogéneas, de los diferentes reactores empleados tanto a escala de laboratorio (microreactor) como industrial y finalmente se abarcan ciertas generalidades sobre los catalizadores.

### **3. CATÁLISIS.-**

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico en el cual la velocidad de una determinada reacción química puede ser modificada por medio de la presencia de una sustancia adicional llamada catalizador. El fenómeno catalítico puede clasificarse en dos grupos fundamentales: a). Catálisis Homogénea y b). Catálisis Heterogénea.

En la catálisis homogénea el catalizador y los reactantes se encuentran en la misma fase mientras que en la catálisis heterogénea el catalizador se presenta en una fase distinta (generalmente sólida) a la de los reactantes. Para efectos de este trabajo sólo se tomarán en cuenta las reacciones catalíticas heterogéneas.

#### **3.1. Catálisis Heterogénea.-**

Es un fenómeno químico que básicamente se produce entre una fase sólida (catalizador) y una fase fluida (líquido o gas). El sólido representa la superficie de contacto donde se lleva a cabo la reacción mientras que el fluido, en este caso en particular un gas como el propano, suministra las moléculas que van a reaccionar o que ya reaccionaron. Generalmente los sólidos catalíticos poseen fuertes enlaces de tipo iónico o metálico, por lo tanto para obtener una buena estabilidad bajo ciertas condiciones de reacción, es necesario que el metal permanezca en estado metálico y no forme compuestos inactivos con la molécula reaccionante.

### 3.2. Etapas Involucradas en la Catálisis Heterogénea.-

Según *Perry (1996)*, generalmente las reacciones catalíticas heterogéneas involucran cinco etapas consecutivas que son:

- a). Difusión de los reactivos desde el fluido (gas ó líquido) hacia la superficie y a través de los poros del catalizador.
- b). Adsorción química de los reactivos (quimisorción) en la superficie externa del catalizador y en el interior de los poros del mismo, es decir, específicamente sobre los centros activos.
- c). Reacción de los reactivos adsorbidos tanto en la superficie exterior como interior del catalizador para formar los productos.
- d). Desorción de los productos hacia la fase fluida (gas ó líquido) cercana a las superficies exterior e interior.
- e). Difusión de los productos desde los poros (centros activos) y desde la superficie externa hacia el seno de la fase fluida (gas ó líquido).

Usualmente las etapas identificadas como a) y e) son rápidas y en consecuencia cualquiera de las etapas restantes b), c) ó d) puede ser la etapa controlante de cualquier reacción química heterogénea. De hecho, *Langmuir* supone que generalmente la reacción de los reactivos adsorbidos sobre la superficie del catalizador es la etapa que controla la velocidad global del proceso por ser la más lenta y por lo tanto la influencia del fenómeno de adsorción es determinante en el mecanismo catalítico heterogéneo.



### **3.3. Reacciones de Superficie.-**

Las reacciones heterogéneas involucran la interacción entre una superficie catalítica y un gas que pasa a través de ella.

Esta interacción se inicia cuando una molécula gaseosa se acerca lo suficientemente a la superficie del catalizador porque muestra cierta afinidad hacia los átomos con valencia libre del sólido, trayendo como consecuencia un nuevo rearrreglo electrónico y la fijación o adsorción de la molécula sobre la superficie.

Para que exista una reacción catalítica es necesario que la molécula gaseosa sea quimisorbida sobre la superficie del catalizador. En caso de que existan dos moléculas reaccionantes, por lo menos una de ellas debe ser quimisorbida. De acuerdo a la magnitud de la fuerza con que la molécula gaseosa se adhiere a la superficie del sólido el fenómeno de adsorción se puede clasificar como una adsorción física o química.

#### **3.3.1. Características de la Fisorción (Adsorción Física).-**

- a). La fuerza de interacción entre el adsorbato (gas) y el adsorbente (sólido) es de tipo *Van Der Walls*, es decir, es débil y por lo tanto el proceso es similar a la condensación.
- b). Se forman varias capas de adsorbato (unas sobre otras) donde la fuerza de enlace existente entre el adsorbato y el adsorbente es similar a la existente entre varias capas sucesivas.
- c). La entalpía de adsorción ( $\Delta H$ ) varía entre  $-8$  y  $-20$  KJ/mol. Siempre es negativa.
- d). El proceso es reversible fácilmente.

- e). No existe rearrreglo, es decir, no hay modificación de la molécula adsorbida sino sólo la presencia de fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares opuestas.
- f). No hay cambio en la conductividad del sólido.
- g). No se requiere de una energía de activación para iniciar el proceso de adsorción, es decir, es espontáneo.
- h). La adsorción sólo es apreciable a temperaturas inferiores a la de ebullición de la sustancia que se adsorbe.
- i). La cantidad de sustancia adsorbida es directamente proporcional a la presión parcial del gas que se adsorbe y a su vez dicha cantidad de sustancia adsorbida depende más de la naturaleza de la sustancia que se adsorbe que la del adsorbente.

### **3.3.2. Características de la Quimisorción (Adsorción Química).-**

- a). La fuerza de interacción electrónica entre el adsorbato (gas) y el adsorbente (sólido) es realmente fuerte formándose un verdadero enlace químico de manera similar a una reacción química pero más lenta que en el caso de la fisisorción.
- b). Sólo se forma una capa de adsorbato sobre la superficie del catalizador.
- c). La entalpía de adsorción ( $\Delta H$ ) puede variar entre  $-40$  y  $-800$  KJ/mol e incluso en ciertos casos puede ser positiva. Por ejemplo, para quimisorber  $O_2$  sobre Mo, el  $\Delta H$  es  $-720$  KJ/mol y para quimisorber  $H_2$  sobre vidrio poroso, el  $\Delta H$  es  $30$  KJ/mol.
- d). Existe especificidad, es decir, sólo algunos sitios activos del catalizador tienen la capacidad de adsorber a ciertas moléculas.
- e). Se requiere suministrar una cierta cantidad de energía, es decir, una energía de activación para iniciar el proceso de adsorción y por ello el proceso no es espontáneo.
- f). La adsorción puede producirse a la de ebullición de la sustancia que se adsorbe e incluso a temperaturas elevadas.

g). La temperatura depende de la energía de activación.

h). La cantidad de sustancia adsorbida es limitada aún con el aumento de la presión parcial del gas que se adsorbe y a su vez dicha cantidad de sustancia adsorbida sobre la superficie depende tanto de la sustancia que se adsorbe como del adsorbente.

Cabe destacar que para que una molécula de hidrocarburo pase de la adsorción física a la química sólo requiere de una cierta cantidad de energía, la cual es mucho menor que la energía de disociación de enlace C-C.

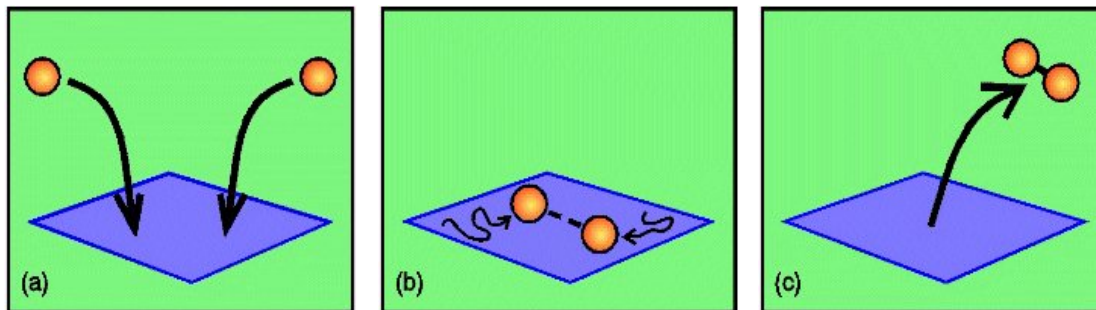
### **3.4. Mecanismos de Reacción.-**

Existen diferentes mecanismos de reacción basados en modelos matemáticos que permiten relacionar la velocidad de formación de una olefina a partir de una parafina que según *Barsan y Thyron (2003)* pueden agruparse en tres tipos de modelos principales:

#### **3.4.1. Mecanismo tipo *Langmuir-Hinshelwood*.-**

Este supone que la etapa determinante de la velocidad de reacción de oxidación de la parafina en la olefina, es una reacción que ocurre entre dos reactantes adsorbidos. Cuando la DHOX es aeróbica, la adsorción de la parafina y el oxígeno molecular puede ocurrir sobre el mismo sitio activo, presentándose una *adsorción competitiva*, o sobre sitios diferentes, presentándose una *adsorción no competitiva*. En ambos casos puede ocurrir una *adsorción de oxígeno disociativa o no disociativa*, es decir, una vez que el oxígeno es adsorbido químicamente sobre el catalizador pueden generarse especies de oxígeno activas que pueden disociarse o no.

A continuación en la figura N° 1 se muestra el mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*.



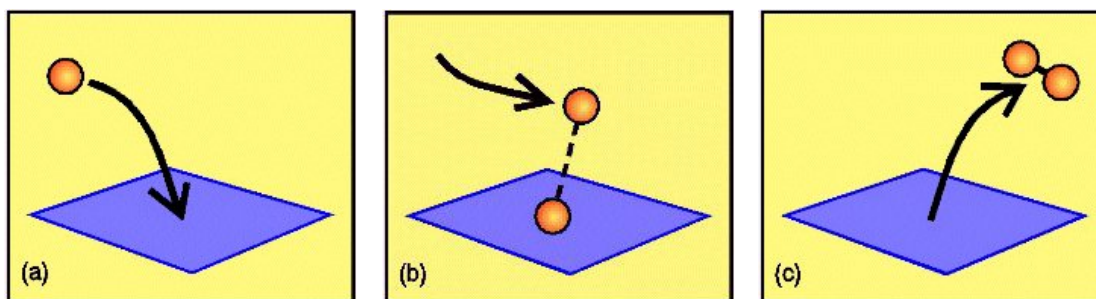
- Dos átomos son adsorbidos en la superficie (parafina-oxígeno, parafina-parafina).
- Se difunden a través de la superficie y reaccionan.
- La molécula formada (olefina) se desorbe.

**Figura N° 1.- Mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*.**

### 3.4.2. Mecanismo tipo *Rideal-Eley*.-

Este considera que la etapa determinante de la velocidad de reacción de oxidación de la parafina en la olefina, es una reacción que ocurre en la fase gaseosa entre la parafina y el oxígeno adsorbido. También puede ocurrir una *adsorción de oxígeno disociativa o no disociativa* e incluso ambas simultáneamente.

A continuación en la figura N° 2 se muestra el mecanismo de *Rideal-Eley*.



- Un átomo (oxígeno o parafina) se adsorbe en la superficie.
- Otro átomo (parafina u oxígeno) pasa cerca y reacciona con el que está en la superficie.
- La molécula formada (olefina) se desorbe.

**Figura N° 2.- Mecanismo de *Rideal-Eley*.**

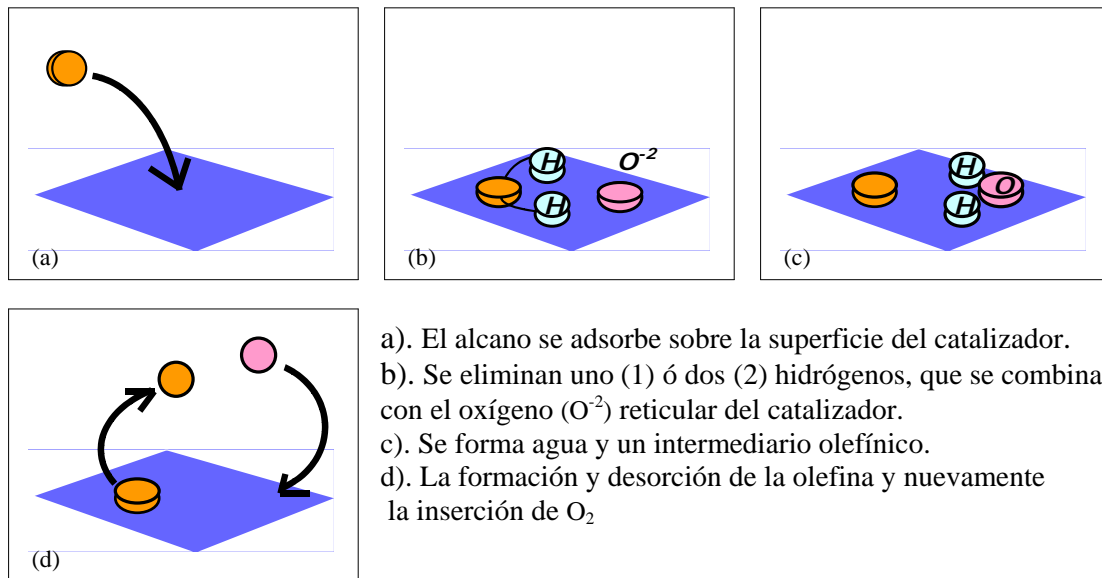
### 3.4.3. Mecanismo Superficial Redox.-

A diferencia de los dos modelos anteriores, en los cuales una etapa controla la velocidad de reacción, este modelo considera que existen dos o tres etapas controlantes. En el modelo clásico de *Mars-Van Krevelen*, se supone que la velocidad de reducción del catalizador por medio de la parafina es igual a la velocidad de oxidación del mismo por medio de una corriente de aire.

En el mecanismo superficial redox, pueden presentarse las siguientes situaciones:

- a). La parafina puede interactuar con dos especies diferentes de oxígeno activo y en este caso se mantiene una relación de igualdad entre la velocidad de reducción y oxidación del catalizador.
- b). La velocidad de reducción del catalizador, la velocidad de quimisorción de oxígeno y la velocidad de disociación del oxígeno adsorbido son iguales.
- c). El producto de la reacción (olefina) una vez adsorbido se desorbe muy lentamente y ocupa una parte importante de la superficie del catalizador y en este caso, la velocidad de reducción del catalizador, la velocidad de oxidación y la velocidad de desorción de la olefina son iguales.

A continuación en la figura N° 3 se muestra el mecanismo de *Mars-Van Krevelen*:



**Figura N° 3.- Mecanismo de *Mars-Van Krevelen*.**

### 3.5. Reactores Empleados en las Reacciones Catalíticas.-

En la mayoría de las industrias de procesos químicos, el reactor es el equipo fundamental y su buen funcionamiento permite la operación productiva de las demás unidades restantes.

Las operaciones con reactores químicos involucran diversos factores que combinados entre sí, permiten optimizar un determinado proceso productivo, entre ellas:

- Seleccionar el reactor más adecuado para una determinada reacción.
- Estimar el tamaño requerido del reactor.
- Determinar las mejores condiciones de operación.
- Estimar la capacidad de operación y la cinética de la reacción química involucrada.

- e). Estimar los costos del equipo, de la materia prima, de operación, de seguridad y otros.
- f). Evaluar la disponibilidad y manejo de la materia prima.
- g). Estimar el impacto en el medio ambiente.

El contacto sólido-gas, es decir, la reacción entre el reactante gaseoso (hidrocarburo) y el catalizador puede ocurrir de diferentes maneras, y cada una de ellas involucra ciertas ventajas y desventajas. Debido a la gran variedad de reactores existentes usados en las reacciones catalíticas es difícil dar una clasificación general. Sin embargo, una posible clasificación de los reactores empleados tanto a escala industrial como de laboratorio puede ser la siguiente:

- a). Reactor de Lecho Fijo.
- b). Reactor de Lecho Fluidizado.
- c). Reactor de Lecho Móvil.

### 3.5.1. Reactores de Lecho Fijo.-

Son reactores continuos generalmente tubulares, provistos de catalizador en estado sólido, el cual se encuentra empacado dentro del mismo de un modo ordenado o al azar. La circulación del gas a través del lecho catalítico se aproxima al comportamiento del flujo en pistón y por lo tanto existe un contacto sólido-gas mucho más efectivo en el reactor. Son fáciles de diseñar, operar y muy económicos. A continuación, en la figura N° 4 se muestran distintos arreglos o configuraciones del Reactor de Lecho Fijo o de Relleno.

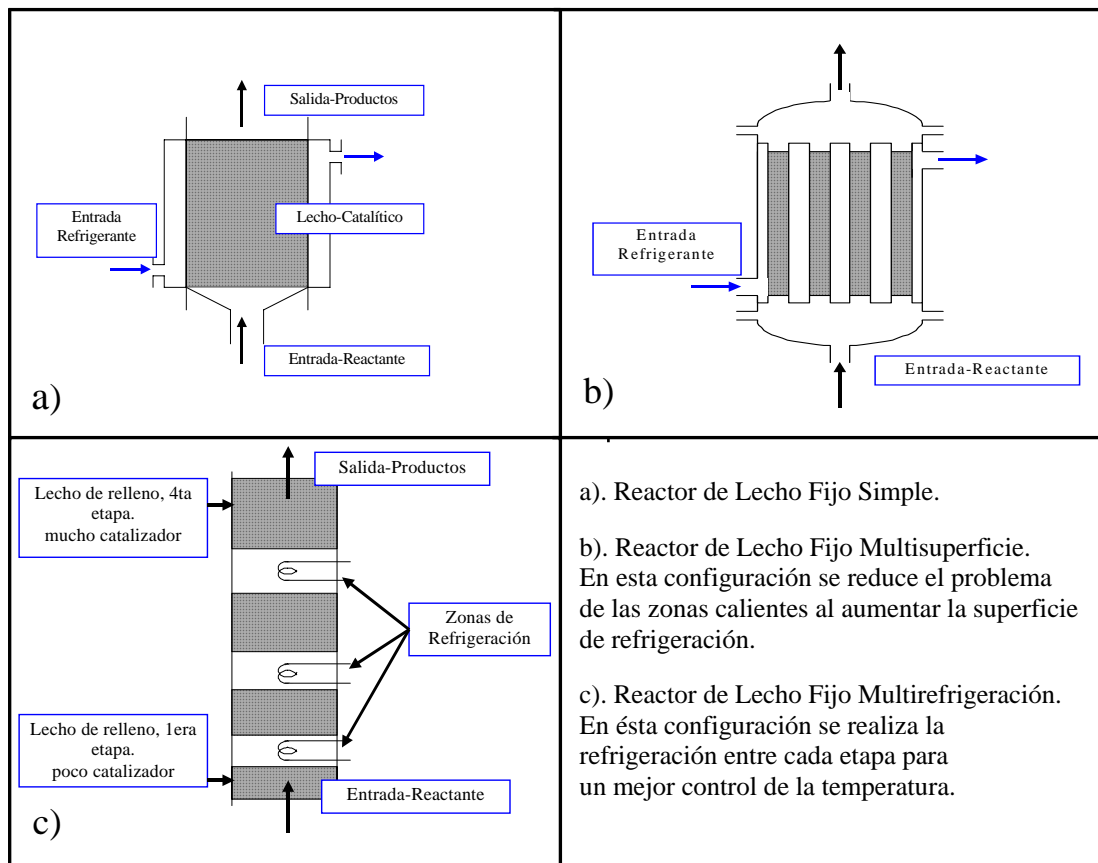
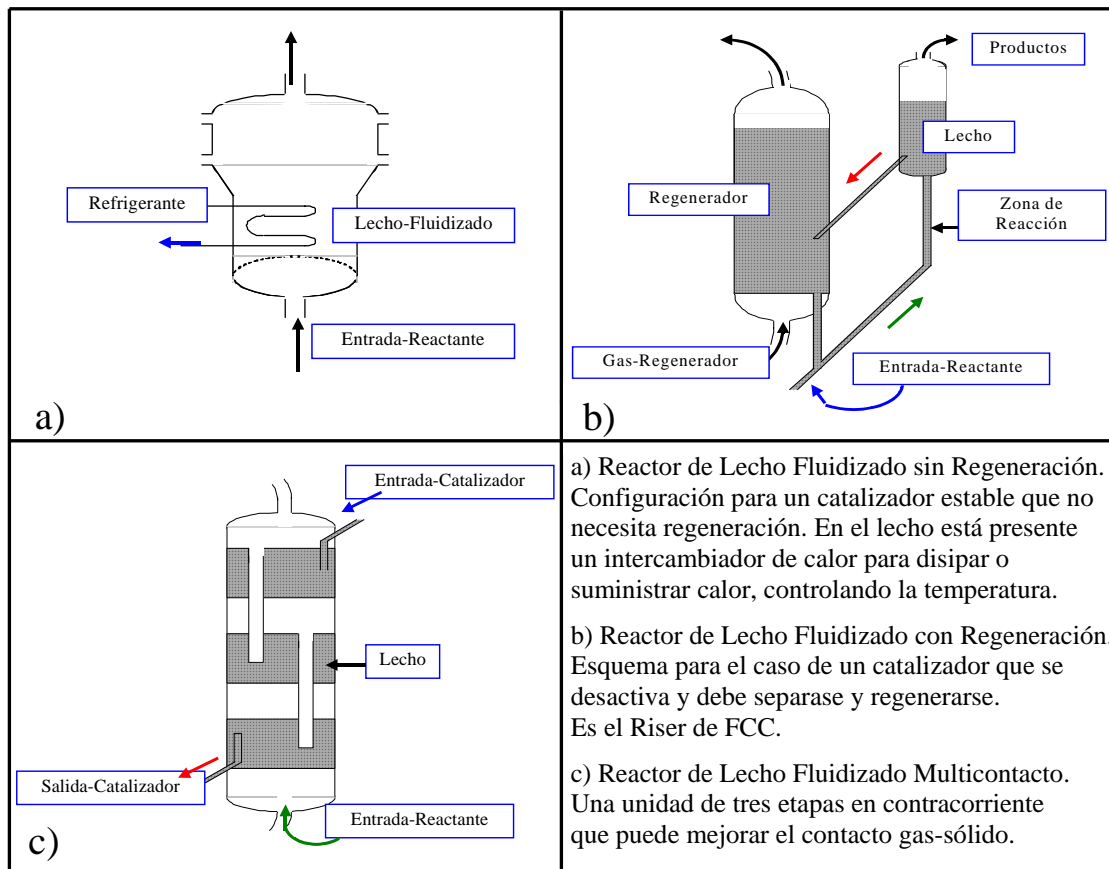


Figura N° 4.- Reactores de Lecho Fijo o de Relleno. Levenspiel, O. (1975)



### 3.5.2. Reactores de Lecho Fluidizado.-

Este tipo de reactor se utilizó durante los años 40 a escala industrial para el craqueo catalítico de gasóleo, presenta un arreglo vertical que contiene partículas finas de catalizador formando un lecho, el cual se comporta como un líquido en ebullición durante la operación del reactor que los hace muy similares a los reactores de agitación continua. Los reactivos (fase líquida o gaseosa) se introducen por el fondo con una velocidad de flujo tal que suspende a las partículas catalíticas sin arrastrarlas, formando un lecho expandido. A continuación, en la figura N° 5 se muestran distintos arreglos o configuraciones del Reactor de Lecho Fluidizado.



**Figura N° 5.- Reactores de Lecho Fluidizado.** Levenspiel, O. (1975)

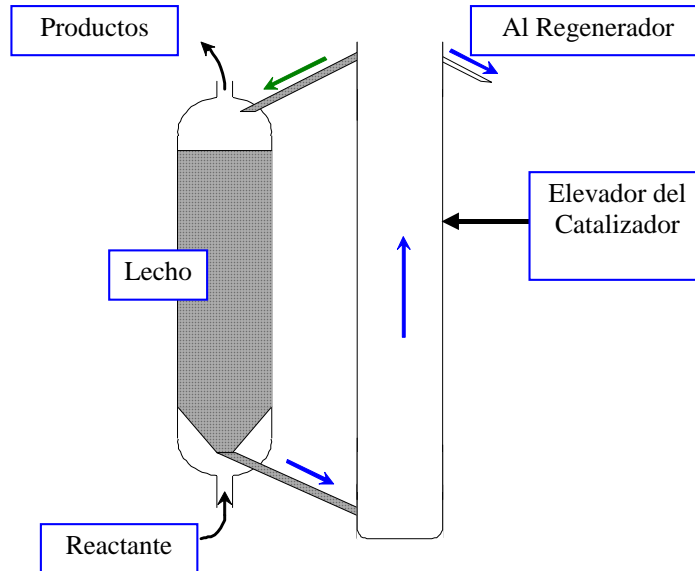
Las condiciones hidrodinámicas presentes permiten un buen mezclado, con una composición y temperatura uniforme en el sentido radial del equipo, aunque existe la presencia de dispersión axial del lecho catalítico y retromezclado.

#### 3.5.4. Reactores de Lecho Móvil.-

Poseen características intermedias entre los reactores de lecho fijo y fluidizado.

- a). Existe un contacto sólido-gas efectivo en el reactor.
- b). Involucra bajos costos de operación.

Es un sistema de circulación, donde se transfiere el catalizador ya reducido en el reactor al equipo de regeneración y simultáneamente se produce la alimentación de catalizador fresco al lecho catalítico. A continuación en la figura N° 6 se muestra un reactor de lecho móvil.



**Figura N° 6.- Reactor de Lecho Móvil.** Levenspiel, O. (1975)

### 3.6. Catalizadores.-

*W. Ostwald* fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en una reacción se limita sólo a modificar la velocidad de la misma y no actúa ni como reactivo ni como producto.

Los catalizadores son sustancias que pueden retardar la velocidad de una reacción química (catalizadores negativos o inhibidores) o aumentarla (catalizadores positivos o aceleradores) sin sufrir ningún cambio químico al término de la reacción. Además del efecto sobre la velocidad tienen un efecto orientador ya que se presentan diferentes valores de selectividad como consecuencia de la aparición de nuevos caminos de reacción los cuales son termodinámicamente posibles.

Los catalizadores poseen una vida limitada porque continuamente sus centros o sitios activos están sometidos a procesos de activación y desactivación.

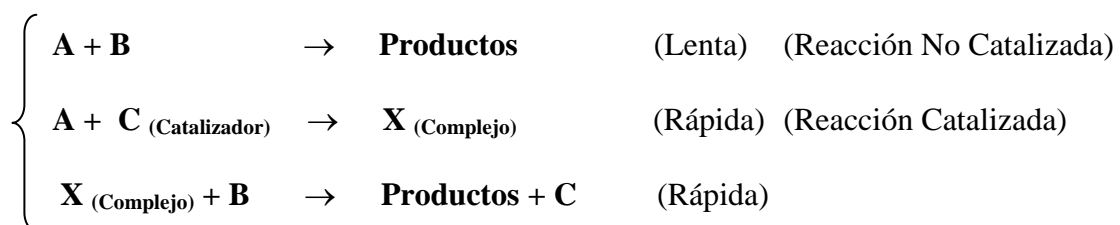
El hecho de que el catalizador permanezca invariable al final de la reacción puede explicarse desde el punto de vista termodinámico de la siguiente manera:

a). No proporcionan energía al sistema, es decir, no afectan las entalpías relativas de los reaccionantes ni de los productos ni tampoco los cambios totales de entalpía ( $\Delta H$ ) y de energía libre ( $\Delta G$ ). Además hay que destacar que un catalizador no puede actuar en reacciones que son termodinámicamente imposibles ( $\Delta G > 0$ ).

b). No influyen sobre el equilibrio de la reacción. Esto significa que no afectan la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) en las reacciones reversibles porque aceleran tanto la reacción inversa como la directa y en consecuencia las concentraciones de equilibrio de las reacciones catalíticas y no catalíticas son iguales:

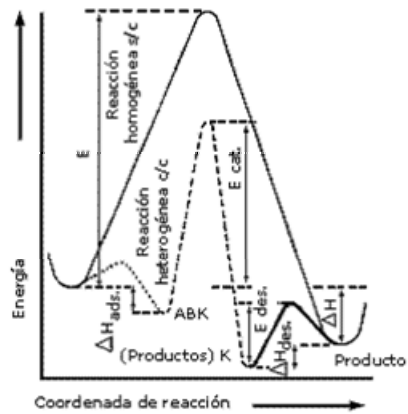
$$K_{eq} \text{ (catalítica)} = K_{eq} \text{ (no catalítica)}$$

Por esta razón se establece que el rendimiento para un producto determinado en una reacción catalítica es el mismo que el obtenido en una reacción no catalítica pero en un menor tiempo. El catalizador sólo hace que el sistema alcance el estado de equilibrio mucho más rápidamente de lo que ocurre sin su presencia. Por lo general, los centros activos de un catalizador se combinan con alguno de los reactantes para formar un complejo activado, el cual a su vez interactúa con los otros reactivos para formar los productos (tanto deseados como no deseados) y regenerar nuevamente al catalizador. Esto puede verse a continuación en la de la figura N° 7.



**Figura N° 7.- Reacciones Catalizadas vs. No Catalizadas.** C.N. WU., (1983)

De esta forma el catalizador permite llevar a cabo una reacción a mayor velocidad siguiendo un mecanismo que requiere una menor energía de activación que la reacción no catalizada, es decir, reduce la barrera de energía potencial que los reactantes deben superar para formar los productos. Si la reacción catalizada ocurre aproximadamente a la misma velocidad que la reacción no catalizada entonces la catalizada se produce a una menor temperatura. Esto puede apreciarse a continuación en la figura N° 8.



**Figura N° 8.- Perfiles de Energía de Reacciones Catalizadas.** Cuervo y col (2002)

El catalizador es capaz de abrir nuevos caminos (difíciles o prácticamente imposibles sin su presencia) porque modifica el mecanismo de la reacción. Cuando la reacción catalítica sigue más de un mecanismo, el catalizador tiende a ofrecer cierta afinidad hacia algún determinado reactante lo cual origina una distribución de producto diferente que la obtenida en otros mecanismos.

### 3.6.1. Componentes Básicos.-

Los catalizadores sólidos usualmente presentan una composición muy compleja (llegan a 10 o más elementos), sin embargo contienen tres componentes principales: una fase activa, un soporte y un promotor. Algunas veces la fase activa está acompañada sólo por un soporte o por un promotor, por ejemplo, el catalizador base VMgO consta de una fase activa ( $V_2O_5$ ) y un soporte inerte (MgO), sin embargo en ciertas ocasiones el soporte puede actuar como catalizador, como por ejemplo, la  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

### **3.6.1.1. Fase Activa.-**

La fase activa es la principal responsable de la actividad catalítica. Es capaz de llevar a cabo la reacción por sí sola bajo ciertas condiciones establecidas. Puede estar constituida por una o varias fases químicas, tener un costo muy elevado (metales nobles como, platino, paladio, rodio, etc) o ser muy sensible a la temperatura (sulfuros de molibdeno y cobalto). Usualmente requiere de un soporte.

### **3.6.1.2. Soporte.-**

El soporte o portador es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y es el encargado de dispersarla, estabilizarla y proporcionarle adecuadas propiedades mecánicas o físicas permitiendo así optimizar las propiedades del catalizador.

Particularmente *Juárez López y col. (1995)* y *Bordoni y col. (1995)* determinaron que los sistemas catalíticos basados en óxidos de vanadio se estabilizan por medio de la adición de un soporte con el fin de aumentar la selectividad hacia las olefinas, sin embargo en ciertos momentos el contenido de vanadio es tan alto que genera una disminución considerable en dicha selectividad.

El soporte debe presentar una elevada resistencia mecánica, sobre todo cuando se emplean altas velocidades de flujo, y una buena resistencia térmica en reacciones que se llevan cabo a altas temperaturas. La estructura del soporte se define tomando en cuenta las condiciones de reacción (por ejemplo, el diseño del reactor) y puede presentarse en distintas formas: esferas, cilindros, anillos, mallas, hojuelas e incluso monolitos en forma de panal.

### **3.6.1.3. Promotor.-**

El promotor es una sustancia que se incorpora a la fase activa o al soporte en pequeñas cantidades para mejorar las propiedades de un catalizador (actividad, selectividad y estabilidad). Pueden clasificarse en dos tipos: los texturales (por ejemplo, la alúmina) que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa y los electrónicos (por ejemplo, el potasio) que aumentan la actividad. Se puede añadir en cualquier etapa de preparación del catalizador y algunas veces durante la reacción. Además existen ciertos promotores que se añaden para retardar las reacciones indeseables.

### **3.6.2. Propiedades Catalíticas Principales.-**

Para emplear un catalizador heterogéneo a escala industrial, se requieren optimizar tres de sus propiedades principales: la actividad, la selectividad y la estabilidad. Sin embargo, muchas veces es difícil de lograr hacer coexistir estas tres propiedades en un mismo catalizador.

#### **3.6.2.1. Actividad.-**

La actividad se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador (mol/seg.g). Está relacionada directamente con el número de sitios activos presentes en el catalizador y se manifiesta como consecuencia del incremento de la velocidad de la reacción.

#### **3.6.2.2. Selectividad.-**

La selectividad como efecto orientador de la reacción en una dirección preferente, es la tendencia que tiene el catalizador hacia la formación de un determinado producto de reacción.

Por consiguiente se define como la cantidad de producto deseado con respecto a la velocidad global de formación de los productos. Se considera que un catalizador es más selectivo a medida que da mayor cantidad del producto deseado.

### **3.6.2.3. Estabilidad.-**

La estabilidad se relaciona directamente con la vida útil del catalizador y se define como la capacidad que tiene un catalizador para mantener su actividad y selectividad inicial por tiempo de uso.

La vida útil del catalizador debe ser evaluada en función de los productos formados por lo que una vez alcanzada, se pueda reemplazar el catalizador y lograr así minimizar su costo y la operación del proceso.

### **3.6.2.4. Otras Propiedades Catalíticas.-**

Existen otras propiedades del catalizador que afectan a las reacciones catalíticas heterogéneas como lo son: el tamaño de partícula, la porosidad, las dimensiones del poro y las características de la superficie.

La porosidad se define como la relación entre el volumen de poros o volumen vacío, por volumen total de lecho de un catalizador, su importancia radica en el hecho de que al aumentar la porosidad generalmente aumenta la superficie de contacto necesaria para la transformación química de los reactivos.

### **3.7. Desactivación Catalítica.-**

El conocimiento de los aspectos físicos y químicos de la desactivación catalítica es un punto de partida muy importante al momento de sintetizar catalizadores resistentes a procesos de desactivación, para la operación de reactores químicos industriales y para el estudio de los procedimientos específicos de su reactivación.



El proceso de desactivación prácticamente consiste en una pérdida de actividad catalítica. Según *Forzatti y Lietti (1999)* <sup>(31)</sup> la desactivación del catalizador puede ocurrir por varios mecanismos diferentes que involucran tanto fenómenos de naturaleza química como física. Por lo general se encuentran divididos en cuatro (4) clases: envenenamiento, coquificación, sinterización y modificación de la fase. Además, existen otros mecanismos de desactivación que incluyen el ensuciamiento y la pérdida de elementos activos a través de volatilización, erosión y atrición.

### **3.7.1. Envenenamiento.-**

El envenenamiento es la pérdida de actividad debido a la fuerte quimisorción de una molécula sobre los sitios activos, por lo general, son impurezas que se encuentran presentes en la corriente de alimentación, como por ejemplo, la adsorción de componentes básicos sobre catalizadores ácidos (catalizadores de isomerización).

El veneno puede simplemente bloquear el sitio activo (*Efecto Geométrico*) o alterar la capacidad de adsorción de otras especies (*Efecto Electrónico*). También pueden modificar la naturaleza química de los sitios activos o generar la formación de nuevos componentes (Reconstrucción) que alteran su desempeño catalítico.

Hay que destacar, que existe una diferencia notable entre venenos e inhibidores. Los venenos son sustancias que interaccionan fuertemente y de manera irreversible con los sitios activos mientras que los inhibidores generalmente se adsorben débilmente y de manera reversible sobre la superficie del catalizador.

Los venenos se pueden clasificar como *selectivos* y *no selectivos*. En este último caso, la quimisorción del veneno ocurre de manera uniforme sobre todos los sitios activos de la superficie del catalizador y en consecuencia la actividad neta es una función lineal de la cantidad de veneno quimisorbido.

Por otro lado, en el envenenamiento *selectivo* se desactivan preferiblemente los centros más activos, es decir, los que aportan la mayor actividad catalítica y por lo tanto se establecen diferentes relaciones entre la actividad catalítica y la cantidad de veneno quimisorbido. Algunas veces los venenos *selectivos* se usan intencionalmente para ajustar la selectividad de una reacción.

Los venenos también pueden ser clasificados como *reversibles* e *irreversibles*. En el primer caso, el veneno no se absorbe fuertemente y por lo tanto la regeneración del catalizador se traduce simplemente en remover el veneno de la corriente de alimentación, como por ejemplo, la eliminación de compuestos oxigenados ( $H_2O$  y  $CO_x$ ) de los catalizadores empleados para la síntesis de amoníaco. En el segundo caso, se producen daños irreversibles como consecuencia de una oxidación profunda.

Los catalizadores basados en óxidos metálicos y soportados generalmente son más resistentes que los catalizadores basados en metales, a la desactivación por envenenamiento.

### **3.7.2. Coquificación.-**

En las reacciones catalíticas que involucran hidrocarburos se producen reacciones laterales sobre la superficie del catalizador que tienden a formar residuos carbonosos (expresados como coque o carbón) que cubren físicamente su superficie activa.

Los depósitos de coque representan del 15 al 20% de la masa del catalizador y por lo tanto no sólo lo desactivan sino que también cubren los sitios activos o bloquean los poros. Existe una distinción algo arbitraria entre coque y carbón. Generalmente el carbón se considera como un producto de la disociación del CO ( $2CO \rightarrow C + CO_2$ ) mientras que el coque se forma de la descomposición (craqueo) o condensación de los hidrocarburos.

El mecanismo involucrado en la formación de coque sobre catalizadores basados en óxidos es muy complejo pero puede parecerse a un tipo de reacción de condensación-polimerización que ocurre sobre la superficie y que genera macromoléculas cuya fórmula empírica se aproxima a  $CH_x$  (donde "x" varía entre 0,5 y 1,0). Al parecer la vía para la formación del coque se inicia con una olefina o aromático y puede involucrar deshidrogenación de la olefina, polimerización de la olefina, ciclización de la olefina para formar bencenos sustituidos y la formación de aromáticos polinucleados a partir del benceno. Todos estos mecanismos ocurren por medio de iones carbonio intermedios y por lo tanto son catalizados por sitios ácidos de *Bronsted*.

Los detalles de las reacciones de formación de coque pueden variar con la composición de la mezcla de reacción, las condiciones de operación y el catalizador usado pero esos intermedios reactivos se combinan, rearreglan y deshidrogenan en estructuras tipo coque por medio de reacciones tipo iones carbonio. Estos iones carbonio también se pueden craquear para formar pequeñas estructuras que pueden participar en los procesos de formación de coque como agentes para la transferencia de hidrógeno.

Según *Cadús y col. (1990)* el coque activo puede actuar como una sustancia catalíticamente activa en la DHOX de etilbenceno hacia estireno, cuando se emplean catalizadores VMgO soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como la composición del catalizador afecta significativamente la deposición de coque por lo tanto, se emplean ciertos promotores, soportes y precursores en varios catalizadores con el fin de minimizarlo.

### **3.7.3. Sinterización.-**

La sinterización se refiere a la pérdida de superficie activa debido a la modificación estructural del catalizador como consecuencia de procesos activados térmicamente y de naturaleza física. Por lo tanto, es clave operar a bajas temperaturas para reducir la velocidad de sinterización.

La sinterización en los catalizadores basados en óxidos metálicos está relacionada con la coalescencia y el crecimiento de cristalitos en el volumen del óxido. Este proceso viene acompañado por un incremento de la dimensión del cristalito que tiende a disminuir el área superficial y la porosidad (al cerrarse el poro las especies activas pueden quedar aisladas). Se sabe que la adición de soportes y promotores tiende a disminuir la sinterización del catalizador.

### **3.7.4. Modificación de la Fase.-**

La modificación del estado sólido o de la fase es un proceso de desactivación que puede verse como un caso extremo de sinterización que ocurre a altas temperaturas y tiende a transformar una fase cristalina en otra diferente. Por ejemplo, en los catalizadores soportados sobre alúmina la fase cristalina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transforma en  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una disminución del área superficial de 150 m<sup>2</sup>/g a 50 m<sup>2</sup>/g.

### **3.7.5. Otros Mecanismos.-**

Existen otros mecanismos de desactivación que involucran el ensuciamiento o bloqueo de poros a causa de la deposición física de sustancias en la superficie externa del catalizador impidiendo así el contacto de los sitios activos con los reactantes. El ensuciamiento no sólo puede ocurrir por la deposición de coque sino también por la deposición de metales (V, Ni). Además ciertos catalizadores pueden sufrir la pérdida de fase activa debido a procesos de volatilización, erosión y atrición tal y como ocurre en los lechos móviles o fluidizados.

Cada vez que un catalizador se desactiva, es posible regenerarlo de manera total o parcial con el fin de ser usado nuevamente en otra secuencia de reacción, por lo tanto el proceso de regeneración se relaciona directamente con el proceso de desactivación. En ciertas ocasiones los productos de una reacción también pueden ser considerados como venenos.

Finalmente, para escoger el catalizador más apropiado para una determinada reacción catalítica heterogénea se deben tomar en cuenta los siguientes factores: la actividad, la selectividad hacia los productos principales de la reacción, la estabilidad, la capacidad de regeneración del catalizador y el costo involucrado.

## CAPITULO II

En este capítulo se establece una comparación entre la reacción de deshidrogenación catalítica convencional (reacción directa) y la DHOX para transformar las parafinas ligeras en sus correspondientes olefinas y diolefinas, haciendo mayor énfasis en esta última. Se mencionan brevemente tanto los tipos de catalizadores como los reactores empleados particularmente en la DHOX de las parafinas.

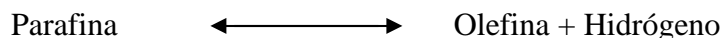
### 4. Deshidrogenación Directa.-

La deshidrogenación es un tipo de reacción química en la cual pueden producirse hidrocarburos insaturados o compuestos mucho más reactivos con generación de hidrógeno como subproducto. En principio, cualquier compuesto que posea átomos de hidrógeno puede ser deshidrogenado. Las deshidrogenaciones más comunes son:

- a). De parafinas a olefinas.
- b). De olefinas a diolefinas.
- c). De cicloparafinas a compuestos aromáticos.
- d). De alcoholes a aldehídos o cetonas.

Este tipo de reacción es muy empleada en la industria de refinación y petroquímica formando parte de otros procesos, tales como, la pirolisis, el craqueo, la gasificación por combustión parcial, la carbonización y el reformado.

La reacción de deshidrogenación es altamente endotérmica (15-35 Kcal/gmol) y por lo tanto requiere operar a altas temperaturas (por encima de los 300°C) y a su vez a bajas presiones (generalmente 1atm) para lograr desplazar el equilibrio hacia la formación de las olefinas y con ello favorecer la velocidad de la reacción directa. Esta reacción de equilibrio puede representarse de la siguiente manera:



La reacción de deshidrogenación no es selectiva debido a que existe la posibilidad de encontrar la presencia de enlaces C-H equivalentes en la molécula de parafina que va a ser deshidrogenada y en consecuencia pueden formarse alquenos, dienos o polienos e incluso cicloalcanos que a su vez se deshidrogenan a compuestos aromáticos, cuando los enlaces C-H no pertenecen a átomos de carbono vecinos.

Para hidrocarburos que posean menos de 6 átomos de carbono, es decir, alcanos ligeros, los productos principales de deshidrogenación son alquenos y dienos lográndose un buen rendimiento hacia los mismos por encima de 450°C.

La reacción de deshidrogenación directa es reversible y por lo tanto es afectada por la temperatura, por la presión y por la adición de inertes (He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) los cuales producen el mismo efecto que las presiones reducidas.

El proceso de deshidrogenación directa es una reacción endotérmica, limitada a un equilibrio, con bajos niveles de conversión, consumo de grandes cantidades de energía, reacciones laterales indeseables y en la que debe regenerarse constantemente el catalizador con una corriente de aire (o un inerte) debido a la formación de óxidos de carbono.

Las reacciones indeseables principales son las que implican la formación de coque que desactivan al catalizador, y el craqueo de la parafina que disminuye la selectividad hacia las olefinas.

Debido a sus limitaciones termodinámicas requiere una gran cantidad de calor para lograr alcanzar niveles de conversión favorables. De allí, la necesidad de mejorar el rendimiento, la estabilidad del catalizador y la economía del proceso.

## 5. Deshidrogenación Oxidativa (DHOX).-

La oxidación selectiva de alcanos ligeros (DHOX) para producir olefinas o compuestos oxigenados de mayor valor agregado, actualmente está adquiriendo mucho interés debido a su gran potencial como fuente económica de materia prima.

La DHOX reemplaza a la deshidrogenación directa o catalítica tradicional, se produce a una menor temperatura de reacción de manera irreversible (no la afecta el equilibrio), lo cual permite reducir la regeneración continua del catalizador, al minimizarse la deposición de coque.

Es un tipo de reacción química en la cual el agente oxidante (oxígeno, óxido nitroso, azufre elemental, halógenos y otros) se combina con el hidrógeno removido de la molécula de hidrocarburo generando vapor de agua con desprendimiento de calor. Esto permite obtener una mayor conversión de la parafina a una menor temperatura y por eso a este tipo de reacción se le denomina autotérmica. Además, tiene la posibilidad de regenerar el catalizador (activarlo nuevamente) “*in situ*” por medio de una corriente de aire. El oxidante más empleado a nivel industrial es el oxígeno debido a su bajo costo y menor impacto ambiental.

Sin embargo, la selectividad hacia las olefinas es limitada debido a que la formación de óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ) se ve favorecida termodinámicamente, en consecuencia la selectividad disminuye a medida que aumenta la conversión de la parafina, trayendo como consecuencia limitaciones en su implementación industrial, salvo algunas excepciones.

La DHOX no posee limitaciones termodinámicas, sin embargo para poder llevarla a cabo en muchos casos se requieren catalizadores altamente activos y selectivos, donde la mayoría de las veces tener ambas propiedades catalíticas presentes en el mismo catalizador es difícil de lograr.



La DHOX puede ser aeróbica o anaeróbica dependiendo si existe o no la presencia de oxígeno molecular en la fase gaseosa. Sin embargo, hay que destacar que los mejores desempeños catalíticos se han obtenido en ambientes casi completamente anaeróbicos ya que al parecer la presencia de oxígeno molecular en la fase gaseosa genera reacciones homogéneas indeseables.

Para que este proceso sea exitoso y atractivo desde el punto de vista industrial se requiere desarrollar catalizadores que sean capaces de minimizar las reacciones laterales de combustión y maximizar la selectividad hacia los productos de deshidrogenación así como también resistentes a la atrición.

El único proceso comercial existente aplicado al proceso de DHOX de parafinas es la transformación de n-butano a anhídrido maléico y de n-butano a ácido acético. Sin embargo, a continuación puede verse por medio de la tabla N° 1 que el proceso de transformación oxidativa de los alcanos ligeros en sus correspondientes olefinas aún es incierto ya que se encuentra en etapa de investigación, a nivel de planta piloto (etano a etileno) e incluso abandonada (n-butano a 1,3-butadieno).

**Tabla N° 1.- Procesos Industriales y Procesos en Desarrollo para la Transformación Oxidativa de Parafinas Ligeras (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).** Cavani y Trifiró (1999)

<b>Materia Prima</b>	<b>Producto</b>	<b>Estado de Desarrollo</b>
Metano	Metanol	Planta piloto
Metano	Syngas	Planta piloto
Metano	Etileno	Planta piloto
Etano	1,2 dicloroetano Cloruro de vinilo	Planta piloto
Etano	Acetaldehído	Investigación
Etano	Ácido acético	Investigación
Etano	Etileno	Investigación
Propano	Acroleína Ácido acrílico	Investigación
Propano	Alcohol Propílico	Investigación
Propano	Acrilonitrilo	Planta demostrativa
Propano	Propileno	Investigación
n-butano	Ácido acético	Industrial
n-butano	Anhídrido maléico	Industrial
n-butano	Butadieno	Industrial, abandonada
Isobutano	Ácido metacrílico	Planta Piloto
Isobutano	Isobuteno	Investigación
Isobutano	Alcohol terbutílico	Investigación
n-pentano	Anhídrido Ftálico	Investigación
Ciclohexano	Ciclohexanol Ciclohexanona	Industrial
Ciclohexano	Ciclohexanona	Investigación

## **6. Tipos de Catalizadores Empleados en la DHOX de Alcanos Ligeros.-**

Según *Cavani y Trifiró (1999)* existen tres (3) tipos de catalizadores principales usados para la oxidación selectiva de alcanos ligeros, los cuales poseen diferentes propiedades catalíticas, operan bajo diferentes condiciones de reacción e involucran diferentes mecanismos de reacción.

### **6.1. Catalizadores Redox ó Basados en Óxidos de Metales Reducibles.-**

Están constituidos típicamente por óxidos de metales de transición e involucran un mecanismo tipo redox, completamente heterogéneo donde por lo general, la reacción ocurre inicialmente en la fase gas y luego sobre la superficie del catalizador. Son muy activos por debajo de 400-450°C. Por encima de 450-500°C el mecanismo deja de ser completamente heterogéneo debido a la presencia de reacciones en la fase gas. Si el catalizador empleado no es muy activo y la temperatura es superior a los 500°C puede presentarse una reacción de deshidrogenación térmica de la parafina no catalizada seguida de una reacción catalizada por medio de la inserción de oxígeno en la olefina.

### **6.2. Catalizadores No Redox ó Basados en Óxidos de Metales No Reducibles.-**

Son sistemas catalíticos muy difíciles de reducir bajo las condiciones de reacción anteriores y por lo general el mecanismo se inicia sobre la superficie del catalizador y luego se transfiere a la fase gas o al menos a una zona muy cercana a la superficie del catalizador. Son activos por encima de los 500°C y se emplean en la oxidación de metano y etano, donde la reacción comienza sobre la superficie del catalizador con generación de radicales alquílicos que luego reaccionan en la fase gas. En su mayoría estos sistemas carecen de propiedades para la inserción de oxígeno y generan una activación de tipo no redox sobre el oxígeno molecular y/o la parafina. Entre ellos se destacan: los óxidos alcalino-térreos, los óxidos de tierras raras, los óxidos de boro, los óxidos de estaño, los óxidos de silicio o sílice. La contribución de las reacciones homogéneas vía radical en la oxidación de las parafinas, puede ser despreciable cuando los catalizadores operan a bajas temperaturas, sin embargo a altas temperaturas estas reacciones en la fase gas pueden jugar un papel muy importante.

### **6.3. Catalizadores Basados en Metales Nobles.-**

Bajo ciertas condiciones particulares de reacción (temperatura superior a 700°C y un tiempo de residencia muy bajo) estos catalizadores pueden llegar a ser muy selectivos para la oxidación de las parafinas. En este caso, el mecanismo ocurre sobre la superficie del catalizador, en una zona muy cercana a la superficie del mismo, es decir, en la capa límite y en la fase gas.

## **7. Reactores Empleados en la DHOX de Alcanos Ligeros.-**

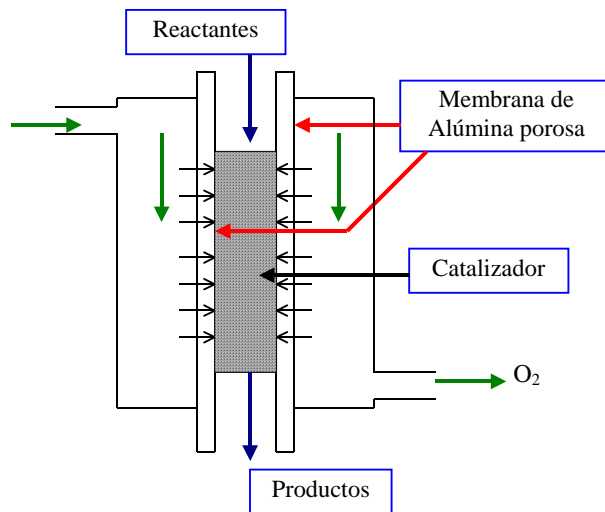
Cuando se emplean catalizadores redox, el control de las propiedades redox del mismo es el punto clave para poder lograr un buen desempeño catalítico. Por lo tanto, existen diferentes tecnologías de reactores que buscan controlar el suministro de oxígeno durante la reacción de oxidación selectiva de las parafinas. Entre ellas se destacan:

### **7.1. Reactor de Membrana Catalítica.-**

Es un tipo de reactor de lecho fijo en el cual se produce una separación selectiva de reactantes y/o productos de la mezcla de reacción que permite obtener mayores conversiones y selectividades así como también operar en pequeñas unidades bajo condiciones de reacción menos severas. En las reacciones catalíticas heterogéneas la membrana que cubre el catalizador es el medio permeable a través del cual fluyen los productos de la reacción, tal y como se muestra a continuación en la figura N° 9.

Las membranas empleadas presentan diferentes tipos de estructura física: densa (paladio), microporosas (alúminas o zeolitas) y asimétricas (combinación de las dos anteriores). Las membranas de cerámica o de vidrio Vycor que presentan un tamaño de poro de aproximadamente 4nm son las más usadas comercialmente. Hay que destacar que el tamaño del poro de la membrana es una medida de la permeabilidad del oxígeno transportado.

La distribución del oxígeno a través de la membrana puede estar basada en cinco (5) diferentes mecanismos: difusión de *Knudsen*, difusión de superficie, condensación capilar, flujo laminar y tamizado molecular. Por lo tanto, la contribución de los diferentes mecanismos depende tanto de las propiedades de la membrana y de los gases empleados así como también de las condiciones de operación (temperatura y presión).



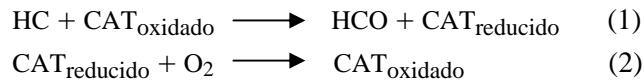
**Figura N° 9.- Reactor de Membrana Catalítica.** "Gran Enciclopedia de la Ciencia y de la Técnica". (1984).

Según *Hsieh (1991)*, y *Saracco y col (2000)* el suministro de oxígeno es controlado por medio de un proceso de difusión iónica selectiva empleando una membrana densa o/a través de un proceso de difusión molecular empleando membranas porosas inorgánicas. Cuando se emplea una membrana porosa inorgánica, el hidrocarburo se alimenta por la parte superior del reactor y el oxígeno por el centro del mismo, es decir, separadamente.

## 7.2. Reactor de Lecho Fluidizado.-

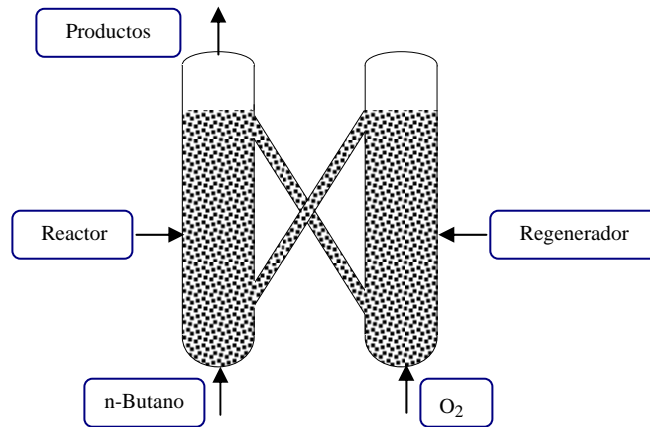
Este reactor fue desarrollado por *Dupont* comúnmente llamado CFBR (Reactor de Lecho Fluidizado Convencional) para la DHOX de n-butano hacia anhídrido maléico y actualmente se encuentra disponible a nivel comercial. Otras tecnologías similares para la oxidación de alcanos, pero aún no comerciales, han sido desarrolladas por *ARCO* acoplando la oxidación de metano a la DHOX de las parafinas y por *Monsanto* para la amoxidación de n-propano. De hecho, el primer reactor desarrollado para la oxidación selectiva de hidrocarburos fue aplicado para la amoxidación de o-xileno.

Todos esos procesos poseen una primera etapa que opera bajo condiciones anaeróbicas (casi siempre) y una segunda etapa en la cual el catalizador es reducido seguido luego de una reoxidación por el contacto con el oxígeno molecular. Esto puede lograrse separando las dos etapas de la reacción redox en dos reactores independientes y haciendo que el hidrocarburo (HC) interactúe con el catalizador en ausencia de oxígeno en la fase gas para generar productos oxidados (HCO), es decir:



Para lograr la reactivación continua del catalizador, éste es transportado desde el recipiente de reacción hasta el recipiente de regeneración inicial, es decir, una vez reducido pasa a un segundo reactor (regenerador) en el que reacciona con el agente oxidante (aire u oxígeno) para dar lugar al catalizador oxidado que nuevamente pasa al primer reactor. Esta tecnología de reactor fluidizado es muy adecuado para reacciones exotérmicas y a su vez la operación llega a ser segura en sí misma debido a que el hidrocarburo y el oxígeno no se alimentan juntos sino de manera separada.

A continuación, en la figura N° 10 se muestra el reactor de lecho fluidizado convencional.



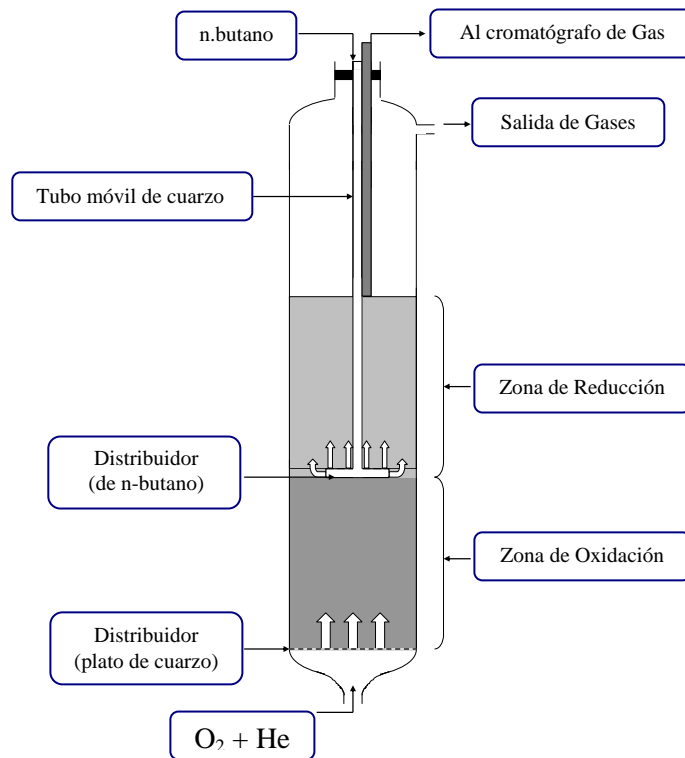
**Figura N° 10.- Reactor de Lecho Fluidizado.** Pacheco y col. (2000)

### 7.3. Reactor de Lecho Fluidizado de Dos Zonas (RLFDZ) o Redox.-

En este tipo de reactor, el oxidante y el hidrocarburo son alimentados por separado dentro de un recipiente sencillo. Esto permite que la oxidación del hidrocarburo por medio del oxígeno reticular ocurra en la zona de reducción del lecho (cercana a la entrada de hidrocarburo) sin presencia de oxígeno en la fase gas. Posteriormente el oxígeno reducido del catalizador es regenerado (reoxidado) por medio de la alimentación de oxígeno que se hace recircular internamente hacia la zona de oxidación, la cual está ubicada en el fondo del reactor.

Según *Soler y col. (1999)* este sistema ha resultado ser muy eficiente para la DHOX de n-butano cuando se emplea un catalizador con suficiente capacidad redox, tal como el  $V_2O_5/MgO$  debido a que se alcanzan mayores valores de selectividad hacia las olefinas a mayores conversiones de n-butano. Además, se logra la separación total entre las zonas de reducción y oxidación, es decir, el oxígeno alimentado a este tipo de reactor debe ser consumido antes de que el catalizador llegue a la zona de reducción.

En el reactor tipo Redox mostrado a continuación en la figura N° 11, el oxígeno se alimenta por la base del reactor oxidando el catalizador en ausencia del alcano, mientras que éste último se alimenta por la zona alta del reactor donde entra en contacto con el catalizador oxidado y en ausencia de oxígeno.



**Figura N° 11.- Reactor Tipo Redox.** Soler y col. (1999)

Estos reactores tipo redox son muy efectivos porque al operar en ausencia de oxígeno en la fase gaseosa permiten alcanzar un rendimiento hacia 1,3-butadieno superior al 200% que el obtenido en los reactores de lecho fluidizado convencional. Por lo tanto, para poder aplicarlos a escala industrial, el catalizador empleado debe ser reducible, fluidizable, resistente al desgaste y selectivo en condiciones anaeróbicas.



*Pacheco y col. (2000)* evaluaron el desempeño del catalizador  $\text{MoO}_3/\text{MgO}$  para la producción de 1,3-butadieno a partir de la DHOX de n-butano empleando un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), uno de lecho fluidizado convencional y otro de lecho fijo. Después de 2 horas de operación con el RLFDZ, empleando catalizador fresco y diferentes relaciones  $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$  (desde 0,5 hasta 4) obtuvieron para la conversión de n-butano más baja (31,5%) la selectividad total más alta (65,8%) con una selectividad hacia 1,3-butadieno más baja (38%).

Una vez más se pone de manifiesto la importancia del tipo de reactor usado para la reacción de DHOX de las parafinas para optimizar la selectividad hacia los productos de deshidrogenación y lograr una buena separación entre las zonas de oxidación y reducción.

### **CAPITULO III**

Para facilitar la comprensión del tema desarrollado, en este capítulo se hace referencia a algunos trabajos de investigación concernientes al empleo de diversos sistemas catalíticos en los procesos de DHOX de las parafinas ligeras (n-propano, n-butano, i-butano y n-pentano) y de los compuestos aromáticos (etilbenceno) en sus correspondientes olefinas y olefinas sustituidas.

#### **8. Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de Alcanos Ligeros y Aromáticos.-**

La reacción de DHOX se produce a una temperatura más baja que la deshidrogenación directa, sin embargo, la DHOX se favorece a temperaturas elevadas debido a que involucra un mecanismo tipo redox sobre la superficie del catalizador.

Se han desarrollado y estudiado muchos catalizadores, tomando en cuenta una serie de aspectos, tales como: el tipo de especie formada, las propiedades ácido-base y redox, tanto de los soportes, los promotores y la fase activa, así como también la influencia del contenido de cada uno de estos catalíticos, del método de preparación y del precursor utilizado en el desempeño de los mismos.

Se ha mejorado el rendimiento hacia los productos deshidrogenados, modificando el carácter ácido-base de los distintos catalizadores VMgO, generalmente añadiendo diferentes óxidos metálicos como promotores y soportes. Esto también se ha logrado variando la composición de la alimentación, lo cual genera una distribución diferente de los productos. Al parecer en la reacción de DHOX, la presencia del óxido metálico empleado como soporte, afecta el carácter ácido-base del catalizador y genera un determinado número de sitios ácidos o básicos sobre la superficie del mismo, que afectan directamente el rendimiento hacia las olefinas, es decir, la presencia de sitios básicos o ácidos sobre la superficie del catalizador puede favorecer o dificultar la desorción de los productos olefínicos adsorbidos y en consecuencia aumentar o disminuir la selectividad hacia la olefina.

Aparentemente en la reacción de DHOX el oxígeno reticular sólo está involucrado en la formación de las monoolefinas y diolefinas, mientras que las especies de oxígeno adsorbido están involucradas en las reacciones de oxidación profunda. Estos óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ) pueden formarse directamente de la oxidación del alcano o de la oxidación consecutiva de su olefina correspondiente.

En la reacción de DHOX los catalizadores del tipo VMgO han arrojado el mejor desempeño catalítico y especialmente los que poseen una relación atómica de  $\text{Mg/V}=4$  presentan una mayor actividad catalítica, mientras que los que poseen una relación atómica de  $\text{V/Mg}=12$  son más selectivos hacia las olefinas.

Según *Mamedov y col. (1994)* el estado de oxidación de los óxidos metálicos de transición que forman parte de la fase activa de los catalizadores basados en mezclas de óxidos depende de las condiciones de operación de la reacción debido a que su superficie está en interacción dinámica con la fase gas.

Para *Kung (1994)* el estado de oxidación promedio del vanadio es uno de los factores que más afecta la selectividad hacia las olefinas en la DHOX de las parafinas ligeras, cuando se emplean catalizadores basados en óxido de vanadio. De hecho, el grado de reducción del sitio activo en los vanadatos de magnesio afecta la energía de enlace metal-oxígeno y en consecuencia la relación de formación entre las olefinas y los óxidos de carbono.

*Mamedov y col. (1995)* y *Blasco y col. (1997a)* determinaron que los catalizadores basados en mezclas de óxidos de vanadio y magnesio (VMgO) resultaron ser los mejores para la DHOX de alcanos ligeros ( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ) porque proporcionan una mayor actividad catalítica, la cual depende del carácter ácido-básico del soporte empleado que influye en la dispersión del vanadio y en el tipo de especie formada, donde las especies de vanadio en coordinación tetraédrica suelen ser las más favorables para la DHOX de las parafinas ligeras.

El mecanismo generalmente aceptado es el ciclo redox que involucra las especies  $V^{+5}$  y  $V^{+4}$ , notándose una relación inversa entre la actividad y la selectividad con respecto a la reducibilidad de la fase activa. Además, la actividad catalítica puede ser modificada variando la cantidad de vanadio.

Según *Concepción y col. (1995)* y *Pantazidis y col. (1996)* es de suma importancia para la actividad y la selectividad de los catalizadores VMgO, la presencia de ciertas especies aisladas ( $V^{+5}$ ) en soportes inertes. En sí, el desempeño de los catalizadores basados en vanadio depende del carácter ácido-base del soporte, del método de preparación del catalizador y del contenido de vanadio presente. Según *Bond y col. (1991)* <sup>(14)</sup> tanto el carácter ácido-base como redox del soporte son los factores que más influyen en el desempeño estos catalizadores.

Según *Blasco y col. (1995)* las olefinas interactúan mucho más fuertemente con los catalizadores ácidos que con los básicos. Por lo tanto, es razonable pensar que la distribución final de los productos de la reacción depende del carácter ácido-base de los catalizadores.

*Arena y col. (1998)* han reportado que la reactividad del vanadio sobre diferentes soportes es mucho más alta cuando se emplean óxidos anfotéricos ( $TiO_2$ ) y que el carácter ácido-base del soporte empleado afecta la dispersión y la reducibilidad de la fase activa.

*Soler y col. (1998a, 1998b, 1999)* determinaron que la adición de óxidos metálicos (especialmente sílice o alúmina) a los catalizadores VMgO les proporciona una mayor estabilidad obteniendo así un catalizador que muestra una notable resistencia a la atrición, sobre todo en los reactores industriales de lecho fluidizado.

Para finalizar, se sabe que varias especies de oxígeno pueden formar un equilibrio dinámico con el oxígeno molecular presente en la fase gas y a su vez generar reacciones de oxidación indeseables.

Por lo tanto, para evitar estos complicados mecanismos de reacción, *Nishiyama y col. (1990)* y *Wang y col. (1998)* han propuesto usar CO<sub>2</sub> inerte, como agente oxidante en vez de O<sub>2</sub>, para la transformación selectiva de los alcanos ligeros (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) en sus respectivas olefinas así como también Syngas (Gas de Síntesis), ya que el CO<sub>2</sub> puede disociarse sobre la superficie del catalizador y producir especies de oxígeno activas, de acuerdo a la siguiente reacción:  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ .

## **8.1. Catalizadores Basados en Vanadio.-**

### **8.1.1 DHOX de n-Propano.-**

Según *Cosyns y col. (1998)* la reacción de DHOX de n-propano a propeno, es un proceso altamente atractivo ya que se estima que la tasa de producción anual de propeno será del 4,8% durante los próximos 15 años, por lo que *Cavani y Trifiró (1995)* sostienen que la capacidad de producción existente, principalmente a partir de las corrientes de craqueo de nafta y de las unidades FCC de las refinerías, puede ser insuficiente para cubrir esta demanda.

A partir del año 1980, el incremento en la demanda de los productos derivados del propeno, especialmente del polipropileno, ha impulsado la búsqueda de nuevos procesos alternativos para la producción de dicha olefina.

La deshidrogenación directa de n-propano es una reacción altamente endotérmica que está limitada a un equilibrio y que generalmente se lleva a cabo a 530-630°C y a 1atm usando platino o cromo como catalizadores. La DHOX de n-propano es una reacción exotérmica ( $\Delta H^\circ_{420^\circ\text{C}} = -116,72 \text{ KJ/mol}$ ) e irreversible ( $\Delta G^\circ_{298\text{K}} = -176,09 \text{ KJ/mol}$ ) que minimiza la regeneración del catalizador por la deposición de coque. Sin embargo, la selectividad hacia las olefinas es limitada debido a que la formación de óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>) se ve favorecida termodinámicamente. En vista de esta situación, en los últimos años, muchos investigadores han tratado de desarrollar nuevos catalizadores selectivos para la DHOX de n-propano.

Hay que destacar que *Landau y col. (1996)* propusieron un sistema novedoso para la DHOX de una mezcla de GLP en donde el catalizador es un compuesto de V-Mo promovido con un metal álcali-halógeno de las tierras raras. Con este catalizador se logró disminuir la conversión del GLP del 73% al 60% pero se pudo aumentar la selectividad hacia propeno del 60% al 68% para una amplia gama de velocidades másicas. La formación de la olefina aumenta en el siguiente orden:  $F < Cl < Br$ .

*Siew y col. (1990)* y *Gao y col. (1994b)* sostienen que el tipo de fase presente en el sistema VMgO es muy importante para lograr un buen desempeño catalítico ya que de todas las configuraciones de fases puras de magnesio posibles (ortovanadato, metavanadato y pirovanadato) sobre la superficie del catalizador, la fase más conveniente para la DHOX de n-propano es el pirovanadato de magnesio.

*Corma y col. (1992)* encontraron que en la DHOX de n-propano, el catalizador más selectivo se obtiene soportando vanadio sobre óxidos metálicos básicos que sobre óxidos metálicos ácidos. De hecho, empleando catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , MgO,  $La_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$  y  $Bi_2O_2$  así como también sobre los ortovanadatos de La, Sm y Bi se obtienen especies V-O más activas para la DHOX de n-propano con el V menos activo pero mucho más selectivas en la posición tetraédrica. El control de las diferentes especies formadas y las propiedades ácido-base y redox, tanto del soporte como de la fase, son determinantes en la reacción de DHOX. La formación de productos oxidación profunda predomina sobre la de propeno debido a la presencia de especies  $V=O$  cercanas a las V-O tetraédricas. Además hay que tomar en cuenta el método de preparación del catalizador y la cantidad de vanadio presente.

*Corma y col. (1993)* estudiaron el efecto de la cantidad de vanadio y del método de preparación en el desempeño de los catalizadores VMgO empleados en la DHOX de n-propano y encontraron que una superficie enriquecida con Mg en presencia de especies vanadio aisladas y en coordinación tetraédrica presentan una mayor selectividad hacia los productos de deshidrogenación.

Los catalizadores VMgO pueden ser selectivos optimizando el contenido de vanadio cuando se emplea sepiolita como soporte (silicato magnésico natural). La actividad catalítica aumenta con el contenido de vanadio. La selectividad óptima se encuentra entre 7 y 25% en peso de vanadio.

*Eon y col. (1994)* y *Gao y col. (1994a)* lograron obtener catalizadores activos para la DHOX de n-propano, cuando los óxidos de vanadio y los vanadatos de magnesio se encuentran soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Además, las especies estructurales desarrolladas sobre la superficie de estos soportes influyen en el desempeño catalítico de los mismos.

*Martín Aranda y col. (1995)* y *Grzybowska y col. (1995)* estudiaron el desempeño del catalizador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> promovido tanto con metales alcalinos como con tierras raras y obtuvieron resultados interesantes en cuanto a sus características superficiales así como también en cuanto a su preparación. Además, lograron mejorar la selectividad hacia propileno empleando catalizadores de Mo/TiO<sub>2</sub> promovidos con metales alcalinos.

*Martín Aranda y col. (1995)* y *Galli y col. (1995)* modificaron el carácter ácido-base de los catalizadores basados en óxido de vanadio, no sólo empleando soportes de distinta acidez sino también añadiendo diferentes promotores (usualmente iones alcalinos). En vista de que algunos promotores no sólo modifican las propiedades redox del sistema catalítico sino también el carácter ácido-base sobre la superficie del catalizador, *Valenzuela y col. (1995)* estudiaron el efecto de diferentes promotores sobre el desempeño de los catalizadores VMgO en la DHOX de n-propano y suponen que la selectividad hacia propeno tiende a ser alta debido a que los iones de vanadio se reducen fácilmente. *López Nieto y col. (1997)* también determinaron que la adición de ciertos óxidos metálicos como soportes a los catalizadores VMgO puede favorecer la selectividad hacia propileno en la DHOX de n-propano.

*Chen Ming Shu y col. (1999)* emplearon catalizadores VMgO para estudiar el mecanismo involucrado en la reacción de DHOX del n-propano en propeno en presencia de oxígeno, y encontraron que los óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>) pueden formarse directamente de la oxidación del n-propano o de la oxidación consecutiva del propeno. Por otro lado, los productos del craqueo (eteno y el metano) provienen del rompimiento del segundo enlace C-H del n-propano.

*Abello y col. (1998)* estudiaron el efecto del potasio (K) y del samario (Sm) como promotores, en las propiedades ácido-base y redox de los catalizadores MoMgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleados en la DHOX de n-propano. Los productos de reacción fueron: propeno, CO y CO<sub>2</sub>. Además, detectaron pequeñas cantidades de etano y etileno. La oxidación del C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ocurre principalmente sobre la superficie y los productos no inhiben la reacción. La actividad catalítica disminuye en el siguiente orden: Mo16S > SmMo16S > KMo16S, mientras que la selectividad hacia propileno aumenta en sentido contrario. A 450°C, las actividades de los catalizadores promovidos fueron muy similares pero mucho más bajas que sus actividades iniciales. Al parecer, la actividad catalítica está relacionada con la reducibilidad de la especie Mo<sup>+6</sup>. La adición de Sm no cambia completamente la acidez total pero genera una ligera redistribución de los sitios activos, mientras que la adición de K previene la formación de la especie reducida Mo<sup>+5</sup>, la cual se comporta como un sitio ácido. Por otro lado, los promotores pueden cambiar la estructura del catalizador y modificar la desorción de las especies. La selectividad hacia propileno disminuye con el aumento de la conversión de n-propano y está acompañada de un aumento en la selectividad hacia CO. A 450°C, se obtuvo un valor máximo de selectividad hacia propileno del 95,5% con una mínima conversión de n-propano del 2% sin formación de CO para el catalizador KMo16S (16% en peso de MgO; 2% en peso de K). A 550°C, se obtuvo un valor mínimo de selectividad hacia propileno del 29,3% con una máxima conversión de n-propano del 32,9% para el catalizador SmMo16S (16%MgO, 2%Sm) con formación de óxidos de carbono (47,7% CO y 21,1% CO<sub>2</sub>). La relación CO/CO<sub>2</sub> se mantuvo casi constante (cerca a 2,5).



*Lemonidou y col. (2000)* investigaron la DHOX de n-propano, empleando catalizadores  $V_2O_5$  soportados sobre  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_3$  y  $MgO$ ; así como también catalizadores  $V_2O_5/Al_2O_3$  promovidos con ciertos metales alcalinos (Li, Na, K) y obtuvieron que tanto la reducibilidad del V como el grado de reducción son afectados por el carácter ácido-base del soporte. La actividad catalítica es favorecida por la reducibilidad del vanadio a 450-550°C. El catalizador  $V_2O_5/TiO_2$  es el más activo mientras que el  $V_2O_5/Al_2O_3$  es el más selectivo hacia propileno. El carácter ácido-base del soporte añadido afecta la selectividad hacia propeno y la actividad catalítica disminuye en el siguiente orden: Sin promotor > Li > Na > K, porque se impide la reducibilidad de la especie vanadio. La selectividad hacia propeno aumenta significativamente con la adición de cualquiera de los promotores alcalinos usados.

*Sadykov y col. (2000)* establecieron que la selectividad hacia propileno depende de la composición química del soporte y de la composición de la alimentación. Las reacciones laterales más importantes que tienden a disminuir el rendimiento hacia propileno, son el craqueo y la combustión completa.

*Abello y col. (2001)* estudiaron el efecto de la cantidad de molibdeno en el desempeño de los catalizadores  $MoMgO/\gamma-Al_2O_3$  en la DHOX de n-propano y encontraron que al aumentar la cantidad de  $MoO_3$  (3,6% a 12,7%), se logra incrementar la conversión de n-propano, la acidez y la reducibilidad de la especie  $Mo^{+6}$ . Para un catalizador con 3% en peso de  $MoO_3$ , la especie  $Mo^{+6}$  se reduce a  $Mo^{+5}$  en cambio para catalizadores entre 10-13% de  $MoO_3$ , la especie  $Mo^{+6}$  se reduce a  $Mo^{+4}$ . La máxima conversión de n-propano genera la selectividad hacia propileno más baja. A 450°C, se obtuvo una conversión de n-propano del 3,5% con una selectividad hacia propileno del 59,4% para el catalizador 3Mo/ $\gamma-Al_2O_3$ . A 550°C, se obtuvo una conversión del 36,2% con una selectividad del 25,1% para el catalizador 13Mo/ $\gamma-Al_2O_3$ . Los catalizadores Mo/ $\gamma-Al_2O_3$  superaron el desempeño del  $\gamma-Al_2O_3$ , ya que para una misma temperatura de 550°C, la conversión fue mayor al 20% con una selectividad que tiende al 25% independientemente del contenido de molibdeno empleado.

El catalizador de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es capaz de activar la reacción pero la selectividad es baja. Al parecer, la concentración de especies octaédricas ( $\text{Mo}=\text{O}$  ó  $\text{MoO}$ ) aumenta con el contenido de molibdeno, mientras que la presencia de especies tetraédricas se incrementa a menor contenido de molibdeno. La adición de molibdeno genera sitios ácidos de *Bronsted* sobre la superficie de la alúmina, lo cual favorece la selectividad hacia propileno pero al mismo tiempo su combustión por ser muy reactiva. La formación de  $\text{CO}_2$  varía muy poco.

*García y col. (2002)* estudiaron la cinética de la reacción de DHOX de n-propano con catalizadores  $\text{VMgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y encontraron que la relación  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  no afecta significativamente a la conversión de n-propano ni a la selectividad hacia propileno, verificando la cinética de orden cero para la presión parcial de  $\text{O}_2$  obtenida en otros estudios. La reducción parcial en la superficie de las especies vanadio se debe a una reducción preferencial de la superficie polimérica cuando la relación  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$  disminuye, lo cual no afecta ni la selectividad ni la actividad. Por lo tanto, la DHOX de n-propano no requiere sitios de coordinación especial en el vanadio.

### **8.1.2. DHOX de n-Butano.-**

El n-butano se distingue de los demás hidrocarburos de cadena corta porque presenta un mayor número de carbonos secundarios y en consecuencia un mayor grado de deshidrogenación hacia la formación de 1,3-butadieno, el cual es un producto de reacción mucho más estable que los butenos. Además, es mucho más reactivo que el etano y que el n-propano, por lo que no requiere temperaturas de reacción tan elevadas para su activación. Sin embargo, el rendimiento hacia los productos deshidrogenados está limitado debido a que los butenos y el 1,3-butadieno son muchos más reactivos que el n-butano a la misma temperatura de reacción.

Debido a la presencia de sus dobles enlaces conjugados, el 1,3-butadieno es una sustancia muy reactiva capaz de homopolimerizarse y copolimerizarse fácilmente con diferentes monómeros no saturados y muy empleada en la industria petroquímica, especialmente en la producción de caucho estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), adiponitrilo, polímeros-ABS y otros, los cuales son productos de mayor valor agregado.

Actualmente la tecnología empleada para la producción de 1,3-butadieno está basada en la deshidrogenación catalítica convencional del n-butano, la cual presenta altas temperaturas de reacción, limitaciones termodinámicas, reacciones de craqueo y la formación de coque sobre la superficie del catalizador.

En vista de esto, la DHOX resulta muy atractiva porque minimiza dichos inconvenientes, además permite regenerar el catalizador “*in situ*” sin necesidad de recurrir a otro proceso independiente. El mayor inconveniente de la DHOX de n-butano radica en que los productos de interés (butenos y 1,3-butadieno) son intermedios e inestables lo cual se traduce en una disminución en sus selectividades respectivas.

La etapa determinante en la selectividad en la DHOX de n-butano parece ser la reacción de una especie alquilo superficial o de un alqueno adsorbido. Los catalizadores utilizados para la DHOX de n-propano también pueden ser usados para la DHOX de n-butano, con la diferencia en la longitud de la cadena y en el carácter ácido-base de los reactivos y productos.

*Corma y col. (1993)* estudiaron el efecto del método de preparación del catalizador VMgO en su desempeño catalítico para la reacción de DHOX de n-butano, encontrando que las especies de vanadato de magnesio que se forman después de la etapa de calcinación dependen del contenido de vanadio presente en el catalizador. Para un bajo contenido de magnesio se forma ortovanadato de magnesio, mientras que para un alto contenido se forma una mezcla de ortovanadato y de  $\alpha$ -pirovanadato.

El método de preparación influye en la cristalinidad de la fase de vanadato de magnesio y en la distribución del vanadio sobre la superficie del soporte. En el caso de los catalizadores basados en VMgO y en sepiolita, se observaron diferencias significativas en las fases cristalinas formadas, de acuerdo al contenido de vanadio presente y a la naturaleza del soporte usado.

*Galli y col. (1995)* reportaron que la adición de potasio, como promotor, al catalizador  $V_2O_5/Al_2O_3$  incrementa la selectividad hacia olefinas ( $C_4$ ) en la DHOX de n-butano en comparación con el desempeño de los catalizadores sin promotor. Esto se debe a que dicho metal alcalino disminuye tanto la reducibilidad del vanadio como el número de sitios ácidos de la superficie y en consecuencia hay una disminución en la actividad catalítica.

*Blasco y col. (1995)* estudiaron la DHOX n-butano empleando catalizadores de vanadio soportado sobre magnesio, hidrotalcita, sepiolita y alúmina, encontrando que tanto la selectividad hacia las olefinas ( $C_4$ ) como la distribución final de los productos de la reacción están relacionadas con las propiedades ácido-base del catalizador. Además la selectividad hacia 1-buteno y 1,3-butadieno disminuye en el siguiente orden: VMgO > VMgO/Hidrotalcita > VMgO/sepiolita > VMgO/Alúmina, mientras que la selectividad hacia 2-buteno presenta la tendencia opuesta. Suponen que la etapa determinante para la selectividad en la reacción de DHOX del hidrocarburo es la desorción de los intermedios olefínicos.

*López Nieto y col. (1995)* emplearon catalizadores basados en óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) soportado sobre MgO, alúmina, hidrotalcita para la DHOX de n-butano, encontrando que se forman especies de ortovanadato y de pirovanadato magnésico sobre su superficie con actividades catalíticas muy similares. La actividad catalítica aumenta con el contenido de vanadio, independientemente del método de preparación usado, y se observó un aumento en la selectividad hasta un valor máximo de 30%. Al parecer este comportamiento está relacionado con la presencia de especies de vanadio aislada en coordinación tetraédrica.

Los catalizadores soportados sobre MgO y alúmina resultaron ser menos activos para la DHOX de n-butano y al parecer esto está relacionado con la reducibilidad de la especie de vanadato presente.

*Concepción y col. (1996)* y *Blasco y col. (1997b)* estudiaron la DHOX de n-butano llegando a la conclusión de que al aumentar el carácter ácido-base y el número de sitios ácidos en la superficie del catalizador, la selectividad hacia 1-buteno es más baja. Dicho de otra manera, la presencia de sitios básicos sobre la superficie del catalizador favorece la desorción de los productos olefínicos y en consecuencia su selectividad aumenta.

*López Nieto y col. (1997)* determinaron que los catalizadores VMgO son los más activos y selectivos para la DHOX de n-butano. Además, el método de preparación del catalizador influye sobre la actividad, la selectividad hacia las olefinas (C<sub>4</sub>) y en el tipo de especie formada sobre la superficie del catalizador.

*Lemonidou y col. (1998)* estudiaron la DHOX de n-butano empleando catalizadores VMgO y fases cristalinas de ortovanadato y pirovanadato de magnesio puro, y encontraron que la selectividad hacia los productos deshidrogenados disminuye en el siguiente orden: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO > Mg<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ortovanadato) > Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pirovanadato). La selectividad hacia butenos y 1,3-butadieno aumenta con la temperatura de la reacción y con la relación molar butano/oxígeno de la alimentación. La adición de vapor de agua tiende a disminuir la conversión de n-butano y a aumentar la selectividad hacia los productos deshidrogenados. El desempeño del catalizador VMgO (30%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) fue superior a las fases puras de ortovanadato y pirovanadato aunque inicialmente las selectividades resultaron ser similares. Sin embargo, las reacciones no selectivas que conducen a la oxidación profunda del hidrocarburo son más altas cuando las fases puras están presentes, especialmente con el Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Una alta temperatura de reacción y una alta relación molar de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> favorecen la formación de los productos de deshidrogenación.

Además, demostraron que la adición de vapor de agua en la alimentación disminuye la conversión del n-butano debido a la adsorción de agua sobre los sitios activos y selectivos.

*Albonetti y col. (1998)* determinaron que los catalizadores VMgO muestran una alta selectividad y estabilidad hacia los productos de deshidrogenación en la DHOX de n-butano debido a la presencia de especies de vanadio aislado ( $V^{+5}$ ) sobre un soporte casi inerte.

*Melo y col. (1998)* estudiaron la DHOX de n-butano hacia 1-buteno y trans-2-buteno empleando catalizadores de vanadio soportado sobre distintos óxidos metálicos encontrando que la selectividad hacia las olefinas depende del carácter ácido-base del catalizador, es decir, el carácter ácido-base promueve una mayor o menor desorción de los productos intermedios olefínicos adsorbidos y por lo tanto una mayor o menor selectividad dependiendo del óxido metálico empleado como soporte.

*Blasco y col. (1998)* estudiaron el efecto de la adición de diferentes óxidos metálicos de transición (W, Mo, Fe y Cr) a los catalizadores VMgO empleados en la DHOX de n-butano con el fin de determinar su mejor desempeño catalítico. Encontraron que el óxido de molibdeno presenta el mejor desempeño en cuanto a actividad y selectividad.

*Dejuz y col. (1999)* estudiaron el efecto de la adición de iones de Mo (bajo la forma de  $MoO_3$ ) al catalizador VMgO empleado en la DHOX de n-butano. Encontraron que favorece la selectividad hacia los productos de deshidrogenación. De hecho, el mejor catalizador contenía una mezcla de 17% de óxido de molibdeno en una relación atómica  $Mo/V=0,6$ . Al parecer la presencia de molibdeno favorece la selectividad hacia 1,3-butadieno porque produce una rápida deshidrogenación de buteno hacia 1,3-butadieno.

*López Nieto y col. (2000)* estudiaron la DHOX de n-butano y 1-buteno sobre catalizadores de vanadio soportado sobre alúmina ( $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con y sin presencia de potasio como promotor y encontraron que muestran una baja selectividad hacia los productos de deshidrogenación debido a una reacción de isomerización de las olefinas (a bajas temperaturas, 400°C) y a la formación de óxidos de carbono (a altas temperaturas, 500°C) sobre los sitios ácidos. La adición de potasio al catalizador  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuye el número de sitios ácidos de *Lewis* y mejora la selectividad hacia los productos de deshidrogenación (1-buteno, 2-buteno y 1,3-butadieno). Probablemente esto se deba a una interacción directa del K con los sitios ácidos o/a una mayor dispersión de la especie vanadio. La adición de potasio disminuye la reducibilidad de la especie  $\text{V}^{+5}$ . Además, propusieron un posible esquema de reacción para la DHOX de n-butano, en el cual el 1,3-butadieno se forma a partir de los butenos por medio de una reacción consecutiva que involucra un mecanismo alílico. Al parecer el oxígeno reticular sólo está involucrado en la formación de las monolefinas (1-buteno, 2-buteno) y diolefinas, mientras que las especies de oxígeno adsorbido están involucradas en las reacciones de oxidación profunda. Con el catalizador  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se obtuvo 2-buteno como producto principal y una relación trans/cis 2-buteno=1,27 a baja temperatura, mientras que a alta temperatura, se obtuvo  $\text{CO}_x$  como producto principal y una relación trans/cis 2-buteno=1,29. Con el catalizador  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovido con potasio se obtuvo 1-buteno como producto principal y una relación trans/cis 2-buteno=0,97 a baja temperatura, en cambio a alta temperatura se obtuvo 1,3-butadieno como producto principal y una relación trans/cis 2-buteno=0,95. En ambos catalizadores, la selectividad hacia las monolefinas disminuye con el aumento de la conversión de n-butano. La selectividad hacia 1,3-butadieno disminuye con el aumento de la conversión de n-butano en los catalizadores  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  pero aumenta en los catalizadores  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovidos con potasio, sin embargo éste último posee una menor actividad catalítica.

*Blanco y Reynoso (2000)* estudiaron la reacción de DHOX de n-butano empleando catalizadores VMgO/SiO<sub>2</sub> con el fin de determinar el efecto de dicho soporte sobre la actividad y selectividad del catalizador VMgO en el rango de temperatura de 475-550°C y empleando diferentes tiempos de contacto (10, 20 y 40 gr. catalizador/(moles C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/h)). Encontraron que el catalizador que presenta una relación atómica de Mg/V=4 y una concentración de 30%SiO<sub>2</sub> arroja el mayor desempeño catalítico. Los productos principales fueron: CO, CO<sub>2</sub>, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y 1,3-butadieno. La selectividad total hacia las olefinas tiende a disminuir a medida que aumenta la conversión de n-butano y la temperatura de reacción, mientras que la selectividad hacia los óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>) tiende a aumentar. La selectividad hacia los productos de deshidrogenación aumenta a menor tiempo de contacto. Al aumentar el contenido de sílice (SiO<sub>2</sub>) la actividad catalítica disminuye independientemente del método de preparación usado, por lo tanto el catalizador VMgO sin soportar muestra los mayores valores de actividad y selectividad. Al parecer, la sílice aporta sitios ácidos a la superficie del catalizador y en consecuencia la selectividad hacia las olefinas tiende a disminuir porque se favorecen las reacciones de oxidación profunda. Con el catalizador VMgO/30%SiO<sub>2</sub> y Mg/V=4, obtuvieron una máxima selectividad total hacia las olefinas de 87,9% para una conversión de n-butano del 7,9%. Al aumentar la relación atómica Mg/V, la selectividad hacia las olefinas tiende a disminuir. Al parecer un alto contenido de vanadio, tiende a formar especies de vanadio en coordinación octaédrica que favorecen la formación de óxidos de carbono, mientras que un bajo contenido de vanadio tiende a formar especies de vanadio en coordinación tetraédrica que favorecen la formación de las olefinas. Con el catalizador VMgO/30%SiO<sub>2</sub> y V/Mg=12 obtuvieron una máxima selectividad total hacia las olefinas de 87,3% para una conversión de n-butano del 5%.



*Pilonieta (2001)* estudió la reacción de DHOX de n-butano empleando catalizadores VMgO soportados sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sepiolita así como también catalizadores VMgO promovidos con galio y antimonio en el rango de temperaturas entre 475°C y 550°C con una relación molar de alimentación de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=4/8/88 y un tiempo de contacto de 10 gr. catalizador/(moles C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/h). El catalizador VMgO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó ser el más activo y selectivo para la DHOX de n-butano. La temperatura de reacción favorece la conversión de n-butano y la formación de óxidos de carbono. El 1,3-butadieno y los óxidos de carbono son los productos principales de la reacción formados a partir del 1-buteno y 2-buteno, que son los productos secundarios. Para la serie de catalizadores promovidos, se evidenció que el precursor utilizado para la preparación de los mismos afecta significativamente su desempeño, siendo más activos los preparados con oxalato de vanadilo que los preparados con metavanadato de amonio. Al parecer el oxalato de vanadilo induce la oxidación directa del hidrocarburo por medio de un mecanismo no selectivo. Un aumento de la relación Mg/Ga/V favorece la formación de óxidos de carbono y disminuye la selectividad hacia las olefinas, particularmente cuando el catalizador se prepara con oxalato de vanadilo. La adición de antimonio-Sb disminuye la actividad, favorece las reacciones de oxidación y afecta la distribución final de los productos. Un aumento de la relación Mg/Sb/V disminuye la selectividad hacia las monolefinas y 1,3-butadieno. La adición de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora considerablemente la actividad del catalizador VMgO. Un aumento del contenido de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no afecta la distribución final de los productos. La adición de 30%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al catalizador VMgO, incrementa su actividad, favorece la formación de butenos pero disminuye considerablemente la selectividad hacia 1,3-butadieno. Un aumento del contenido de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afecta negativamente el desempeño del catalizador VMgO porque se generan reacciones de craqueo del hidrocarburo. La adición de sepiolita no afecta la actividad del catalizador pero disminuye la selectividad hacia los productos de deshidrogenación y favorece las reacciones de oxidación de las olefinas intermedias. La selectividad hacia 1,3-butadieno disminuye en el siguiente orden:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Sepiolita > 30%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 50%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Cuervo y Granieri (2002)* estudiaron la reacción de DHOX de n-butano empleando catalizadores VMgO soportados sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como también catalizadores VMgO promovidos con Ga, Sb, Mo y Bi con el fin de determinar el efecto de dichos soportes y promotores sobre la actividad y selectividad del catalizador VMgO, en el rango de temperatura de 400-550°C, empleando un tiempo de contacto de 5 gr. catalizador/(moles n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/h) y una relación molar de alimentación de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=4/8/88. Para todos los catalizadores estudiados, encontraron que la selectividad hacia 1,3-butadieno y compuestos oxigenados aumenta con la conversión de n-butano y la temperatura de reacción mientras que la selectividad hacia monoolefinas y total disminuye. Las olefinas (trans-2-buteno, cis-2-buteno y 1-buteno) son los productos principales de la reacción y a partir de ellos, se forman el 1,3-butadieno y los óxidos de carbono. Los catalizadores con relación Mg/V=4 son más activos pero menos selectivos que los de relación V/Mg=12 y al alcanzar los 550°C disminuye levemente su actividad pero aumenta su selectividad hacia las olefinas. Para la serie de catalizadores soportados, el catalizador VMgO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó ser el más activo y selectivo para la DHOX de n-butano. De hecho, con la adición de 30% $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene un catalizador más activo que el VMgO con una alta selectividad hacia butenos. El catalizador con 30%SiO<sub>2</sub> resultó ser menos activo que el catalizador VMgO con una mayor selectividad hacia óxidos de carbono. El catalizador VMgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró un leve aumento de actividad con respecto al catalizador VMgO y una disminución de la selectividad hacia los productos de deshidrogenación. Para la serie de catalizadores promovidos, la adición de Sb, Mo y Bi disminuye grandemente la actividad del catalizador y la selectividad hacia los productos de deshidrogenación. De hecho, la adición de Mo favorece la formación de butenos, la adición de Sb favorece la formación de 1,3-butadieno y la adición de Bi genera el catalizador menos activo y selectivo. El catalizador promovido con Ga mostró los mejores resultados catalíticos, especialmente cuando se prepara con oxalato de vanadilo, por lo tanto el precursor usado en la preparación del catalizador afecta marcadamente su desempeño catalítico.

De Risci y Rosillo (2003) estudiaron la reacción de DHOX del n-butano y del n-pentano empleando catalizadores VMgO promovidos con galio, antimonio, bismuto y molibdeno así como también catalizadores VMgO soportados sobre 30% y 31% en peso de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el fin de determinar el efecto de estos soportes y promotores sobre la actividad y selectividad del catalizador VMgO para una relación molar de alimentación de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=4/8/88, un rango de temperaturas de 400-550°C y diversos tiempos de contacto (5, 10 y 15 gr. catalizador/(moles C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/h)). Los productos de reacción fueron 1-buteno, 2-cis-buteno, 2-trans-buteno, 1,3-butadieno y óxidos de carbono. Encontraron que un aumento de la temperatura de reacción incrementa la conversión de n-butano y en consecuencia disminuye la selectividad hacia las monoolefinas pero aumenta la selectividad hacia las diolefinas, indistintamente del tiempo de contacto empleado. Igualmente, la conversión de n-butano se incrementa al aumentar el tiempo de contacto. La adición de dichos promotores no mejora significativamente el desempeño catalítico del catalizador VMgO sin embargo el promovido con Ga presentó la mayor selectividad hacia las diolefinas mientras que el promovido con Mo presentó la mayor selectividad hacia las monoolefinas. El desempeño de los catalizadores soportados resultó ser superior al de los catalizadores promovidos y de hecho el catalizador soportado sobre 30%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue más selectivo hacia butenos mientras que el catalizador soportado sobre 31%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue más selectivo hacia 1,3-butadieno.

### **8.1.3. DHOX de Isobutano.-**

El isobuteno tiene particularmente una alta demanda como alimentación de reserva en la producción de compuestos oxigenados, tales como, el metil éter terbutilo (MTBE), el cual es un aditivo usado en la gasolina reformulada. Según, *Matsuda y col. (1991)* <sup>(54)</sup> actualmente la mayoría del isobuteno es producido industrialmente por medio de la reacción endotérmica de deshidrogenación catalítica del isobutano empleando un catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 900K. Muchos investigadores intentan no sólo mejorar el rendimiento a isobuteno, sino también, la estabilidad del catalizador y la economía del proceso.

La DHOX del isobutano es potencialmente mucho más económica. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico la formación de óxidos de carbono se ve más favorecida que la formación de isobuteno y en consecuencia la selectividad hacia isobuteno disminuye a medida que aumenta la conversión del isobutano.

*Vislovskiy y col. (2000a)* prepararon catalizadores máxicos ( $\text{VSb}_{0,1}\text{O}_x$ ) y soportados ( $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) para evaluar su desempeño catalítico en la DHOX de isobutano en un reactor de lecho fijo de cuarzo que opera a  $550^\circ\text{C}$ , con un tiempo de contacto 4 segundos y una relación molar de alimentación de  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{He}=20/10/70$ . Encontraron que los catalizadores  $\text{VSb}_y\text{O}_x$  soportados son más activos y selectivos que los máxicos. De hecho, con el catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15% en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y 2,73% en peso de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) después de 1 hr de reacción se obtuvo una conversión de isobutano del 39,6% y una selectividad hacia productos de deshidrogenación del 68% y luego de 2 hrs de reacción se obtuvo una conversión del 36,5% y una selectividad del 70,2%. El catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15% en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) mostró un alto desempeño debido a la gran reactividad de las especies  $\text{VO}_x$ .

Para este catalizador, después de 1 hora de reacción se obtuvo una conversión de 39,5% y una selectividad del 63,6% y luego de 2,5 horas se obtuvo una conversión del 29,5% y una selectividad del 61,1%. Al parecer la adición de Sb mejora la cantidad de especies de oxígeno activo y su reactividad durante la transformación redox. Además, las velocidades de oxidación y reducción del vanadio son más altas. Con el catalizador  $\text{VSb}_y\text{O}_x$  soportado se obtiene una mayor estabilidad y una disminución en la formación de coque en comparación con el catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

*Vislovskiy y col. (2000b)* estudiaron la influencia de la configuración del reactor, del tamaño de partícula de los sólidos y del espacio vacío del reactor sobre la DHOX de n-propano e isobutano. En un reactor de cuarzo en forma de “U”, lograron altas conversiones del alcano con selectividades hacia las olefinas relativamente bajas.

Para empacar el reactor, emplearon diferentes sólidos (cuarzo,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y catalizadores basados en óxidos de V-Sb con ciertos aditivos tales como: Cr, Sn, Ni, Bi, Ba) y notaron que los parámetros globales de la reacción (actividad, rendimiento y selectividad) cambian drásticamente durante la misma, probablemente porque dependen fuertemente de la naturaleza química de dichos sólidos y de su tamaño de partícula. Además, establecieron que la etapa de terminación de la reacción de cadena en la fase gas ocurre sobre la superficie de algún material sólido y que existen ciertos sólidos capaces de generar radicales libres, los cuales a su vez pueden abrir nuevos caminos de reacción tanto en la fase gas como en la superficie del sólido. Las conversiones del  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  varían desde el 1,3% (cuando se empaca con partículas de cuarzo) hasta 34,5% (en presencia de catalizadores  $\text{VSbCr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) con selectividades hacia  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  superiores al 75%. Al aumentar el tamaño de partícula del catalizador, la conversión del alcano tiende a incrementarse, como consecuencia de una mayor contribución de los procesos en fase gas.

#### **8.1.4. DHOX de n-Pentano.-**

Los estudios realizados en la DHOX de n-pentano son bastante limitados y generalmente se enfocan en la obtención de productos específicos, como el anhídrido maléico o ftálico por medio de la oxidación selectiva de dicho alcano.

*Korili y col. (1996)* estudiaron la DHOX del n-pentano empleando catalizadores  $\text{VMgO}/\text{Sb}_2\text{O}_4$  ( $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{Sb}_2\text{O}_4$  y  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8/\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) a 300-500°C, con una presión muy cercana a la atmosférica y un flujo de alimentación de gas total de 25  $\text{cm}^3/\text{min}$  que consiste de 3,5% volumen de  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ , 3,5% volumen de  $\text{O}_2$  y el resto de gas inerte ( $\text{He}$  ó  $\text{N}_2$ ). Los productos de la reacción fueron: 1-penteno, trans y cis-2-penteno, trans y cis-1,3-pentadieno,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , vapor de agua y pequeñas cantidades de etano y propano, como consecuencia de la reacción de craqueo del alcano.

Encontraron que la fase ortovanadato de magnesio es mucho más activa que la fase pirovanadato de magnesio con selectividades hacia las olefinas muy similares, por ejemplo a 500°C, el catalizador orto para una conversión de n-pentano de 27,9% arroja una selectividad hacia 1-penteno del 14%, mientras que el catalizador piro para una conversión de 24,1% arroja una selectividad de 15%. Por otro lado, el catalizador  $Mg_2V_2O_7/Sb_2O_4$  es el menos activo pero el más selectivo hacia las olefinas  $C_5$ , por ejemplo, a 500°C se obtuvo para una conversión de n-pentano del 15,1% una selectividad hacia 1-penteno del 39%. Los resultados de la caracterización revelaron que todos los catalizadores permanecen prácticamente inalterados durante la reacción. La alta pureza de las fases de orto y piro vanadato, preparados con los complejos de vanadio con ácido nítrico, demuestra que son catalizadores efectivos para la DHOX de n-pentano.

*Acevedo (2002)* estudió el efecto de la adición de ciertos promotores (Ga y Sb) y soportes ( $\alpha-Al_2O_3$ , sepiolita y  $SiO_2$ ) preparados con diferentes precursores (metavanadato de amonio y oxalato de vanadilo) sobre las propiedades catalíticas (actividad catalítica y selectividad) de los catalizadores VMgO usados en la DHOX de n-pentano. Los productos principales de la reacción fueron: 1-penteno, cis-2-penteno, trans-2-penteno, 1,3-cis-pentadieno, 1,3-trans-pentadieno, CO y  $CO_2$ . Al aumentar la temperatura de la reacción, la conversión de n-pentano aumenta y en consecuencia aumenta la selectividad hacia los óxidos de carbono y las diolefinas mientras que disminuye la selectividad hacia monolefinas y olefinas totales. Al parecer los sitios activos y selectivos para la DHOX de n-pentano están relacionados con la presencia de especies  $V^{+5}$  en coordinación tetraédrica. Para la serie de catalizadores promovidos, se encontró que el método de preparación influye en la actividad y en la selectividad hacia los productos de deshidrogenación. Los catalizadores preparados con oxalato de vanadilo muestran una mayor actividad, particularmente los que poseen un bajo contenido de vanadio y galio. Un aumento del contenido de vanadio en el catalizador tiende a formar óxidos de carbono. La adición de Sb disminuye la selectividad total hacia las olefinas e influye en la distribución final de los productos.

Para la serie de catalizadores soportados, se encontró que las propiedades catalíticas dependen de la naturaleza del soporte empleado. De hecho, la adición de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  no mejora la actividad del catalizador ni afecta la distribución final de productos, sin embargo el catalizador con 30% en peso de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta una mayor actividad y selectividad hacia las monoolefinas. La adición de sepiolita y  $\text{SiO}_2$  no tiene un efecto significativo sobre las propiedades catalíticas del catalizador  $\text{VMgO}$  ya que sus valores de actividad y selectividad son muy similares a los del catalizador sin soportar, y además favorece las reacciones de oxidación en vez de las de deshidrogenación.

*De Risci y Rosillo (2003)* estudiaron la reacción de DHOX del n-butano y del n-pentano empleando catalizadores  $\text{VMgO}$  promovidos con galio, antimonio, bismuto y molibdeno así como también catalizadores  $\text{VMgO}$  soportados sobre 30% y 31% en peso de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con el fin de determinar el efecto de estos soportes y promotores sobre la actividad y selectividad del catalizador  $\text{VMgO}$  para una relación molar de alimentación de  $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{O}_2/\text{N}_2=4/8/88$ , un rango de temperaturas de 300-530°C y diversos tiempos de contacto (5, 10 y 15 gr. catalizador/(moles  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ /h)). Los productos de reacción fueron 1-penteno, trans-pentenos, cis-pentenos, trans-1,3-pentadieno y óxidos de carbono. Encontraron que un aumento de la temperatura de reacción incrementa la conversión de n-pentano y en consecuencia disminuye la selectividad hacia las monoolefinas pero aumenta la selectividad hacia las diolefinas, indistintamente del tiempo de contacto empleado. Igualmente, la conversión de n-pentano se incrementa al aumentar el tiempo de contacto. La adición de dichos promotores no mejora significativamente el desempeño catalítico del catalizador  $\text{VMgO}$  sin embargo el promovido con Mo mostró la mayor selectividad hacia las monoolefinas mientras que el promovido con Bi mostró la mayor selectividad hacia las diolefinas. Los catalizadores soportados superaron a los promovidos. El catalizador soportado sobre 31%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultó ser más selectivo hacia los pentenos mientras que el soportado sobre 30%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue más selectivo hacia los pentadienos.

### 8.1.5. DHOX de Etilbenceno.-

Según *Cavani y Trifiró (1995)* actualmente la producción comercial de estireno se basa principalmente en la deshidrogenación catalítica del etilbenceno empleando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$  como catalizadores, con la adición de ciertos promotores, tales como,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MoO}_3$ . Las condiciones típicas de operación son: una temperatura de 540-650°C, presión atmosférica de 1,97 atm y una relación molar de vapor/hidrocarburo de 4-20. Bajo estas condiciones, se obtiene una conversión de etilbenceno de 30-40% y una selectividad hacia estireno del 90%.

En el proceso de DHOX de etilbenceno se mantienen las mismas ventajas, mencionadas anteriormente, sobre la deshidrogenación catalítica tradicional, en cuanto a que la reacción es exotérmica, su entalpía es de  $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -29,7 \text{ Kcal/mol}$  y no posee limitaciones termodinámicas. Sin embargo para poder llevarla a cabo se requieren catalizadores altamente activos y selectivos, donde la mayoría de las veces tener ambas propiedades catalíticas presentes en el mismo catalizador es difícil de lograr. Según *Cavani y Trifiró (1995)* <sup>(19)</sup> y *Vrieland y col. (1991)* <sup>(72)</sup> uno de los inconvenientes principales para llevarla a cabo de manera exitosa es la baja selectividad del catalizador debido a la formación indeseable de óxidos de carbono.

Según *Ardissone y col. (1999)* el interés comercial en la producción de estireno es debido a su uso intensivo en la fabricación de plásticos y a sus aplicaciones en la producción de caucho sintético. Al igual que otros productos petroquímicos, actualmente existe una expansión en la demanda mundial de estireno y se estima un aumento en la capacidad de producción de 11,4 millones de toneladas para el período 1995-2005, con lo cual la capacidad de producción mundial de estireno aumentará a 29,5 millones de toneladas para el 2005.



A diferencia del proceso tradicional de deshidrogenación catalítica del etilbenceno, el proceso de DHOX representa una buena alternativa que busca: aumentar los niveles de conversión del etilbenceno, disminuir los costos de separación, disminuir e incluso eliminar el uso de vapor sobrecalentado para así aumentar la capacidad de producción, reducir los costos energéticos y lograr alcanzar altas selectividades para disminuir el costo de materia prima por consumo de etilbenceno.

*Vrieland y col. (1991)* han demostrado por medio de cálculos que para lograr que el proceso de DHOX de etilbenceno sea económicamente atractivo desde el punto de vista comercial, se requiere de un catalizador que convierta más del 40% del etilbenceno y arroje una selectividad hacia estireno superior al 85%.

*Alkhazov y col. (1968)* relacionaron las energías de enlace con la actividad y selectividad de los óxidos empleados como catalizadores y encontraron que los óxidos de Co, Ni y Mn (17-20 Kcal/mol) son muy activos mientras que los óxidos de Mo, V y W (40 Kcal/mol) son muy selectivos para la DHOX de etilbenceno.

*Vadekar (1974)* estudió la reacción de DHOX del etilbenceno a estireno empleando catalizadores basados en óxidos de hierro, cromo y magnesio (Fe, Cr y Mg) soportado sobre alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y utilizando  $\text{H}_2\text{S}$  como promotor. Operando a  $650^\circ\text{C}$ , logró obtener para una conversión de etilbenceno del 82% una selectividad hacia estireno del 72%. El inconveniente de este proceso consistía en la recuperación o consumo del  $\text{H}_2\text{S}$ , compuesto de alta toxicidad.

## **CAPITULO IV.-**

En este capítulo se hace una descripción detallada acerca de cada uno de los elementos que componen el sistema utilizado para llevar a cabo las diferentes pruebas catalíticas. Se abordan aspectos de construcción, funcionamiento y control así como también de los materiales empleados (catalizadores y gases). Finalmente, se describe la metodología experimental usada para realizar cada una de los ensayos.

### **9. Descripción del Sistema Catalítico.-**

El sistema utilizado para realizar las diferentes evaluaciones catalíticas fue desarrollado en las instalaciones del taller anexo al Laboratorio de Ingeniería Química e instalado para su puesta en marcha y validación en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, como parte del proyecto que se desarrolla en conjunto con el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia-España y el cual está financiado por el FONACIT.

El sistema catalítico propuesto está integrado por un microreactor catalítico acoplado en línea a un cromatógrafo de gas por medio de una válvula de 10 vías que le envía un pulso de la corriente de salida del microreactor para llevar a cabo el análisis de los productos de la reacción de DHOX de n-propano en propeno. En el sistema se pueden distinguir tres (3) elementos principales: el microreactor catalítico, la válvula de 10 vías o válvula de multivías y el cromatógrafo de gas.

#### **9.1. Microreactor Catalítico.-**

El microreactor es tubular de lecho fijo, opera con alimentación continua de n-propano y consta de tres (3) secciones principales: un horno, un tubo catalítico y un casco.

### **9.1.1. Horno.-**

Es un cilindro macizo de acero inoxidable tipo 316 que posee 4 cm de diámetro, 8 cm de altura y actúa como cámara de calentamiento. Además, posee una perforación de mayor diámetro en el centro realizada con un torno (puede usarse una máquina frezadora para un mejor acabado) que contiene el tubo catalítico y tres perforaciones de menor tamaño para colocar las resistencias eléctricas tipo cartucho de 200 Vatios y 120 Voltios cada una, las cuales están conectadas en paralelo a una fuente de poder.

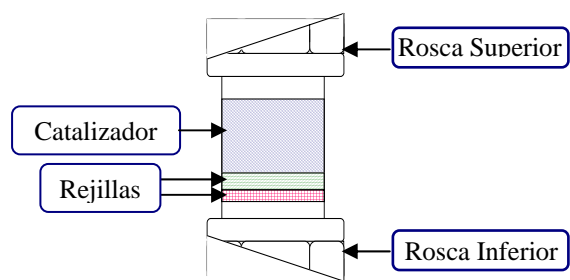
Este horno es capaz de suministrar la cantidad de calor necesaria para llevar a cabo la reacción de DHOX a la temperatura requerida de 540°C e incluso a una temperatura superior. Se sabe, que la conversión del alcano es directamente proporcional a la temperatura de la reacción y a partir de 550°C aproximadamente se producen reacciones de craqueo. Sin embargo, con el valor de temperatura de operación de 540°C se pretende lograr la máxima conversión posible de n-propano sin llegar a sobrepasar los 550°C y con ello generar reacciones indeseables de craqueo de dicha parafina.

La temperatura de la reacción se mide directamente por medio de una termocupla o termopar de Cromel-Alúmina colocada de manera transversal a la pared interna del horno, es decir, muy cerca del sitio de reacción. La señal recogida es analizada por un controlador marca Nesler modelo OMEGA.

### **9.1.2. Tubo Catalítico.-**

Es un tubo también en acero inoxidable tipo 316 que posee 4 cm de longitud y 1/8 pulg de diámetro cuya función principal es la de albergar el lecho catalítico.

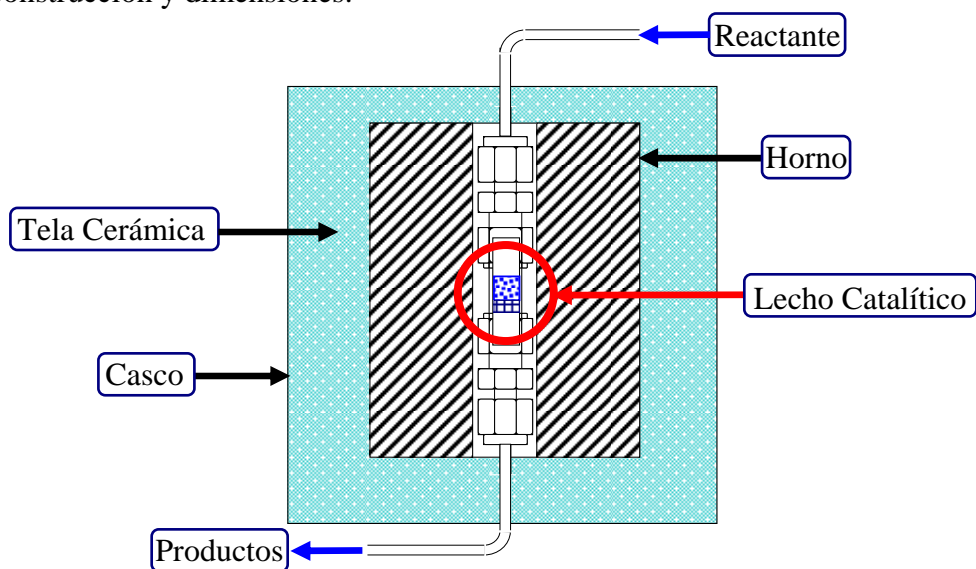
A continuación, en la figura N° 12 se muestra el lecho catalítico generado.



**Figura N° 12.- Lecho Catalítico.-**

### 9.1.3. Casco.-

Es un cilindro de latón comercial que posee 14,5 cm de diámetro y 15 cm de altura, que actúa como cubierta externa y en cuyo interior se encuentra el horno macizo aislado con tela cerámica. Además, posee dos tapas circulares con perforaciones de 7 cm de diámetro cada una, siendo una fija y otra móvil. La tapa inferior o de fondo está soldada al borde del cilindro mientras que la tapa superior está sostenida sobre 4 topes rectangulares (2 cm de largo y 1 cm de ancho) soldados a la pared interna del casco y provistos de tornillos y tuercas respectivas. A continuación en la figura N° 13 se muestra un corte transversal del microreactor catalítico empleado en el presente trabajo y en la figura N° 39 de los Anexos pueden verse las especificaciones en cuanto a su construcción y dimensiones.



**Figura N° 13.- Microreactor Catalítico.-**

## 9.2. Válvula de 10 Vías (Válvula de Multivías).-

Es un elemento de control construido en acero inoxidable de forma circular provisto de diez (10) orificios enumerados que se encarga de transportar un volumen fijo de la corriente de salida del microreactor (productos de la reacción) hacia el cromatógrafo usando una corriente de inerte como gas de arrastre. Generalmente la multiválvula es accionada automáticamente por medio de un actuador pero en esta ocasión es activada manualmente por medio de una palanca de acero inoxidable.

La válvula de 10 vías consta de dos (2) posiciones fundamentales: Una posición “A” en la cual la corriente de producto entra por un orificio de la válvula de 10 vías, llena un rizo que posee una capacidad de 1 cc y luego sale por otro orificio para venteo, en esta posición se carga el rizo con un volumen fijo de producto para ser analizado posteriormente en un cromatógrafo de gas. Una posición “B” donde el volumen de producto contenido en el rizo es arrastrado por una corriente de nitrógeno proveniente del cromatógrafo y se encarga de conducir el producto de la reacción hacia el equipo de análisis, produciéndose de esta manera la inyección de la muestra. En las figuras N° 40 y N° 41 de los Anexos puede verse la respectiva posición. A continuación, en la figura N° 14 se muestra una vista lateral y frontal de la válvula de 10 vías (válvula de multivías) utilizada en el presente trabajo.

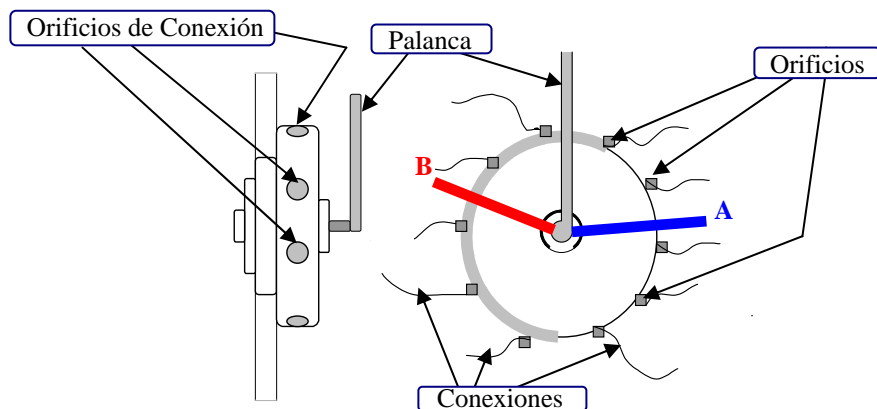


Figura N° 14.-Válvula de 10 Vías (Válvula de Multivías).-

### 9.3. Cromatógrafo de Gas.-

Para el análisis de los productos, se emplea un cromatógrafo de gas *Hewlett Packard* (HP) modelo 5840A provisto de una columna empacada Chromosorb modelo Supelco 1-2809-U 23% Sp-1700 80/100 que posee 30 pies de largo y 1/8 pulg de ancho, la cual permite analizar los compuestos orgánicos a una temperatura máxima de operación de 120°C.

Además, el cromatógrafo está provisto de un detector de ionización de llama (FID) para la identificación del propileno como único producto de interés y por supuesto del n-propano sin reaccionar en la reacción de DHOX de n-propano. Tiene como limitación experimental el hecho de no poseer un detector katarométrico de conductividad térmica (KTC) para la identificación de productos oxigenados, tales como, vapor de H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>. Por esta razón, sólo se cuantifica el contenido de oxigenados con óxidos de carbono o COx. Se identifica el comportamiento de la conversión del alcano, del rendimiento de propileno con respecto al tiempo de reacción. En la hoja N° 4 de los Anexos se muestran las fórmulas usadas para determinar las propiedades mencionadas.

Los resultados del análisis son recogidos en un terminal HP modelo 18850A a través de un papel térmico tipo fax denominado cromatograma el cual proporciona información gráfica y numérica. La información gráfica viene dada por medio de la formación de picos con su correspondiente tiempo de retención asociado para cada producto y que se encuentran ubicados sobre una línea base o de referencia. La información numérica (analítica) viene dada por medio de la integración de las áreas de cada uno de los picos formados y también en área porcentual o simplemente porcentaje másico.

#### **9.4. Funcionamiento General del Sistema Catalítico.-**

El sistema catalítico empleado para llevar a cabo el proceso de DHOX de n-propano funciona de la siguiente manera:

El n-propano contenido en un cilindro de alta presión se alimenta de manera continua y directamente a un microreactor catalítico provisto de un controlador de temperatura. Específicamente dentro del tubo catalítico del microreactor se produce una reacción entre el hidrocarburo y el catalizador, es decir, una reacción catalítica heterogénea que trae como consecuencia la formación de diversos productos: n-propano sin reaccionar, propileno, CO<sub>2</sub>, CO y vapor de H<sub>2</sub>O.

Seguidamente la corriente de salida del microreactor o de productos entra a una válvula de 10 vías (válvula de multivías) que como ya se dijo anteriormente consta de dos (2) posiciones básicas: posición “A” (posición de carga de productos) y posición “B” (posición de descarga de productos). En ésta última posición se produce la inyección del volumen fijo de muestra de productos, también conocido como pulso, a un cromatógrafo de gas, gracias a una corriente de N<sub>2</sub>, proveniente del cromatógrafo de gas, que actúa como gas inerte de arrastre de los productos.

El análisis de los productos es recogido en un terminal, para luego analizar particularmente el comportamiento de la conversión del n-propano y del rendimiento de propileno con respecto al tiempo transcurrido de la reacción de DHOX.

En la figura N° 15 se muestra un diagrama simplificado del sistema catalítico.

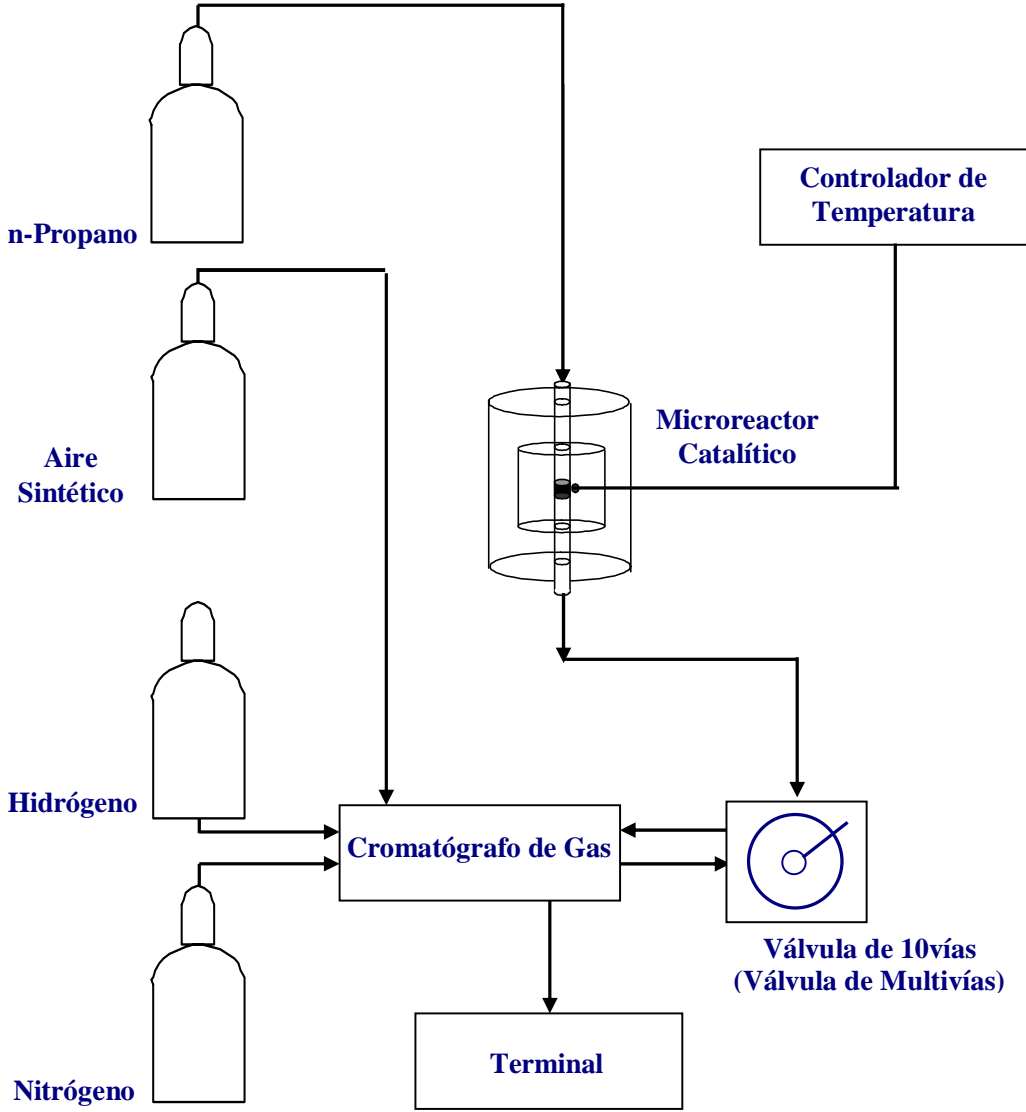


Figura N° 15.- Diagrama General del Sistema Catalítico.



## 9.5. Materiales Empleados.-

Los materiales empleados pueden agruparse en dos (2) categorías:

- a). Gases: n-propano ( $C_3H_8$ ), nitrógeno ( $N_2$ ), hidrógeno ( $H_2$ ) y aire sintético.
- b). Catalizadores.

### 9.5.1. Gases.-

Todos los gases, a excepción del n-propano, fueron suministrados por la empresa *PRAXAIR VENEZUELA, S.A* en cilindros de alta presión de 6 m<sup>3</sup> de capacidad.

El nitrógeno tiene una pureza de 99,999% y se usa para el análisis por cromatografía gaseosa de los productos de la reacción de DHOX.

El hidrógeno tiene una pureza de 99,998% y se usa para el análisis por cromatografía gaseosa de los productos de la reacción de DHOX.

El aire sintético tiene una pureza de 99,997% y se usa para el análisis por cromatografía gaseosa y para el proceso de oxidación del catalizador.

El n-propano es suministrado por la empresa *Matheson* en un cilindro presurizado que contiene 100 lbs (43,56 Kg) de gas a una pureza mínima de 99,0% y se usa como reactante en la reacción.

A continuación en la tabla N° 2 se muestran cada uno de los gases empleados.

**Tabla N° 2.- Gases Empleados.**

Gases		
Nombre	Pureza (%)	Aplicación
Nitrógeno ( $N_2$ )	99,999	Cromatografía Gaseosa y Arrastre de los Productos
Hidrógeno ( $H_2$ )	99,998	Cromatografía Gaseosa
Aire Sintético	99,997	Cromatografía Gaseosa y Oxidación de los Catalizadores
n-Propano ( $C_3H_8$ )	99,0	Reactante de la Reacción

### 9.5.2. Catalizadores.-

Los catalizadores usados pueden agruparse en cuatro (4) categorías:

- a). Tres (3) catalizadores base VMgO ( $V_2O_5/MgO$ ) identificados como A2, A1 y A.
- b). Un (1) catalizador VMgO soportado sobre sílice (30% en peso de  $SiO_2$ ) e identificado como VMgO/30% $SiO_2$ .
- c). Tres (3) catalizadores VMgO promovidos con diferente contenido de molibdeno e identificados como VMgO+0,1Mo; VMgO+0,6Mo y VMgO+1,0Mo respectivamente.
- d). Cuatro (4) catalizadores VMgO promovidos con diferente contenido de galio e identificados como VMgO+0,1Ga; VMgO+0,3Ga; VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga respectivamente.

Todos los catalizadores a evaluar vienen bajo la forma de polvo y fueron preparados siguiendo un método volumétrico por el personal técnico del Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, a excepción del catalizador base VMgO identificado como A2 de color blanco, que fue preparado y caracterizado en el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia-España.

Aunque no se conoce de manera precisa el método de preparación empleado en la síntesis del catalizador A2 y tampoco está dentro de los objetivos planteados, se formulan catalizadores similares a través de la incorporación de variantes en la forma de dilución (%m/m, %v/v) de sus componentes catalíticos. En consecuencia, el catalizador A1 se presenta como un polvo amarillento y el A como un polvo de color blanco a pesar de que ambos pertenecen a la misma serie de catalizadores base.

A continuación, en la tabla N° 3 se muestran cada uno de los catalizadores utilizados.

**Tabla N° 3.- Catalizadores Empleados.**

<b>Catalizadores Base</b>			
<b>Nombre</b>	<b>Relación Atómica Mg/V</b>	<b>Precursor</b>	
A2 (VMgO-Método Español) A1 (Polvo Amarillo) A (Polvo Blanco)	4/1	Oxalato de Vanadilo	
<b>Catalizadores Promovidos</b>			
<b>Nombre</b>	<b>Relación Atómica Mg/V/Promotor</b>	<b>Precursor</b>	<b>Promotor</b>
VMgO+0,1Mo	4/1/0,1	Oxalato de Vanadilo	Molibdeno
VMgO+0,6Mo	4/1/0,6		
VMgO+1,0Mo	4/1/1		
VMgO+0,1Ga	4/1/0,1	Oxalato de Vanadilo	Galio
VMgO+0,3Ga	4/1/0,3		
VMgO+0,6Ga	4/1/0,6		
VMgO+1,0Ga	4/1/1		
<b>Catalizador Soportado sobre Sílice</b>			
<b>Nombre</b>	<b>Relación Atómica Mg/V</b>	<b>Soporte</b>	
VMgO/30%SiO <sub>2</sub>	4/1	30%SiO <sub>2</sub>	

### 9.6. Metodología Experimental.-

Para realizar una evaluación catalítica, empleando un catalizador nuevo, se sigue un plan experimental que consta de los siguientes pasos consecutivos: tratamiento del catalizador fresco, montaje del lecho catalítico, oxidación del catalizador, proceso de DHOX de n-propano y desmontaje del lecho catalítico. Por el contrario, si se desea repetir una evaluación catalítica, empleando el mismo catalizador, se oxida nuevamente el catalizador y seguidamente se procede a iniciar el proceso de DHOX de n-propano.

Todos las evaluaciones catalíticas se realizan manteniendo un valor constante de temperatura de reacción (540°C), de presión (1 atm), de tiempo de contacto (25-30 gr. catalizador/(mol C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/h)) y un flujo volumétrico de n-propano (2-3 cc/min) prácticamente puro (99%).

### 9.6.1. Tratamiento del Catalizador Fresco.-

Antes de evaluar el desempeño de un determinado catalizador empleando un microreactor, éste debe poseer un tamaño de partícula adecuado para evitar el posible taponamiento de alguna de las conexiones del equipo experimental. En consecuencia, es necesario emplear un tamaño de partícula de catalizador superior al diámetro de abertura de la rejilla metálica usada como fondo.

Para obtener una distribución uniforme en el tamaño de las partículas de un catalizador determinado entre 250-600 $\mu\text{m}$ , es necesario aplicar una serie de operaciones físicas que involucran el pastillaje (prensado), la molienda, el tamizado y el secado. Esto se corresponde con el tamaño de partícula de 425 $\mu\text{m}$  sugerido por *Van Den Bleek (1969)* <sup>(69)</sup>.

Para llevar a cabo el tratamiento del catalizador fresco hay que tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- a). Inicialmente, pesar 0,80 grs de catalizador fresco en una balanza analítica.
- b). Colocar dicha masa de catalizador en una máquina empastilladora y aplicarle una carga de 5 ton de peso durante 2 min.
- c). Retirar el catalizador en forma de pastilla y colocarlo en un mortero de ágata para molerlo pausadamente.
- d). Tamizar la masa de catalizador usando un par de tamices moleculares *Sieve* N° 30 (600 $\mu\text{m}$ ) y N° 60 (250 $\mu\text{m}$ ) respectivamente, en compañía de la bandeja de recolección.
- e). Colocar la masa retenida en el tamiz *Sieve* N° 60 (250 $\mu\text{m}$ ) en un vidrio reloj y secarla en la estufa por 24 hrs.
- f). Finalmente, pesar 0,20 grs de la masa de catalizador seco e introducirlo rápidamente en el tubo catalítico para formar el lecho catalítico.

### **9.6.2. Montaje del Lecho Catalítico.-**

El montaje del lecho catalítico consiste en introducir la masa de catalizador previamente tratado en el tubo del microreactor, y en consecuencia se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- a). Introducir dos rejillas de tela metálica de aproximadamente 1/8 pulg de diámetro de abertura en el tubo catalítico para actuar como fondo y seguidamente los 0,20 grs del catalizador.
- b). Colocar el tubo catalítico en la prensa para confinar el catalizador en la zona de reacción. Dicha zona debe estar correctamente cerrada.
- c). Conectar nuevamente el microreactor por la parte superior e inferior al casco y verificar que la conexión superior se encuentre a 13 cm por encima del casco metálico para asegurar que el lecho catalítico formado quede en todo el centro del horno.

### **9.6.3. Oxidación del Catalizador.-**

El proceso de oxidación consiste en llevar a la fase activa del catalizador a su máximo estado de oxidación posible. En el caso de los catalizadores base VMgO la fase activa se encuentra bajo la forma de  $V_2O_5$  y por medio de un procedimiento o protocolo de oxidación se busca generar la especie ( $V^{+5}$ ), la cual es la principal responsable de la actividad catalítica en la DHOX de las parafinas.

El protocolo de oxidación se aplica tanto a los catalizadores nuevos o frescos como a los usados, es decir, aquellos que ya han sido sometidos a evaluación.

Antes de llevar a cabo el protocolo de oxidación del catalizador, hay que ajustar el flujo volumétrico de aire en 70 cc/min. Para lograrlo, se emplea la configuración de válvulas usada para llevar a cabo el proceso de DHOX, pero tomando en cuenta las siguientes consideraciones operacionales:

a). Abrir la válvula de la bombona de aire sintético, identificada como V-10, en el “Diagrama de Flujo del Sistema Catalítico” que se muestra en la figura N° 31 de los Anexos y verificar que su presión manométrica sea mayor o igual a 500 psi para evitar variaciones en el flujo de aire. En el caso de que dicha presión se encuentre por debajo de 500 psi, debe sustituir la bombona por una nueva.

b). Regular la presión manométrica de la línea de aire por medio de la válvula V-11 en 20 psi.

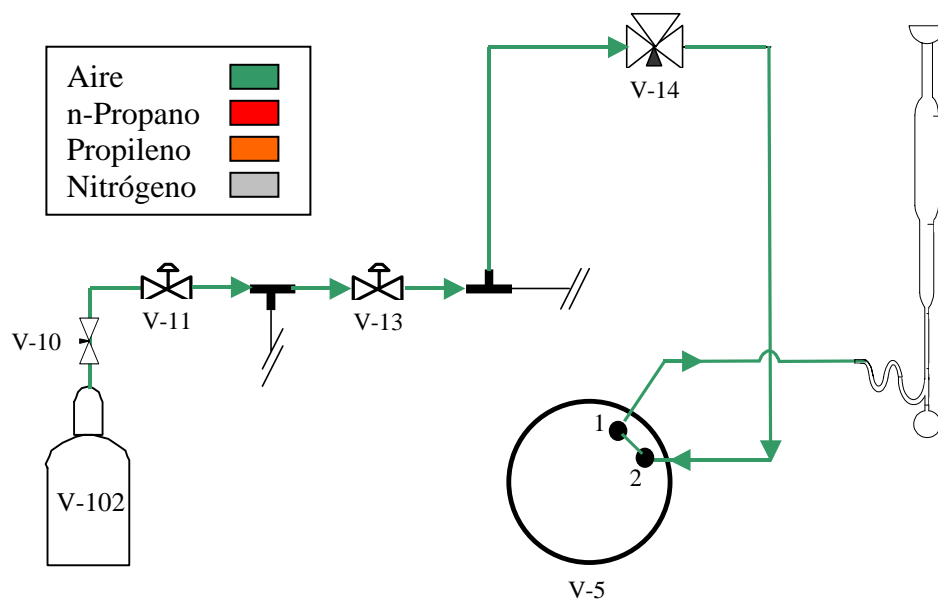
c). Colocar la válvula de paso de flujo, identificada como V-4, en la posición de abertura hacia la corriente de n-propano (cerrada para aire) manteniendo la válvula de la bombona de n-propano, identificada como V-1, cerrada por razones de seguridad.

d). Colocar la otra válvula de paso de flujo, identificada como V-14, en la posición de cierre hacia la corriente de n-propano (abierta para aire). Las válvulas de paso V-4 y V-14 empleadas en el sistema catalítico experimental poseen una identificación en la llave que indica por medio de la punta de una flecha la posición de abertura.

e). Abrir la válvula de aguja reguladora del flujo de aire, identificada como V-13, hasta obtener un flujo volumétrico de 70 cc/min. Para medir dicho valor de flujo, colocar el burbujómetro en el orificio de venteo N° 1 de la válvula de 10 vías, identificada como V-5 y colocada en la posición “A”.

Una vez que el flujo de aire ha pasado por las válvulas V-10, V-11, V-13 y V-14, entra por el orificio identificado con el N° 2 de la válvula de 10 vías y sale por otro orificio identificado con el N° 1, donde el flujo es medido por medio del burbujómetro.

A continuación en la figura N° 16 se muestra el recorrido del flujo de aire para su posterior medición. Se ha adoptado un código de colores para identificar el tipo de flujo a través de la línea.

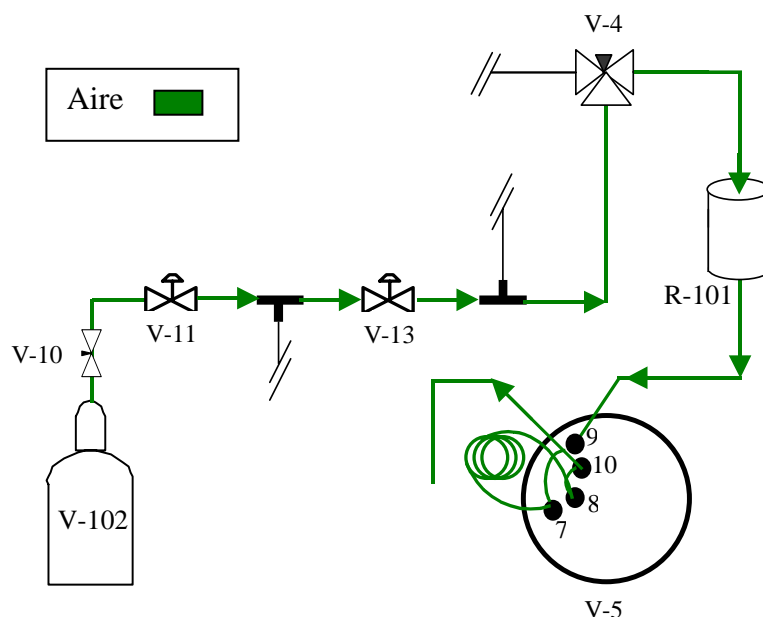


**Figura N° 16.- Recorrido del Flujo de Aire y su Medición.**

Al ajustar el flujo de aire, se procede a aplicar la configuración de válvulas del proceso oxidación de acuerdo a las siguientes consideraciones operacionales:

- a). Colocar la válvula de paso de flujo, identificada como V-4, en la posición de abertura hacia la corriente de aire (cerrada para n-propano) manteniendo la válvula de la bombona de n-propano, identificada como V-1, cerrada por razones de seguridad.
- b). Colocar la otra válvula de paso de flujo, identificada como V-14, en la posición de cierre hacia la corriente de aire (abierto para n-propano).

Una vez que el flujo de aire ha pasado por la válvulas V-10, V-11, V-13, V-4 y a través del lecho catalítico contenido en el microreactor, identificado como R-101, entra por el orificio identificado con el N° 9 de la válvula de 10 vías, identificada como V-5 y colocada en la posición "A", llena el rizo R1 (con capacidad de 1 cc) identificado con los números 7 y 8 respectivamente y sale para venteo por otro orificio identificado con el N° 10. A continuación, en la figura N° 17 puede verse el recorrido del flujo de aire por el sistema durante el proceso de oxidación.



**Figura N° 17.- Recorrido del Flujo de Aire durante el Proceso de Oxidación.**

c). Finalmente, aplicar el protocolo de oxidación al catalizador que va a ser sometido a evaluación.

#### **9.6.3.1. Protocolo de Oxidación del Catalizador.-**

Para llevar a cabo el protocolo de oxidación del catalizador, se deben programar cada una de las variables del controlador de temperatura de acuerdo a las condiciones operacionales mostradas a continuación en la tabla N° 4. La operación del controlador para llevar a cabo el proceso de oxidación se describe en la hoja N° 1 de los Anexos.

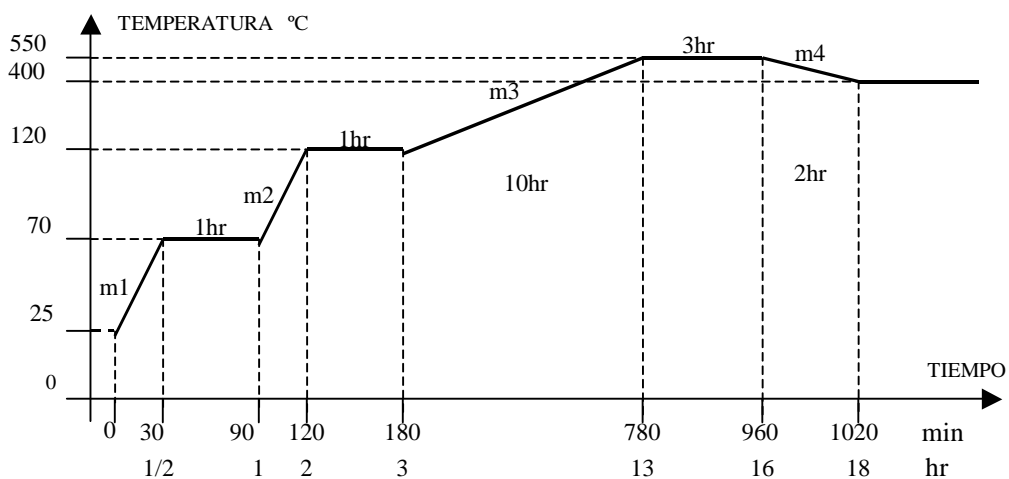
**Tabla N° 4.- Condiciones de Operación para el Controlador de Temperatura.**

<b>Controlador Nesler Modelo Omega</b>		
<b>SP (°C)</b>	<b>IRT (hr)</b>	<b>IST (hr)</b>
70	1/2	1
120	1/2	1
550	10	3
400	2	-



El protocolo de oxidación del catalizador tiene una duración total de 16 horas y se emplea una última rampa como medida de seguridad para no perder el proceso de oxidación en caso de que ocurra algún imprevisto.

A continuación en la figura N° 18, se muestra la razón de cambio de la temperatura de la reacción con respecto al tiempo.



**Figura N° 18.- Protocolo de Oxidación.**

En la tabla N° 5, se especifica los rangos de temperatura, duración y la pendiente de cada una de las rampas de calentamiento.

**Tabla N° 5.- Especificaciones de las Rampas de Calentamiento.**

<b>RAMPA</b>	<b>RANGO DE TEMPERATURA (°C)</b>	<b>DURACIÓN</b>	<b>PENDIENTE (°C/min)</b>	
1era	25 a 70	½ hr	m1	1,20
2da	70 a 120	½ hr	m2	1,70
3era	120 a 550	10hrs	m3	0,72
4ta	550 a 400	2hrs	m4	-1,25

#### 9.6.4. Descripción del Proceso de DHOX de n-Propano.-

El proceso de Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-propano se realiza de acuerdo a las condiciones de operación mostradas a continuación en la tabla N° 6.

**Tabla N° 6.- Condiciones de Operación del Proceso de DHOX de n-Propano.**

<b>Variables de Operación</b>	
Temperatura de la Reacción (°C)	540
Flujo Volumétrico de la Corriente de n-Propano (cc/min)	2-3
Flujo Volumétrico de la Corriente de Productos (cc/min)	2,4-3,2
Masa de Catalizador (gr)	0,20
Tiempo de Contacto (gr. catalizador/(mol C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /h))	25,2-30,2

Antes de evaluar el desempeño de un catalizador en el proceso de Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-propano hay que tomar en cuenta las siguientes consideraciones operacionales:

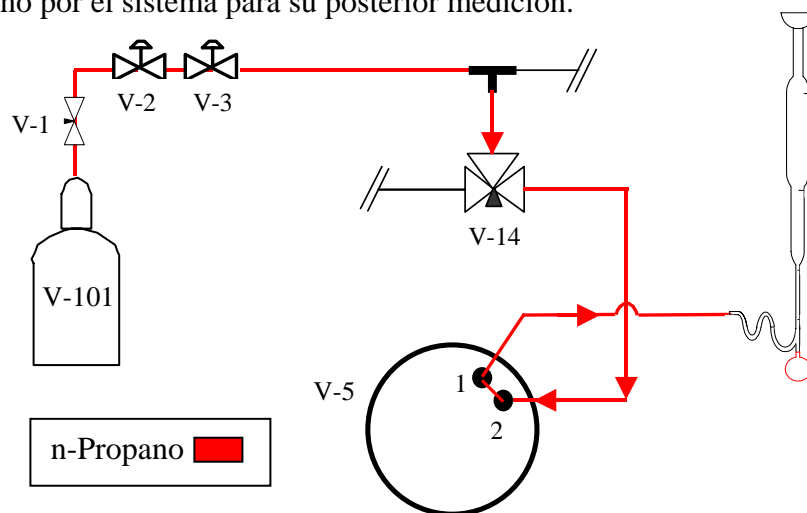
- a). Abrir las válvulas de la bombonas de nitrógeno e hidrógeno, identificadas como V-6 y V-8 respectivamente, y verificar que en ambos casos la presión manométrica de cada una de las bombonas sea mayor o igual a 500 psi para evitar variaciones en los flujos. De lo contrario, debe sustituir la bombona por una nueva.
- b). Regular la presión manométrica de la línea de nitrógeno por medio de la válvula V-7 en 65 psi y de la línea de hidrógeno por medio de la válvula V-9 en 40 psi.
- c). Abrir la válvula de corte rápido, identificada como V-12, para permitir el flujo de aire hacia el cromatógrafo de gas. La posición de abertura de dicha válvula es hacia arriba. La presión manométrica de la línea de aire debe ser de 20 psi y se regula por medio de la válvula V-11.
- d). Encender el cromatógrafo de gas HP 5840A. La operación de este equipo de análisis se describe en la hoja N° 3 de los Anexos.
- e). Abrir la válvula de la bombona de n-propano, identificada como V-1, y regular la presión manométrica en 3 bar por medio de la válvula V-2.

f). Colocar el tornillo micrométrico, usado como válvula reguladora del flujo de n-propano e identificada como V-3, en una posición tal que garantice en la línea un flujo volumétrico de 2-3 cc/min.

Una vez estabilizada la presión en 3 bar, se debe medir el flujo volumétrico de n-propano con un burbujómetro y para ello se puede aprovechar la misma configuración de válvulas descrita anteriormente para la oxidación del catalizador, es decir:

- Mantener la válvula de paso de flujo, identificada como V-4, en la posición de cierre hacia la corriente de n-propano (abierta para aire).
- Mantener la otra válvula de paso de flujo, identificada como V-14, en la posición de abertura hacia la corriente de n-propano (cerrada para aire).
- Colocar el burbujómetro en el orificio de venteo N° 1 de la válvula de 10 vías, identificada como V-5 y colocada en la posición "A".

Una vez que el flujo de n-propano ha pasado por las válvulas V-1, V-2, V-3 y V-14 entra por el orificio identificado con el N° 2, de la válvula de 10 vías, identificada como V-5, y sale por otro orificio identificado con el N° 1, donde el flujo es medido por medio del burbujómetro. A continuación, en la figura N° 19, se muestra el recorrido del flujo de n-propano por el sistema para su posterior medición.



**Figura N° 19.- Recorrido del Flujo de n-Propano y su Medición.**

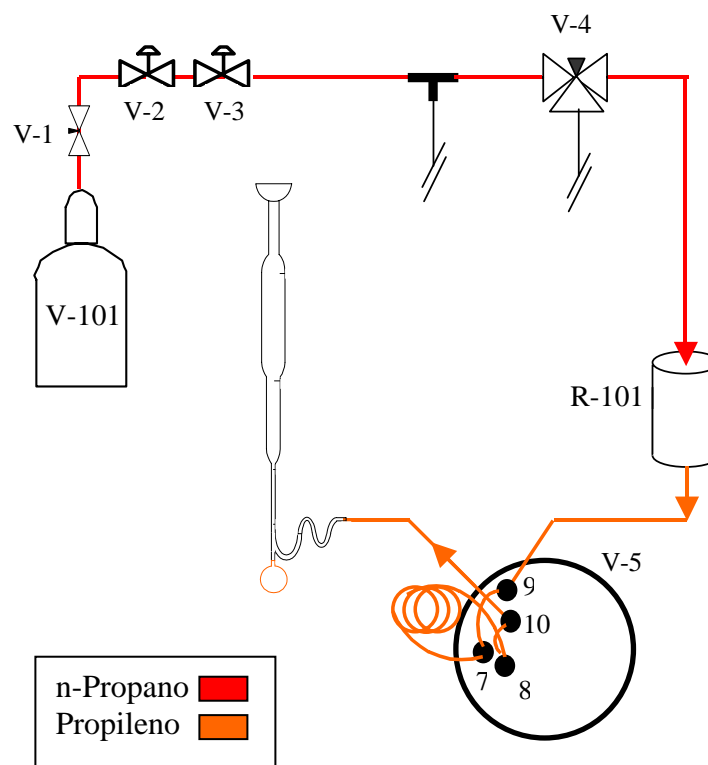
d). Finalmente, programar las variables del controlador a una temperatura de reacción de 540°C, tal y como se encuentra descrito en la hoja N° 2 de los Anexos.

Una vez que el cromatógrafo de gas ha chequeado todas las temperaturas de operación (momento en el cual la luz del botón ZONE/CHECK TEMP del terminal se apaga) y tanto el flujo volumétrico de n-propano para la presión manométrica de 3 bar como la temperatura del controlador se mantienen estables, se procede a realizar la primera inyección de la corriente de productos hacia el cromatógrafo de gas de la siguiente manera:

- a). Cerrar la válvula de aguja reguladora de aire, identificada como V-13.
- b). Colocar el burbujómetro en el orificio de venteo N° 10 de la válvula de 10 vías, identificada como V-5 y colocada en la posición “A”, con la finalidad de medir el flujo volumétrico de la corriente de producto, cada vez que se realiza una inyección.
- c). Colocar la válvula de paso de flujo, identificada como V-4, en la posición de apertura hacia la corriente de n-propano (cerrada para aire).
- d). Colocar la otra válvula de paso de flujo, identificada como V-14, en la posición de cierre hacia la corriente de n-propano (abierta para aire). Las válvulas de paso V-4 y V-14 deben girarse simultáneamente y dejar circular el flujo de n-propano a través del lecho catalítico durante 1½ minutos.

Una vez que el flujo de n-propano ha pasado por las válvulas V-1, V-2, V-3, V-4 y a través del lecho catalítico contenido en el microreactor, identificado como R-101, se forman los productos de la reacción de DHOX ( $C_3H_8$  sin reaccionar,  $C_3H_6$ , vapor de  $H_2O$ ,  $CO$  y  $CO_2$ ) y seguidamente esta corriente de producto entra a la válvula de 10 vías, identificada como V-5, la cual debe estar colocada en la posición “A”.

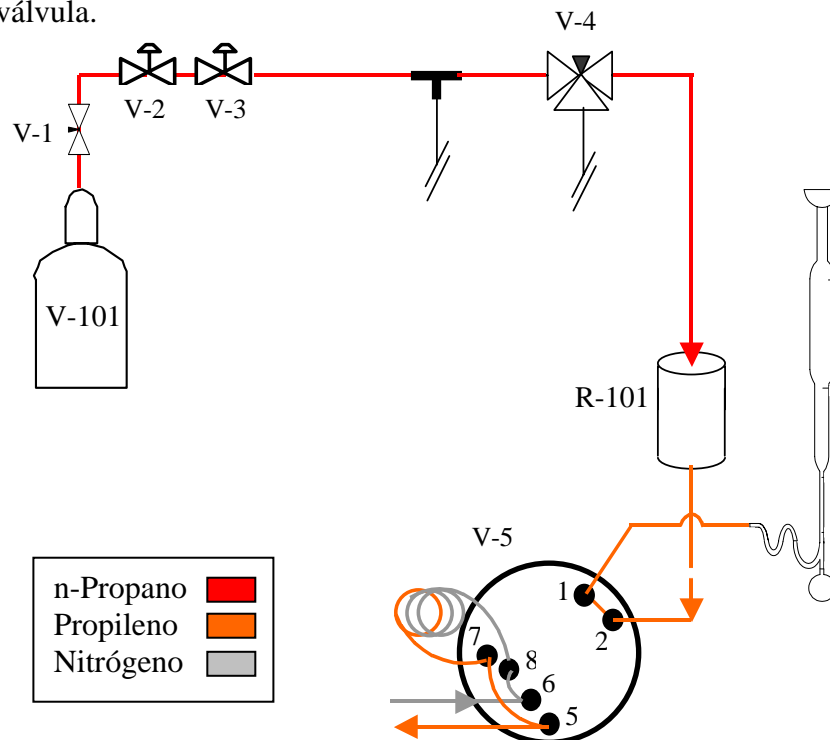
En la posición “A”, por un lado, la corriente de productos entra por el orificio de dicha válvula identificado con el N° 9, llena el rizo R1 (con capacidad de 1 cc) identificado con los números 7 y 8 respectivamente y sale por el orificio N° 10, donde el flujo de la corriente de productos es medida con el burbujómetro. Mientras que por otro lado, la corriente de gas de inerte o portador ( $N_2$ ) proveniente del cromatógrafo de gas entra por el orificio de la válvula identificado con el N° 5, llena el rizo R2 (con capacidad de 1 cc) que está conectado a la multiválvula en los orificios identificados con los números 3 y 4 respectivamente y sale por el orificio identificado con el N° 6 nuevamente hacia el cromatógrafo. Los orificios restantes, identificados con los números 1 y 2, quedan aislados porque no hay paso de ningún flujo. El recorrido de los flujos de n-propano y de los productos de la reacción de DHOX por el sistema se muestra en la figura N° 20.



**Figura N° 20.- Proceso de DHOX de n-Propano en Propileno. Manteniendo la Válvula de 10 Vías (Válvula de Multivías) en la Posición “A”: Carga.**

f). Inmediatamente después de haber transcurrido 1½ minutos, se debe girar manualmente la válvula de 10 vías, identificada como V-5, de la posición “A” a la posición “B”, manteniéndola allí por un lapso de 30 seg. Este valor representa el tiempo de inyección de la corriente de productos hacia el cromatógrafo de gas.

En la posición “B”, por un lado, la corriente de nitrógeno proveniente del cromatógrafo de gas entra por el orificio de la válvula de 10 vías identificado con el N° 5, arrastra el volumen de producto acumulado en el rizo R1 (con capacidad de 1 cc) identificados con los números 7 y 8 y sale por otro orificio identificado con el N° 6 nuevamente hacia el cromatógrafo de gas. Mientras que por otro lado, la corriente de productos entra por el orificio de la válvula identificado con el N° 9 y sale por otro orificio identificado con el N° 10. Los orificios restantes, identificados con los números 1, 2, 3 y 4, quedan aislados debido a que no hay paso de flujo. A continuación en la figura N° 21 se muestra el recorrido de la corriente de producto a través de la válvula.



**Figura N° 21.- Proceso de DHOX de n-Propano en Propileno. Manteniendo la Válvula de 10 Vías (Válvula de Multivías) en la Posición “B”: Descarga o Inyección.**

g). Al cumplirse el tiempo de inyección (30 seg), se debe girar la válvula de 10 vías nuevamente hacia la posición “A” y activar el botón START RUN en el terminal del cromatógrafo de gas para dar inicio al análisis de la corriente de producto.

h). Al cumplirse el tiempo del análisis (10 min) se dejan transcurrir 2 min adicionales para garantizar la obtención automática del reporte y la realización de la próxima inyección de la misma manera. Todas las inyecciones deben realizarse en los 30 seg finales hasta que el área del pico del propileno desaparezca o por lo menos se mantenga en un valor constante.

Si se desea realizar una segunda evaluación catalítica se procede a oxidar nuevamente, es decir, reoxidar el catalizador de acuerdo al protocolo de oxidación descrito anteriormente. Si por el contrario, se desea evaluar un nuevo catalizador se procede a continuación a desmontar el lecho catalítico.

#### **9.6.5. Desmontaje del Lecho Catalítico.-**

El desmontaje del lecho catalítico consiste en retirar el catalizador usado del tubo catalítico del microreactor y para ello hay que tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- a). Desconectar el microreactor por la parte superior e inferior del casco metálico.
- b). Colocar el tubo catalítico en una prensa y abrir la zona de reacción.
- c). Extraer el catalizador usado y guardarlo en un recipiente debidamente identificado así como también las dos rejillas de tela metálica, las cuales deben ser desechadas.
- d). Lavar el microreactor con abundante agua y jabón y posteriormente agregarle unas gotas de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 5% con el fin de eliminar cualquier sustancia adherida a las paredes internas del mismo.

## **CAPITULO V.-**

En este capítulo se presenta el análisis y discusión de los resultados obtenidos durante la evaluación de cada uno de los once (11) catalizadores empleados en el proceso de DHOX de n-propano a través de sus respectivas curvas de desempeño (conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y porcentaje de óxidos de carbono) en función del tiempo de reacción.

### **10. Discusión de Resultados.-**

#### **10.1. Catalizadores Base VMgO.-**

Muchos estudios han revelado que los catalizadores base VMgO muestran el mejor desempeño catalítico en comparación con otros óxidos metálicos usados como fase activa. En el presente estudio se ponen a prueba tres (3) catalizadores base VMgO identificados como A, A1 y A2.

Para validar y estabilizar el microreactor se realizan seis (6) pruebas o ensayos con el catalizador base A2, obteniéndose en los dos últimos (Ensayos 5to y 6to), la repetibilidad en el comportamiento de los datos experimentales de conversión de n-propano y de rendimiento hacia propileno. Luego, se realizan tres (3) ensayos con el catalizador base A (logrando la repetibilidad en los dos últimos) y dos (2) ensayos con el catalizador base A1.

Para cada catalizador se estabiliza el sistema, fijando un valor de flujo volumétrico de n-propano, una presión atmosférica, una masa de catalizador y una temperatura constante, tomando en cuenta la ausencia de fugas para establecer las condiciones de operación en cada una de las pruebas y garantizar la repetibilidad de los datos experimentales de conversión de n-propano y de rendimiento hacia propileno. Las condiciones de operación establecidas para cada uno de los ensayos con los diferentes catalizadores base pueden verse en la tabla N° 21 de los Anexos.



Las curvas de desempeño para los distintos catalizadores, se obtienen por medio de sus respectivas tablas de datos experimentales, como un promedio de los valores de las variables catalíticas evaluadas.

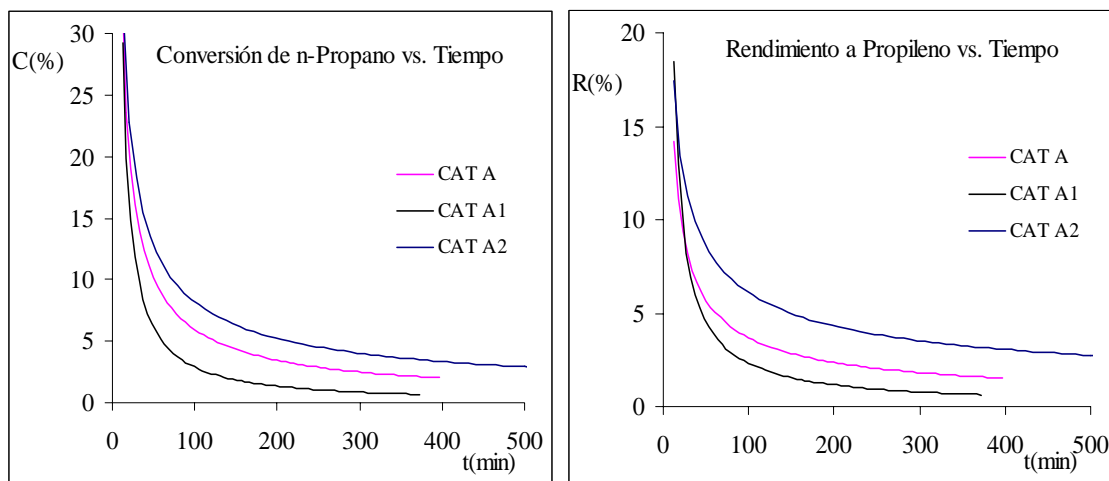
El comportamiento de las curvas de desempeño promedio (conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y porcentaje de óxidos de carbono vs. tiempo) para el catalizador base A puede verse en la figura N° 42, para el catalizador base A1 puede verse en la figura N° 43 y para el catalizador base A2 puede verse en la figura N° 44 de los Anexos.

Se ajusta el valor del tiempo de la primera inyección de volumen de producto al equipo de análisis (cromatógrafo) en 1½ min debido a que permite monitorear el fenómeno catalítico dentro del microreactor, obtener un análisis representativo de la muestra y establecer un patrón de comparación entre los valores de conversión y rendimiento para los diferentes catalizadores.

Durante los primeros 12 min de reacción (10 min de análisis más 2 min para la obtención del reporte y la siguiente inyección) se alcanzan los mayores valores de conversión de n-propano y de rendimiento hacia propileno debido a que inicialmente el catalizador fresco posee una gran disponibilidad de sitios activos que presentan un elevado estado de oxidación. El máximo desempeño alcanzado en la primera inyección no sólo para los catalizadores base sino también para todos los catalizadores usados se presentan en la tabla N° 22 de los Anexos.

El vanadio, usado como fase activa del catalizador base VMgO bajo la forma de  $V_2O_5$ , es un elemento químico de transición perteneciente al subgrupo VB de la tabla periódica que posee un estado de oxidación anfotérico, es decir, al reaccionar con otras sustancias, puede generar sitios activos ácidos o básicos sobre la superficie del catalizador y por ende modificar el desempeño del catalizador VMgO de una manera positiva o negativa.

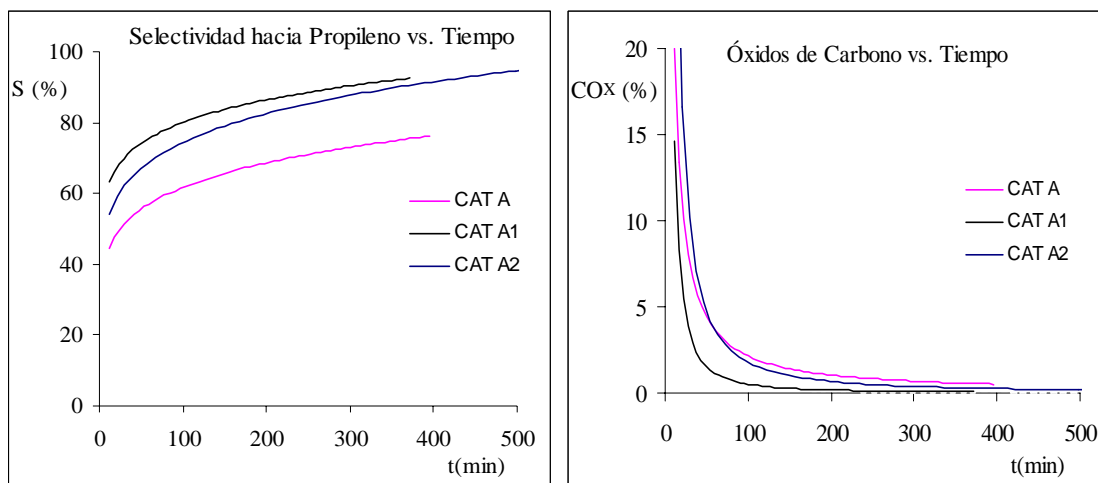
A continuación en la figura N° 22 se muestran las curvas de conversión de n-propano y de rendimiento hacia propileno en función del tiempo de reacción de los diferentes catalizadores base (A, A1 y A2).



**Figura N° 22.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio de la Serie de Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 22, se puede observar que el catalizador base A2 resultó ser el más activo de la serie con una conversión de n-propano cercana al 33% y un rendimiento hacia propileno cercano al 18%, prácticamente igual que el arrojado por el catalizador base A1. Con respecto al catalizador base A, posee una actividad apreciable con una conversión de n-propano cercana al 30% aunque con un muy bajo rendimiento hacia propileno cercano al 14%. Por lo tanto, se puede deducir que para esta serie, la actividad catalítica varía en el siguiente orden:  $A2 > A > A1$ , mientras que el rendimiento hacia propileno igualmente lo hace de la siguiente manera:  $A2 \cong A > A1$ .

A continuación en la figura N° 23 se muestran las curvas de selectividad hacia propileno y el porcentaje de óxidos de carbono en función del tiempo de reacción de los catalizadores base (A2, A y A1), con el fin de complementar la información concerniente a sus respectivos desempeños catalíticos.



**Figura N° 23.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio de la Serie de Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 23, se puede observar que el catalizador base A1 resultó ser el más selectivo de la serie con una selectividad hacia propileno cercana al 63% y un porcentaje de óxidos de carbono cercano al 10%. Por lo tanto, se puede deducir que para esta serie, la selectividad hacia propileno varía en el siguiente orden: A1>A2>A, mientras que el porcentaje de formación de óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>) lo hace de manera inversa: A>A2>A1.

Todo lo expresado anteriormente, puede resumirse en la tabla N° 7 que se muestra a continuación y que contiene los valores máximos de conversión de n-propano, rendimiento hacia propileno, selectividad hacia propileno y óxidos de carbono alcanzados en la primera inyección por los diferentes catalizadores base (A, A1 y A2).

**Tabla N° 7.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección por la Serie de Catalizadores Base VMgO.**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	RENDIMIENTO a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	SELECTIVIDAD a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	ÓXIDOS DE CARBONO (%)
BASE (A)	29,77	13,51	45,17	16,26
BASE (A1)	27,62	17,51	63,42	10,10
BASE (A2)	32,82	17,67	53,83	15,15

Al comparar el máximo desempeño del catalizador base A2 con el base A1, por medio de sus respectivas variables catalíticas, se evidencia que existe una diferencia cercana a 5 puntos porcentuales por encima, tanto en la formación de óxidos de carbono como en la conversión de n-propano, prácticamente se mantiene el mismo rendimiento hacia propileno y una diferencia cercana a 10 puntos porcentuales por debajo, en la selectividad hacia dicha olefina.

Probablemente la diferencia en cuanto al desempeño catalítico entre A2 y A1, se deba principalmente a ciertas variantes introducidas en la forma de incorporar la fase activa al soporte durante el método de preparación, las cuales generan especies de vanadio aisladas con una configuración determinada que modifican el estado de oxidación promedio de la fase activa, su reducibilidad, el carácter ácido-base del catalizador, la presencia de reacciones indeseables de oxidación profunda que involucran la formación de óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ) y en consecuencia los niveles de conversión de n-propano y de rendimiento hacia propileno.

Al parecer, el catalizador base A1 es el más selectivo de la serie, debido a que presenta un mayor número de especies de vanadio aisladas y en coordinación tetraédrica, un mayor estado de oxidación promedio de la fase activa que origina un menor grado de reducción de la misma, un menor número de sitios activos ácidos sobre la superficie del sólido y una disminución de las reacciones de oxidación profunda, lo que se traduce en una mayor selectividad hacia propileno.

En cambio, el catalizador base A2 es el más activo de la serie, debido a que presenta un mayor número de especies de vanadio aisladas y en coordinación octaédrica, un menor estado de oxidación promedio de la fase activa que origina un mayor grado de reducción de la misma, un mayor número de sitios activos ácidos sobre la superficie del sólido y un incremento de las reacciones de oxidación profunda, lo que se traduce finalmente en una mayor conversión de n-propano.

La influencia en la forma de preparación de los catalizadores base VMgO en su desempeño catalítico, coincide con lo manifestado en estudios anteriores por algunos investigadores, tales como, *Bond y col. (1991)*, *Corma y col. (1993)*, *Mamedov y col. (1995)* y *Blasco y col. (1997a)*. De hecho, es muy lógico considerar esta hipótesis debido a que el catalizador base A1 fue preparado con la finalidad de reproducir e incluso mejorar el desempeño del catalizador base A2.

Al parecer el catalizador base A2 es relativamente mucho más ácido que el A1, a pesar de poseer los mismos componentes y en la misma relación atómica óptima de Mg/V=4. Por lo tanto, se puede deducir que el carácter ácido de la serie de catalizadores base varía de acuerdo a la siguiente relación de orden: A2>A>A1.

De lo anterior, se puede destacar que para alcanzar una actividad catalítica elevada se requiere la presencia de sitios activos ácidos sobre la superficie del catalizador, mientras que para lograr una alta selectividad hacia propileno se requiere la presencia de sitios activos básicos, tal y como lo expresa *Blasco y col. (1995, 1997b)* en su estudio referente a la DHOX de n-butano.

A continuación en la tabla N° 8 se evidencia que las curvas de desempeño promedio para cada uno de los diferentes catalizadores base (A2, A y A1) presentan un comportamiento de tipo potencial, particularmente, la conversión de n-propano, el rendimiento hacia propileno y los óxidos de carbono decrecen con el transcurso de la reacción mientras que la selectividad hacia propileno crece potencialmente.

**Tabla N° 8.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio de los Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	RENDIMIENTO a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SELECTIVIDAD a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ÓXIDOS DE CARBONO
BASE (A) BASE (A1) BASE (A2)	DECRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL	CRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL
Expresión Matemática del Comportamiento Potencial: $Y = a.X^{-b}$ ó $Y = a.X^b$				

Probablemente el comportamiento potencial en las curvas de desempeño, y especialmente las de selectividad hacia propileno en los catalizadores base, se debe principalmente a la gran facilidad que tiene la especie de vanadio de reducirse y con ello a disminuir la selectividad hacia dicha olefina.

Esto coincide con lo expresado por *Mamedov y col. (1995)* y *Blasco y col. (1997a)* en la DHOX de n-propano, en donde es conveniente evitar la reducibilidad de la especie de vanadio para mantener una pequeña variación en el estado promedio de oxidación del catalizador y así obtener un mayor desempeño catalítico. También pueden influir los procesos de desactivación que ocurren sobre la superficie de los catalizadores y que involucran principalmente la formación de óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>) como subproductos de la reacción de DHOX de n-propano, tal y como lo expresa *Sadykov y col. (2000)*.

Tomando en cuenta que el catalizador base A1 se desactiva mucho más rápidamente que el catalizador A2, a pesar de haber arrojado una mayor selectividad hacia propileno, y de lo expresado anteriormente, se puede decir que el estado de oxidación promedio del vanadio en el catalizador base A1 es mayor que en el catalizador A2.

Al parecer el catalizador base A2, favorece los procesos de desactivación por formación de óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>) debido a la presencia de una mayor cantidad de sitios activos ácidos, lo cual coincide con lo manifestado en estudios anteriores por algunos investigadores, tales como, *Blasco y col. (1995)* y *López Nieto y col. (2000)*.

Por lo tanto, para minimizar las reacciones de formación de óxidos de carbono y contribuir con el mejoramiento de la selectividad hacia propileno se requiere la presencia de sitios activos básicos en la superficie del catalizador, aunque se tienda a desmejorar un poco la actividad catalítica.

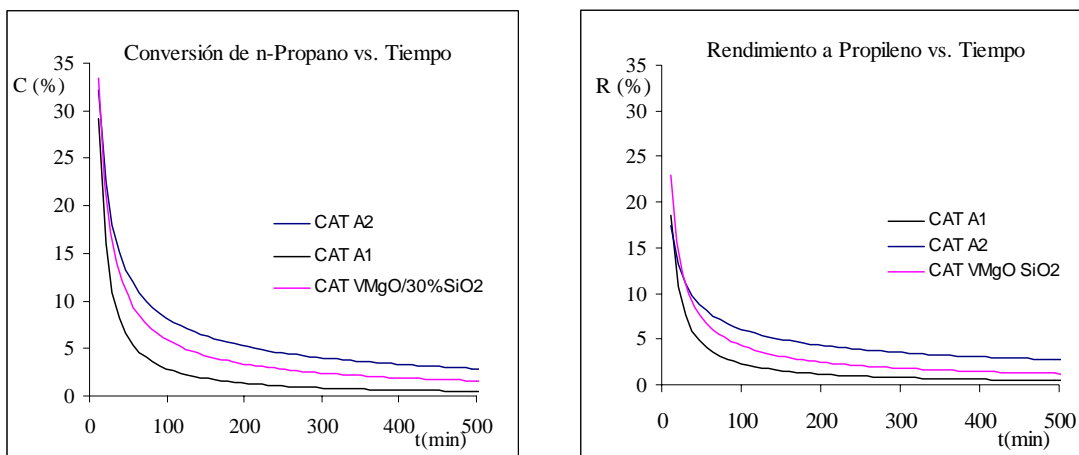
## 10.2. Catalizador VMgO Soportado sobre Sílice.-

En estudios anteriores, el catalizador VMgO soportado sobre 30% en peso de sílice (30%SiO<sub>2</sub>) y manteniendo una relación atómica óptima fija de Mg/V=4 (identificado como VMgO/30%SiO<sub>2</sub>) ha arrojado el mejor desempeño catalítico tanto en la DHOX de n-propano como de n-butano. Con este catalizador se realizan tres (3) ensayos, se estabiliza el sistema de reacción y en consecuencia se verifica la repetibilidad de los datos experimentales de conversión de n-propano y rendimiento hacia propileno.

Las condiciones de operación establecidas para cada uno de los ensayos pueden verse en la tabla N° 21 de los Anexos, mientras que los comportamientos de las curvas de desempeño promedio para el catalizador soportado sobre sílice (VMgO/30%SiO<sub>2</sub>) (conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y óxidos de carbono vs. tiempo) pueden verse en la figura N° 45 de los Anexos.

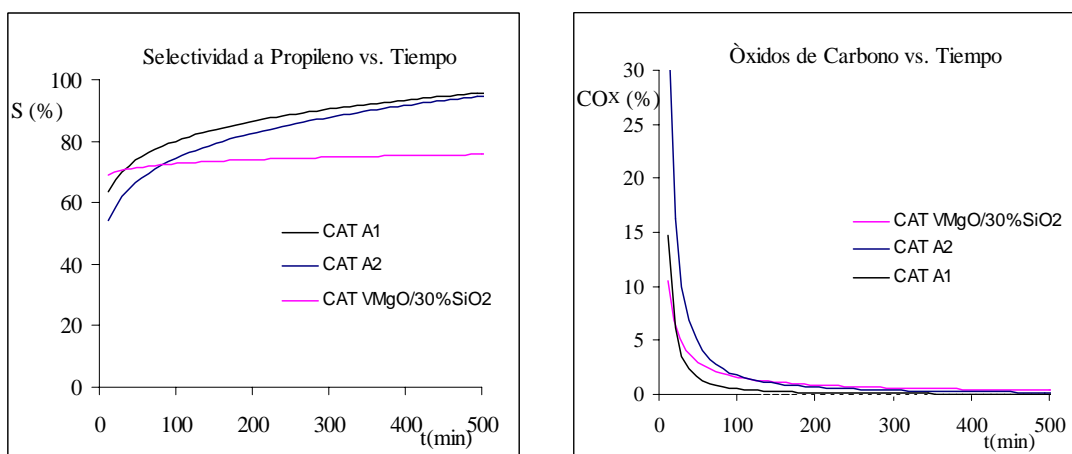
El silicio, usado como soporte en el catalizador base VMgO bajo la forma de SiO<sub>2</sub>, es un elemento no metálico perteneciente al grupo IVA de la tabla periódica que posee un estado de oxidación anfotérico, es decir, al reaccionar con otras sustancias, puede comportarse como ácido o como base. Se pretende determinar si el desempeño del catalizador base VMgO en la DHOX de n-propano se ve seriamente afectada con una concentración de 30% en peso de SiO<sub>2</sub>.

A continuación en las figuras N° 24 y N° 25 se muestran las curvas de desempeño promedio de los mejores catalizadores base (A2 y A1) con el único catalizador soportado VMgO/30%SiO<sub>2</sub> por medio de sus respectivas curvas de conversión de n-propano, de rendimiento y selectividad hacia propileno y de óxidos de carbono en función del tiempo de reacción.



**Figura N° 24.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio de la Serie de Catalizadores Base VMgO vs. Cat. Soportado en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 24, se puede observar que el catalizador soportado VMgO/30%SiO<sub>2</sub> resultó ser el más activo, con una conversión de n-propano cercana al 40% y un rendimiento hacia propileno cercano al 28%. Por lo tanto, se puede deducir que la actividad catalítica varía en el siguiente orden: VMgO/30%SiO<sub>2</sub>>A2>A1, mientras que el rendimiento hacia propileno lo hace de la siguiente manera: VMgO/30%SiO<sub>2</sub>>A2≅A1. Estas relaciones sólo se cumplen durante los primeros 12 min de reacción, ya que posteriormente ocurre una disminución brusca en dichas variables catalíticas, trayendo como consecuencia que ahora tanto la actividad como el rendimiento varíen en el siguiente orden: A2>VMgO/30%SiO<sub>2</sub>>A1.



**Figura N° 25.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio de la Serie de Catalizadores Base VMgO vs. Cat. Soportado en función del Tiempo de Reacción.**



Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 25, se puede observar que el catalizador soportado VMgO/30%SiO<sub>2</sub>, durante los primeros minutos de reacción, resultó ser más selectivo que los dos catalizadores base (A2 y A1) con una selectividad hacia propileno cercana al 69% y un porcentaje de óxidos de carbono cercano al 13%. Por lo tanto, se puede deducir que la selectividad varía en el siguiente orden: VMgO/30%SiO<sub>2</sub>>A2>A1, mientras que el porcentaje de óxidos lo hace de la siguiente manera: A2>VMgO/30%SiO<sub>2</sub>>A1. Al igual que antes, estas relaciones sólo se cumplen durante los primeros 12 min de reacción, para luego establecerse que la selectividad varía en el siguiente orden: A1>A2>VMgO/30%SiO<sub>2</sub> mientras que el porcentaje de óxidos de carbono lo hace de manera inversa: VMgO/30%SiO<sub>2</sub>>A2>A1.

Lo anteriormente expresado puede resumirse en la tabla N° 9 que se muestra a continuación y que contiene los valores máximos de conversión de n-propano, rendimiento hacia propileno, selectividad hacia propileno y óxidos de carbono alcanzados en la primera inyección para el catalizador soportado VMgO/30%SiO<sub>2</sub> y los catalizadores base (A1 y A2).

**Tabla N° 9.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección por el Catalizador Soportado y Dos Catalizadores Base VMgO.**

<b>CATALIZADOR</b>	<b>CONVERSIÓN de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (%)</b>	<b>RENDIMIENTO a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (%)</b>	<b>SELECTIVIDAD a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (%)</b>	<b>ÓXIDOS DE CARBONO (%)</b>
BASE (A1)	27,62	17,51	63,42	10,10
BASE (A2)	32,82	17,67	53,83	15,15
VMgO/30%SiO <sub>2</sub>	40,28	27,67	68,70	12,61

Al comparar el máximo desempeño del catalizador soportado VMgO/30%SiO<sub>2</sub> con el catalizador base A2 por medio de sus respectivas variables catalíticas, se evidencia que existe una diferencia cercana a los 8 puntos porcentuales por encima en la conversión de n-propano, 10 puntos porcentuales por encima, en el rendimiento hacia propileno, 15 puntos por encima, en la selectividad y 3 puntos por debajo, en la formación de óxidos de carbono.

En cambio, al comparar el desempeño del catalizador soportado con el base A1, se evidencia que existe una diferencia cercana a los 12 puntos porcentuales en la conversión de n-propano, 10 puntos porcentuales en el rendimiento hacia propileno, 6 puntos en la selectividad y 3 puntos en la formación de óxidos de carbono.

Es importante destacar que de todos los catalizadores evaluados, éste es el único en el cual se utilizó una masa de catalizador inferior (aproximadamente 0,16 grs) debido a la dificultad presentada al momento de introducir la masa de catalizador fijada (aproximadamente 0,20 grs) en el tubo catalítico, es decir, en lugar de usar 0,20 grs de catalizador sólo se lograron incorporar 0,16 grs. Por lo tanto, es razonable pensar que de haberse empleado la misma masa de catalizador correspondiente, los valores tanto de conversión de n-propano como de rendimiento hacia propileno hubiesen sido un poco más altos. Para ello, sería interesante tratar de escalar estos resultados catalíticos y establecer otras comparaciones con los catalizadores base.

Todo parece indicar que la adición de sílice ( $30\%SiO_2$ ) como soporte tiende a incrementar mucho más la actividad catalítica que la selectividad hacia propileno porque se incrementa el grado de reducción de la fase activa y se generan sitios activos ácidos sobre la superficie del catalizador base VMgO, lo cual coincide con lo manifestado en estudios anteriores por algunos investigadores, tales como, *Martín Aranda y col. (1995)* y *López Nieto y col. (1997)*.

Además, el catalizador soportado VMgO/ $30\%SiO_2$  al presentar un mayor carácter ácido que los dos catalizadores base (A2 y A1) tiende a favorecer las reacciones indeseables de formación de óxidos de carbono y por ende a disminuir mucho más el rendimiento hacia propileno. Esto coincide con el trabajo de grado de *Blanco y Reynoso (2000)* referente a la DHOX de n-butano.

A continuación en la tabla N° 10 se evidencia que las curvas de desempeño promedio para el catalizador soportado presentan un comportamiento de tipo potencial al igual que las correspondientes a los dos catalizadores base (A2 y A1).

Particularmente, la conversión de n-propano, el rendimiento hacia propileno y los óxidos de carbono decrecen con el transcurso de la reacción mientras que la selectividad hacia propileno crece potencialmente.

Al parecer, en el catalizador soportado, la actividad catalítica disminuye rápidamente, porque el estado de oxidación promedio de la especie vanadio también disminuye rápidamente, posee una menor masa de fase activa y probablemente se ven favorecidas las reacciones indeseables de formación de óxidos de carbono.

**Tabla N° 10.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio del Catalizador Soportado y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	RENDIMIENTO a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SELECTIVIDAD a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ÓXIDOS DE CARBONO
BASE (A1)	DECRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL	CRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL
BASE (A2)				
SOPORTADO				
Expresión Matemática del Comportamiento Potencial: $Y = a.X^{-b}$ ó $Y = a.X^b$				

Al comparar los comportamientos de las curvas de desempeño promedio, se observa que el catalizador soportado (VMgO/30%SiO<sub>2</sub>) se desactiva mucho más rápidamente que los dos catalizadores base (A2 y A1) a pesar de alcanzar un mayor valor de conversión de n-propano durante los primeros 12 minutos de reacción, es decir, en la primera inyección

Para finalizar, la adición de sílice proporciona a los catalizadores base VMgO una mayor resistencia física a fenómenos que involucran la pérdida de material activo, tales como, la atrición, erosión y volatilización sobre todo cuando se emplean en reactores de lecho móvil o fluidizado, tal y como lo expresan los estudios de *Soler y col. (1998a, 19998b, 1999)*.

### **10.3. Catalizadores VMgO Promovidos.-**

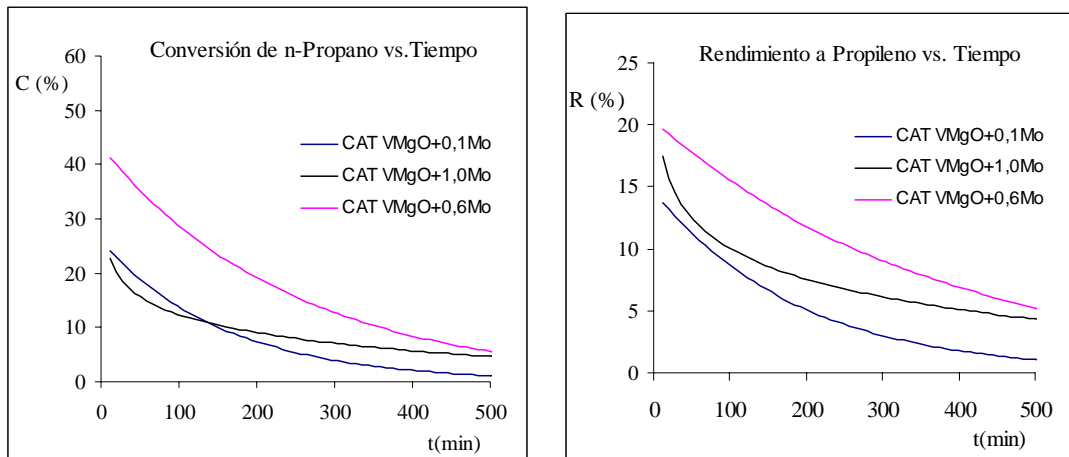
Se sabe que algunos promotores no sólo son capaces de modificar las propiedades redox del sistema catalítico sino también el carácter ácido-base del catalizador y por lo tanto su desempeño catalítico. Se pretende verificar si efectivamente la adición de ciertos promotores como molibdeno y galio mejora el desempeño de los catalizadores base VMgO.

#### **10.3.1. Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno.-**

Para la serie de catalizadores VMgO promovidos con molibdeno, se realizan dos (2) pruebas para cada composición diferente de dicho promotor (VMgO+0,1Mo; VMgO+0,6Mo y VMgO+1,0Mo) porque se logra la estabilidad del sistema y se verifica la repetibilidad de los datos experimentales de conversión de n-propano y rendimiento hacia propileno. Las condiciones de operación establecidas para cada uno de los ensayos pueden verse en la tabla N° 21 de los Anexos mientras que los comportamientos de sus respectivas curvas de desempeño promedio (conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y óxidos de carbono vs. tiempo) pueden verse en las figuras N° 46, 47 y 48 de los Anexos.

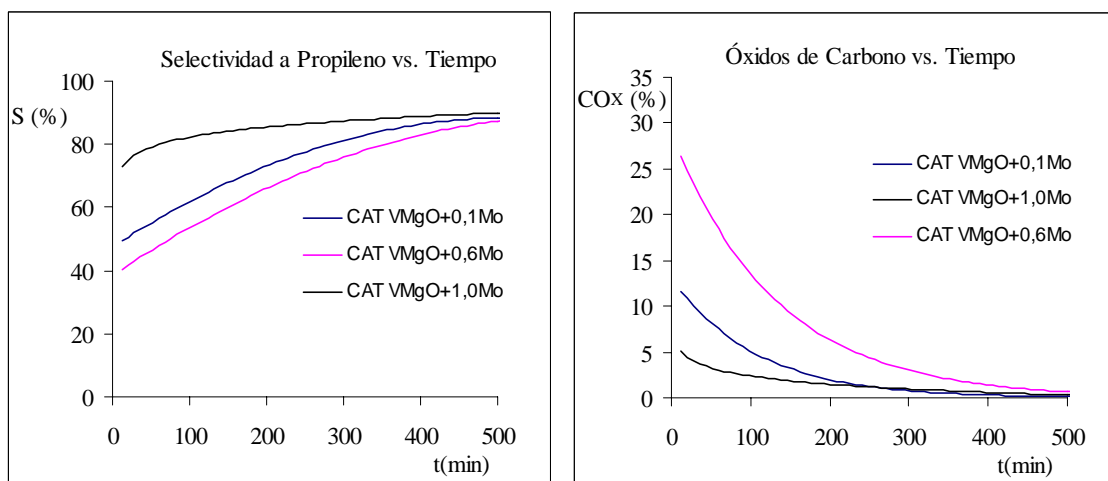
El molibdeno, usado como promotor en el catalizador base VMgO bajo la forma de MoO<sub>3</sub>, es un elemento químico de transición perteneciente al subgrupo VIB de la tabla periódica que posee un estado de oxidación ácido. Se pretende determinar la concentración óptima de molibdeno para la cual se obtiene el mejor desempeño del catalizador VMgO en la DHOX de n-propano.

A continuación en las figuras N° 26 y 27 se muestran las curvas de desempeño promedio de los diferentes catalizadores promovidos con molibdeno (VMgO+0,1Mo; VMgO+0,6Mo y VMgO+1,0Mo) por medio de sus respectivas curvas de conversión promedio de n-propano, de rendimiento y selectividad hacia propileno y de óxidos de carbono en función del tiempo de reacción.



**Figura N° 26.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio. Catalizadores VMgO Promovidos con Mo en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 26 de cada uno de los diferentes catalizadores promovidos con molibdeno, se puede observar que el catalizador VMgO+0,6Mo resultó ser el más activo con una conversión de n-propano cercana al 56% y un rendimiento hacia propileno cercano al 22%. Por lo tanto, se puede deducir que la actividad catalítica varía en el siguiente orden: VMgO+0,6Mo > VMgO+0,1Mo > VMgO+1,0Mo, mientras que el rendimiento hacia propileno lo hace de la siguiente manera: VMgO+0,6Mo > VMgO+1,0Mo > VMgO+0,1Mo. Esta relación atómica óptima de Mg/V/Mo=4/1/0,6, coincide con la reportada por *Dejoz y col. (1999)* en la DHOX de n-butano.



**Figura N° 27.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio. Catalizadores VMgO Promovidos con Mo en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 27, se puede observar que el catalizador VMgO+1,0Mo, resultó ser el más selectivo de la serie, con una selectividad hacia propileno cercana al 78% y un porcentaje de óxidos de carbono cercano al 5%. Por lo tanto, se puede deducir que la selectividad varía en el siguiente orden: VMgO+1,0Mo>VMgO+0,1Mo>VMgO+0,6Mo, mientras que el porcentaje de óxidos lo hace de la siguiente manera: VMgO+0,6Mo>VMgO+0,1Mo>VMgO+1,0Mo.

Lo anteriormente expresado puede resumirse en la tabla N° 11 que se muestra a continuación y que contiene los valores máximos de conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y óxidos de carbono alcanzados en la primera inyección para los catalizadores promovidos con molibdeno.

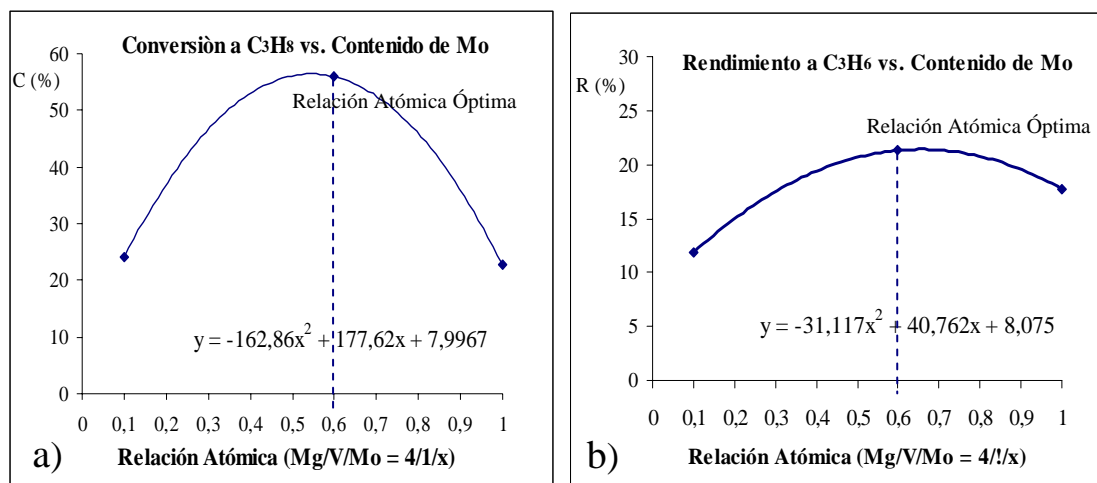
**Tabla N° 11.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección para la Serie de Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno.**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	RENDIMIENTO a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	SELECTIVIDAD a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	ÓXIDOS DE CARBONO (%)
VMgO+0,1Mo	24,13	11,84	49,06	12,29
VMgO+0,6Mo	55,94	21,33	38,13	34,61
VMgO+1,0Mo	22,76	17,72	77,87	5,04

Al comparar el máximo desempeño del catalizador promovido VMgO+0,6Mo con el catalizador VMgO+0,1Mo (bajo contenido de molibdeno) por medio de sus respectivas variables catalíticas, se evidencia que existe una diferencia cercana a los 32 puntos porcentuales por encima en la conversión de n-propano y una diferencia cercana a 10 puntos porcentuales por encima en el rendimiento hacia propileno, 11 puntos por debajo en la selectividad y 22 puntos por encima en la formación de óxidos de carbono. En cambio, al comparar el máximo desempeño del catalizador promovido VMgO+0,6Mo con el catalizador VMgO+1,0Mo (alto contenido de molibdeno) por medio de sus respectivas variables catalíticas, se evidencia que existe una diferencia cercana a los 33 puntos porcentuales por encima en la conversión de n-propano, una diferencia cercana a 4 puntos porcentuales por encima en el rendimiento hacia propileno, 40 puntos por debajo en la selectividad y 30 puntos por encima en la formación de óxidos de carbono.

Estas diferencias revelan que por encima de la relación atómica óptima ( $Mg/V/Mo=4/1/0,6$ ), el rendimiento hacia propileno disminuye en menor proporción que la actividad catalítica, trayendo como consecuencia que aumente la selectividad y disminuya la formación de óxidos de carbono. Por debajo de ésta relación óptima, tanto la conversión como el rendimiento disminuyen en una proporción tal, que se produce un aumento de la selectividad y una disminución en la formación de los óxidos de carbono.

A continuación en la figura N° 28 se muestra la influencia de la variación del contenido de molibdeno en las curvas de desempeño de los diferentes catalizadores VMgO promovidos con dicho ión (VMgO+0,1Mo; VMgO+0,6Mo y VMgO+1,0Mo) por medio de sus respectivas curvas de conversión de n-propano y de rendimiento hacia propileno en función de la relación atómica de  $Mg/V/Mo=4/1/x$ .



**Figura N° 28.- Variación del Desempeño Promedio de los Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno en función de la Relación Atómica  $Mg/V/Mo=4/1/x$ .**

A partir de las gráficas a) y b) de la figura N° 28 se evidencia que tanto la actividad catalítica como el rendimiento hacia propileno aumentan desde la relación atómica de  $Mg/V/Mo=4/1/0,1$  hasta la relación atómica óptima ( $Mg/V/Mo=4/1/0,6$ ) y disminuyen desde la relación atómica óptima hasta la relación atómica de  $Mg/V/Mo=4/1/1$ , describiendo una trayectoria parabólica.

Todo parece indicar que ha medida que el contenido de molibdeno aumenta y se aproxima a la relación atómica óptima ( $Mg/V/Mo=4/1/0,6$ ), disminuye el grado de reducción de la especie vanadio ( $V^{+5}$ ), aumenta la estabilidad de la fase, aumenta la cantidad de oxígeno estructural ( $O^{-2}$ ) que permite mantener un mayor estado de oxidación promedio en el catalizador, aumenta el número de sitios activos ácidos sobre la superficie del catalizador y en consecuencia aumenta la actividad catalítica y el rendimiento hacia propileno.

Probablemente al alcanzar el punto máximo, correspondiente a la relación atómica óptima ( $Mg/V/Mo=4/1/0,6$ ), se establece un nuevo equilibrio sobre la superficie del catalizador que permite el más alto desempeño catalítico con una fase activa más estable, debido a que el grado de reducción de la especie vanadio ( $V^{+5}$ ) no varía significativamente y con ello el estado de oxidación es prácticamente constante, existe una mayor disponibilidad de oxígeno estructural ( $O^{-2}$ ) por parte del molibdeno, un máximo número de sitios activos ácidos posibles, una mayor formación de óxidos de carbono y menor selectividad hacia propileno. Al continuar aumentando el contenido de molibdeno hasta la relación atómica de  $Mg/V/Mo=4/1/1$ , disminuye la actividad catalítica y en menor medida el rendimiento hacia propileno, trayendo como consecuencia un aumento de la selectividad hacia propileno y una disminución de la formación de los óxidos de carbono.

Lo anteriormente expresado se apoya en el hecho de que aumenta el grado de reducción de la especie vanadio ( $V^{+5}$ ), disminuye la estabilidad de la fase activa, disminuye la cantidad de oxígeno estructural y existe un menor número de sitios activos ácidos que minimizan las reacciones de oxidación profunda. Esto coincide con lo reportado por *Abello y col. (1998, 2001)* en la DHOX de n-propano.



A medida que aumenta el contenido de molibdeno hasta la relación atómica óptima de Mg/V/Mo=4/1/0,6, no sólo aumenta la estabilidad la fase activa sino también se inducen cambios estructurales en el catalizador porque van predominando las especies de vanadio V=O aisladas y en coordinación octaédrica, que favorecen la actividad catalítica y la formación de óxidos de carbono, sobre las especies V-O en coordinación tetraédricas que tienden a incrementar la selectividad hacia propileno. Al alcanzar el punto máximo, correspondiente a la relación atómica óptima, existe la mayor contribución de las especies V=O octaédricas, y por encima de dicha relación las especies V-O tetraédricas son las que predominan. Esto coincide con lo reportado por *Corma y col. (1992, 1993)* en la DHOX de n-propano.

A continuación en la tabla N° 10 se evidencia que las curvas de desempeño promedio para la serie de catalizadores promovidos con molibdeno, presentan comportamientos diversos.

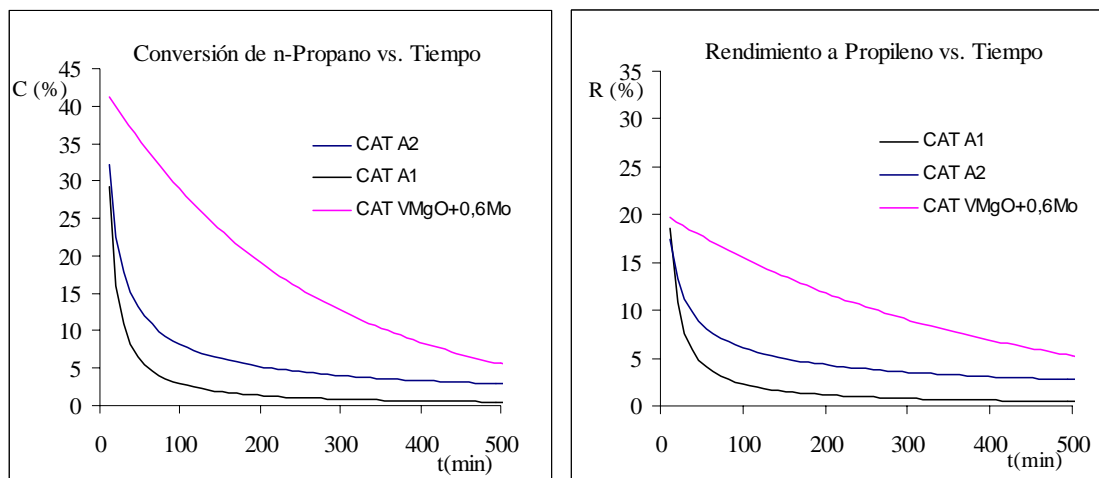
**Tabla N° 12.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio de la Serie de Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno en función del Tiempo de Reacción.**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	RENDIMIENTO a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SELECTIVIDAD a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ÓXIDOS DE CARBONO
VMgO+0,1Mo VMgO+0,6Mo	DECRECE EXPONENCIAL	DECRECE EXPONENCIAL	CRECE POLINÓMICA	DECRECE EXPONENCIAL
VMgO+1,0Mo	DECRECE LOGARÍTMICO	DECRECE LOGARÍTMICO	CRECE POTENCIAL	DECRECE LOGARÍTMICO
Expresión Matemática del Comportamiento Exponencial, Logarítmica y Polinómica: $Y = a.Exp(-b.x)$ , $Y = -a.ln(x) + b$ , $Y = a.X^n + b.X^{n-1} + c.X^{n-2} + \dots + n$				

Para los catalizadores que presentan un contenido de molibdeno que va desde la relación Mg/V/Mo=4/1/0,1 hasta Mg/V/Mo=4/1/0,6 la curva de conversión promedio de n-propano, el rendimiento hacia propileno y la formación de óxidos de carbono se aproximan adecuadamente a un comportamiento de tipo exponencial decreciente, mientras que la selectividad hacia propileno se aproxima a un comportamiento de tipo polinómico creciente, es decir, ésta cambia mucho más lentamente que la actividad catalítica.

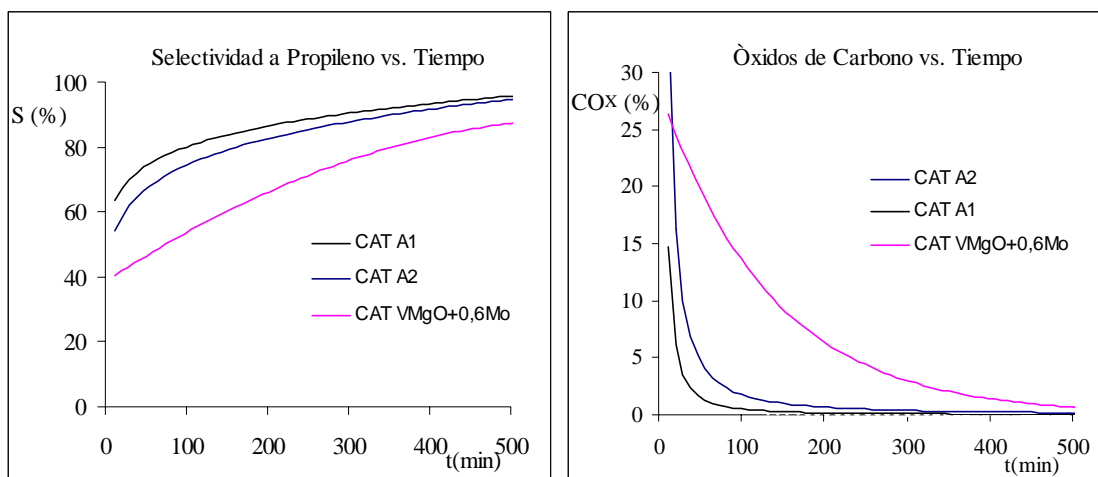
En cambio, por encima de la relación atómica óptima ( $Mg/V/Mo=4/1/0,6$ ), la curva de conversión promedio de n-propano, el rendimiento hacia propileno y la formación de óxidos de carbono se aproximan adecuadamente a un comportamiento de tipo logarítmico decreciente, es decir, disminuyen prácticamente en la misma proporción, mientras que la selectividad hacia propileno se aproxima a un comportamiento de tipo potencial creciente, es decir, ésta cambia más rápidamente que la actividad catalítica.

A continuación en las figuras N° 29 y N° 30 se muestran el desempeño promedio de los mejores catalizadores base VMgO (A1 y A2) con el catalizador promovido VMgO+0,6Mo por medio de sus respectivas curvas de conversión promedio de n-propano, de rendimiento y selectividad hacia propileno y de óxidos de carbono, en función del tiempo de reacción.



**Figura N° 29.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio del Catalizador VMgO+0,6Mo y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 29, se puede observar que el catalizador VMgO+0,6Mo resultó ser el más activo con una conversión de n-propano cercana 56% y un rendimiento hacia propileno cercano al 22%. Por lo tanto, se puede deducir que la actividad catalítica varía en el siguiente orden: VMgO+0,6Mo>A2>A1, mientras que el rendimiento hacia propileno lo hace de la siguiente manera: VMgO+0,6Mo>A2≅ A1.



**Figura N° 30.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio del Catalizador VMgO+0,6Mo y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 27, se puede observar que el catalizador VMgO+1,0Mo, resultó ser menos selectivo que los dos catalizadores base, con una selectividad hacia propileno cercana al 38% y un porcentaje de óxidos de carbono cercano al 34%. Por lo tanto, se puede deducir que la selectividad varía en el siguiente orden: A1>A2>VMgO+0,6Mo, mientras que el porcentaje de óxidos lo hace de manera inversa: VMgO+0,6Mo>A2>A1.

Lo anteriormente expresado puede resumirse en la tabla N° 13 que se muestra a continuación y que contiene los valores máximos de conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y óxidos de carbono alcanzados en la primera inyección para el catalizador promovido VMgO+0,6Mo y dos de los mejores catalizadores base (A2 y A1).

**Tabla N° 13.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección por el Catalizador VMgO+0,6Mo y Dos Catalizadores Base VMgO.**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	RENDIMIENTO a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	SELECTIVIDAD a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	ÓXIDOS DE CARBONO (%)
BASE (A1)	27,62	17,51	63,42	10,10
BASE (A2)	32,82	17,67	53,83	15,15
VMgO+0,6Mo	55,94	21,33	38,13	34,61

Al comparar el máximo desempeño del catalizador promovido VMgO+0,6Mo con el catalizador base A2 respectivas variables catalíticas, se evidencia que existe una diferencia cercana a los 23 puntos porcentuales por encima en la conversión de n-propano, una diferencia cercana a 5 puntos porcentuales por encima en el rendimiento hacia propileno, 16 puntos por debajo en la selectividad y 20 puntos por encima en la formación de óxidos de carbono. En cambio, al comparar el máximo desempeño del catalizador promovido VMgO+0,6Mo con el catalizador base A1, por medio de sus respectivas variables catalíticas, se evidencia que existe una diferencia cercana a los 28 puntos porcentuales por encima en la conversión de n-propano, una diferencia cercana a 4 puntos porcentuales por encima en el rendimiento hacia propileno, 25 puntos por debajo en la selectividad y 25 puntos por encima en la formación de óxidos de carbono.

A continuación en la tabla N° 14 se evidencia que todas las curvas de desempeño de los catalizadores base (A1 y A2), presentan un comportamiento potencial mientras que para el catalizador promovido VMgO+0,6Mo la selectividad promedio a propileno presenta un comportamiento polinómico y las demás variables catalíticas son de tipo exponencial.

**Tabla N° 14.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio del Catalizador VMgO+0,6Mo y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción**

<b>CATALIZADOR</b>	<b>CONVERSIÓN de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>RENDIMIENTO a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>SELECTIVIDAD a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>ÓXIDOS DE CARBONO</b>
BASE (A2) BASE (A1)	DECRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL	CRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL
VMgO+0,6Mo	DECRECE EXPONENCIAL	DECRECE EXPONENCIAL	CRECE POLINÓMICA	DRECE EXPONENCIAL

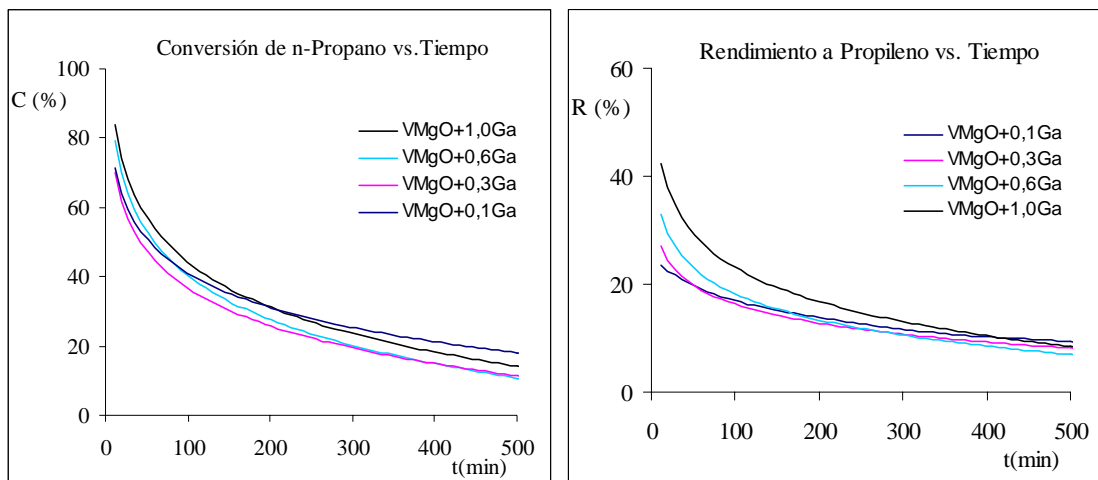
Al comparar el comportamiento de las curvas de desempeño promedio se puede observar que en el catalizador promovido disminuyen de manera más suave que en los catalizadores base, lo que evidencia una mayor estabilidad en el primero. En resumen, el catalizador promovido VMgO+0,6Mo se desactiva mucho más lentamente que los dos catalizadores base (A2 y A1).

#### **11.4. Catalizadores VMgO Promovidos con Galio.-**

Para la serie de catalizadores VMgO promovidos con galio, se realizan dos (2) pruebas para cada composición diferente de dicho promotor (VMgO+0,1Ga; VMgO+0,3Ga; VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga) porque se logra la estabilidad del sistema y se verifica la repetibilidad de los datos experimentales de conversión de n-propano y rendimiento hacia propileno. Las condiciones de operación establecidas para cada uno de los ensayos pueden verse en la tabla N° 21 de los Anexos, mientras que los comportamientos de sus respectivas curvas de desempeño promedio (conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y óxidos de carbono vs. tiempo) pueden verse en las figuras N° 49, 50, 51 y 52 de los Anexos.

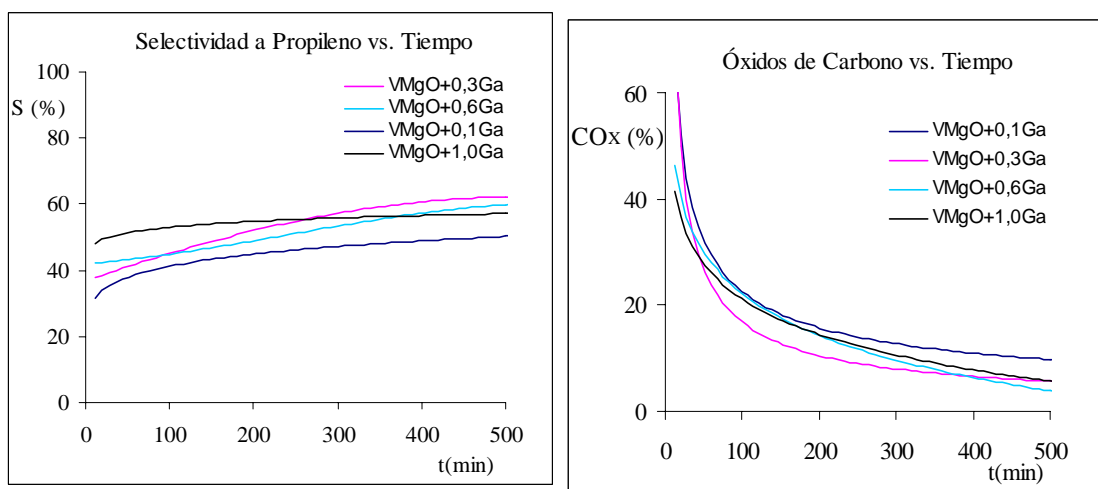
El galio, usado como promotor en el catalizador base VMgO bajo la forma de  $Ga_2O_3$ , es un elemento no metálico perteneciente al grupo IIIA de la tabla periódica que al igual que el vanadio posee un estado de oxidación anfotérico pero con tendencia a la oxidación básica. Se pretende determinar la concentración óptima de galio para la cual se obtiene el mejor desempeño del catalizador VMgO en la DHOX de n-propano.

A continuación en las figuras N° 31 y N° 32 se muestran las curvas de desempeño promedio de los diferentes catalizadores promovidos con galio (VMgO+0,1Ga; VMgO+0,3Ga, VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga) por medio de sus respectivas curvas de conversión promedio de n-propano, de rendimiento y selectividad hacia propileno y de óxidos de carbono en función del tiempo de reacción.



**Figura N° 31.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio. Catalizadores VMgO Promovidos con Galio en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 31 de cada uno de los diferentes catalizadores promovidos con galio, se puede observar que el catalizador VMgO+1,0Ga resultó ser el más activo con una conversión de n-propano cercana al 86% y un rendimiento hacia propileno cercano al 43%. Por lo tanto, se puede deducir que tanto la actividad catalítica como el rendimiento hacia propileno varía en el siguiente orden: VMgO+1,0Ga>VMgO+0,6Ga>VMgO+0,3Ga>VMgO+0,1Ga.



**Figura N° 32.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio. Catalizadores VMgO Promovidos con Galio en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 32, se puede observar que el catalizador VMgO+1,0Ga resultó ser el más selectivo de la serie, con una selectividad hacia propileno cercana al 51% y un porcentaje de óxidos de carbono cercano al 42%. Por lo tanto, se puede deducir que la selectividad hacia propileno varía en el siguiente orden: VMgO+1,0Ga>VMgO+0,6Ga>VMgO+0,3Ga>VMgO+0,1Ga, mientras que el porcentaje de óxidos de carbono lo hace de la siguiente manera: VMgO+0,6Ga>VMgO+0,3Ga>VMgO+0,1Ga>VMgO+1,0Ga.

Lo anteriormente expresado puede resumirse en la tabla N° 15 que se muestra a continuación y que contiene los valores máximos de conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y óxidos de carbono alcanzados en la primera inyección para los catalizadores promovidos con galio.

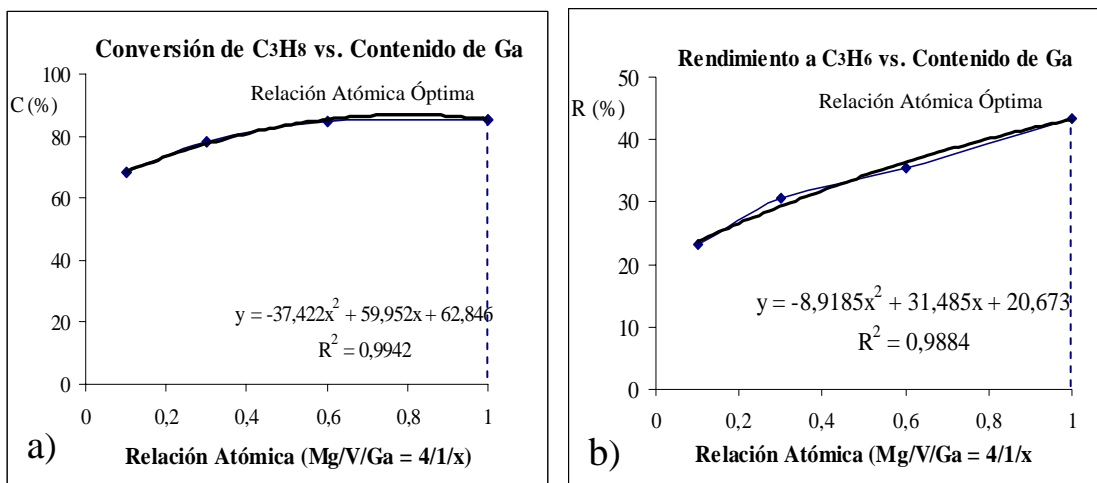
**Tabla N° 15.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección para la Serie de Catalizadores VMgO Promovidos con Galio.**

<b>CATALIZADOR</b>	<b>CONVERSIÓN de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (%)</b>	<b>RENDIMIENTO a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (%)</b>	<b>SELECTIVIDAD a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (%)</b>	<b>ÓXIDOS DE CARBONO (%)</b>
VMgO+0,1Ga	68,09	23,17	34,03	44,92
VMgO+0,3Ga	78,27	30,52	38,99	47,75
VMgO+0,6Ga	84,78	35,51	41,89	49,26
VMgO+1,0Ga	85,51	43,44	50,80	42,07

Al comparar el máximo desempeño del catalizador promovido VMgO+1,0Ga con el catalizador VMgO+0,6Ga por medio de sus respectivas variables catalíticas, se evidencia que poseen prácticamente la misma actividad catalítica con una conversión a n-propano cercana al 85-86%, una diferencia de 7 puntos porcentuales por encima en el rendimiento hacia propileno, 9 puntos por encima en la selectividad y 7 puntos por encima en la formación de óxidos de carbono.

Estas diferencias revelan que para la relación atómica de Mg/V/Ga=4/1/1, se obtiene los mayores niveles de actividad catalítica, rendimiento y selectividad hacia propileno con un bajo porcentaje de óxidos de carbono.

A continuación en la figura N° 33 se muestra la influencia de la variación del contenido de galio en las curvas de desempeño de los diferentes catalizadores VMgO promovidos con dicho ión (VMgO+0,1Ga; VMgO+0,3Ga; VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga) por medio de sus respectivas curvas de conversión de n-propano y de rendimiento hacia propileno en función de la relación atómica de Mg/V/Ga=4/1/x.



**Figura N° 33.- Variación del Desempeño Promedio de los Catalizadores VMgO Promovidos con Galio en función de la Relación Atómica Mg/V/Ga=4/1/x.**

A partir de la gráfica a) de la figura N° 33 se evidencia que la actividad catalítica aumenta desde la relación atómica de Mg/V/Ga=4/1/0,1 hasta la relación atómica óptima (Mg/V/Ga=4/1/1), describiendo una trayectoria parabólica, aunque para efectos prácticos se puede considerar que la conversión de n-propano no cambia por encima de dicha relación atómica, es decir, tiende a estabilizarse la actividad catalítica. En cambio, en la gráfica b) de la misma figura, se puede observar que el rendimiento hacia propileno aparentemente siempre aumenta con el contenido de galio igualmente describiendo una trayectoria parabólica y arrojando, como ya se dijo anteriormente, un rendimiento cercano al 43% para la relación atómica óptima de Mg/V/Ga=4/1/1.



Todo parece indicar que ha medida que el contenido de galio aumenta y se aproxima a la relación atómica óptima de Mg/V/Ga=4/1/1 disminuye el grado de reducción de la especie vanadio ( $V^{+5}$ ), aumenta la estabilidad de la fase, aumenta la disponibilidad de oxígeno estructural ( $O^{-2}$ ) que permite mantener un mayor estado de oxidación promedio en el catalizador, disminuye el número de sitios activos ácidos sobre la superficie del catalizador, aumenta la actividad catalítica y la selectividad hacia propileno porque se reducen las reacciones que conducen a la formación de óxidos de carbono ( $CO_x$ ).

A partir de la relación atómica de Mg/V/Ga=4/1/0,6 la actividad catalítica tiende a un valor máximo y prácticamente se mantiene constante independientemente del contenido de galio, mientras que la selectividad hacia propileno aparentemente sigue aumentando. Todo esto se debe a un mínimo grado de reducción de la especie vanadio ( $V^{+5}$ ) que implica un máximo estado de oxidación promedio que prácticamente se mantiene constante, una mayor disponibilidad de oxígeno estructural ( $O^{-2}$ ) por parte del galio, un menor número de sitios activos ácidos posibles y una menor formación hacia los óxidos de carbono.

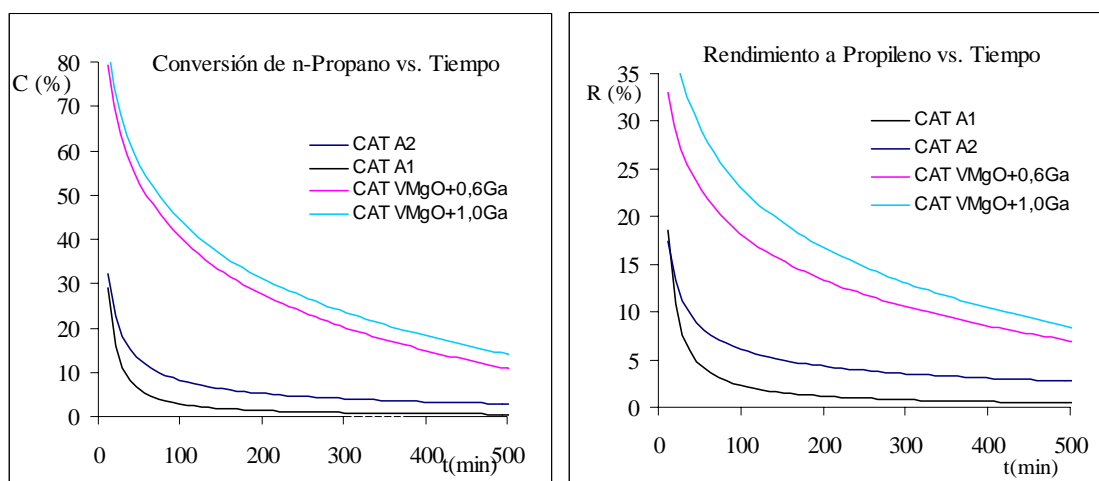
A continuación en la tabla N° 16 se evidencia que las curvas de conversión promedio de n-propano y la de rendimiento hacia propileno se aproximan adecuadamente a un comportamiento de tipo logarítmico, las de selectividad a uno polinómico indistintamente del contenido de galio. La formación de óxidos de carbono decrece de forma potencial a bajo contenido de galio y de manera logarítmica cuando este contenido es significativo.

**Tabla N° 16.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio de la Serie de Catalizadores VMgO Promovidos con Galio en función del Tiempo de Reacción.**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de $C_3H_8$ (%)	RENDIMIENTO a $C_3H_6$ (%)	SELECTIVIDAD a $C_3H_6$ (%)	ÓXIDOS DE CARBONO (%)
VMgO+0,1Ga VMgO+0,3Ga	DECRECE LOGARÍTMICA	DECRECE LOGARÍTMICA	CRECE POLINÓMICA	DECRECE POTENCIAL
VMgO+0,6Ga VMgO+1,0Ga				DECRECE LOGARÍTMICA

En resumen, para todas las relaciones atómicas, las curvas de desempeño presentan el mismo comportamiento de tipo logarítmico, evidenciando que las variables catalíticas varían en la misma proporción. En principio, el galio no es capaz de romper enlaces C-C sino sólo enlaces C-H, lo cual favorece la DHOX de n-propano.

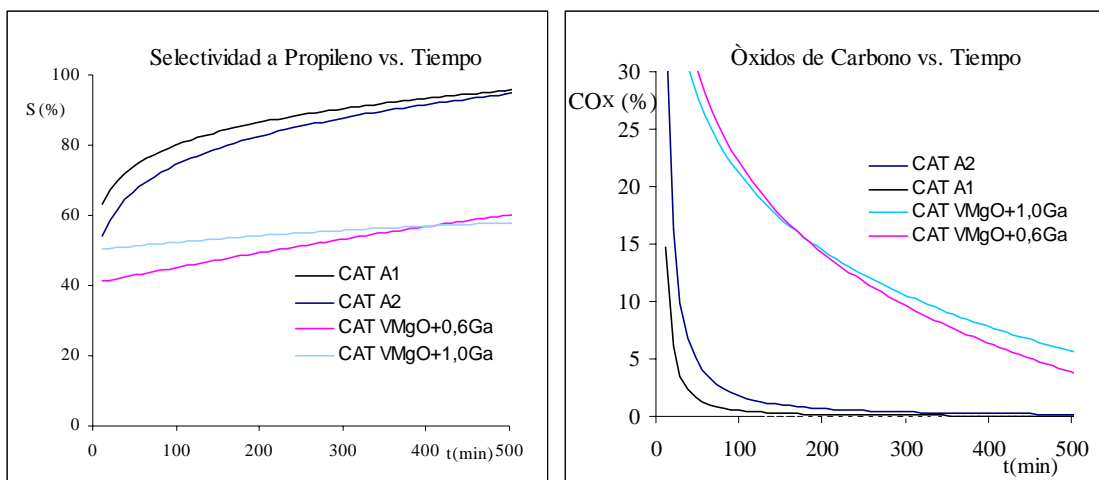
A continuación en la figura N° 34 y N° 35, se muestran las curvas de desempeño promedio de dos de los mejores catalizadores base (A1 y A2) con dos de los mejores catalizadores VMgO promovidos (VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga) por medio de sus respectivas curvas de conversión promedio de n-propano, de rendimiento y selectividad hacia propileno y de óxidos de carbono en función del tiempo de reacción.



**Figura N° 34.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio de Dos Catalizadores VMgO Promovidos con Galio y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 34 de cada uno de los diferentes catalizadores, se puede observar que el catalizador VMgO+1,0Ga resultó ser el más activo con una conversión de n-propano cercana al 86% y un rendimiento hacia propileno cercano al 43%.

Por lo tanto, se puede deducir que la actividad catalítica varía en el siguiente orden: VMgO+1,0Ga>VMgO+0,6Ga>A2>A1, mientras que el rendimiento hacia propileno lo hace de la siguiente manera: VMgO+1,0Ga>VMgO+0,6Ga>A2≅A1.



**Figura N° 35.- Curvas de Selectividad y Óxidos de Carbono Promedio de Dos Catalizadores VMgO Promovidos con Galio y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 35, se puede observar que el catalizador base A1, resultó ser el más selectivo, con una selectividad hacia propileno cercana al 63% y un porcentaje de óxidos de carbono cercano al 10%. Por lo tanto, se puede deducir que la selectividad varía en el siguiente orden: A1>A2>VMgO+1,0Ga>VMgO+0,6Ga, mientras que el porcentaje de óxidos de carbono lo hace de la siguiente manera: VMgO+0,6Ga> VMgO+1,0Ga >A2>A1.

Lo anteriormente expresado puede resumirse en la tabla N° 17 que se muestra a continuación y que contiene los valores máximos de conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y óxidos de carbono alcanzados en la primera inyección para dos de los mejores catalizadores base (A1 y A2) con dos de los mejores catalizadores VMgO promovidos (VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga)

**Tabla N° 17.- Máximo Desempeño Promedio alcanzado en la Primera Inyección para Dos Catalizadores VMgO Promovidos con Galio y Dos Catalizadores Base.**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	RENDIMIENTO a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	SELECTIVIDAD a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	ÓXIDOS DE CARBONO (%)
BASE (A1)	27,62	17,51	63,42	10,10
BASE (A2)	32,82	17,67	53,83	15,15
VMgO+0,6Ga	84,78	35,51	41,89	49,26
VMgO+1,0Ga	85,51	43,44	50,80	42,07

Al comparar el máximo desempeño del catalizador promovido VMgO+1,0Ga con el catalizador base A2 en sus respectivas variables catalíticas, se evidencia que existe una diferencia cercana a los 53 puntos porcentuales por encima en la conversión de n-propano, una diferencia cercana a 26 puntos porcentuales por encima en el rendimiento hacia propileno, 3 puntos por debajo en la selectividad y 27 puntos por encima en la formación de óxidos de carbono. En cambio, al comparar el máximo desempeño del catalizador promovido VMgO+1,0Ga con el catalizador base A1, por medio de sus respectivas variables catalíticas, se evidencia que existe una diferencia cercana a los 58 puntos porcentuales por encima en la conversión de n-propano, una diferencia cercana a 26 puntos porcentuales por encima en el rendimiento hacia propileno, 13 puntos por debajo en la selectividad y 32 puntos por encima en la formación de óxidos de carbono.

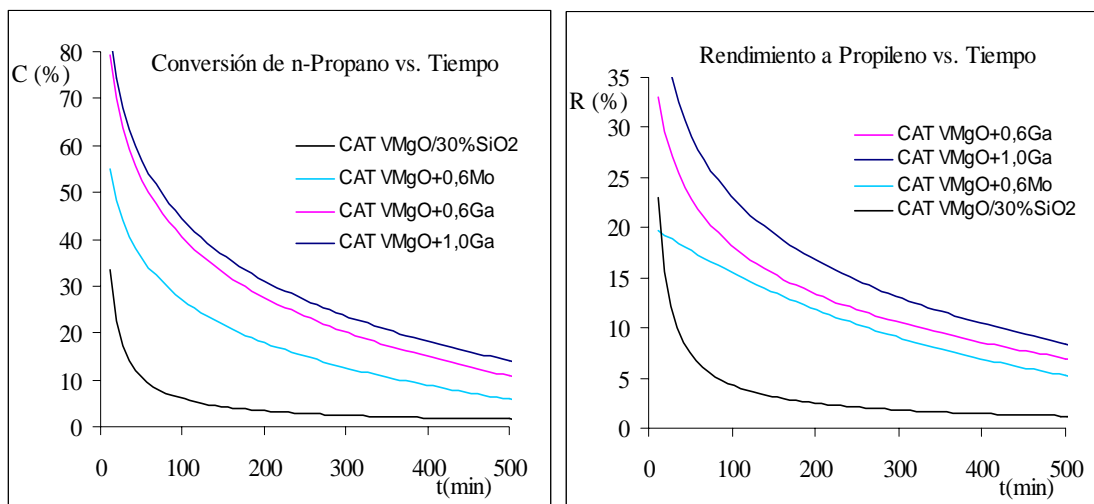
A continuación en la tabla N° 18 se evidencia que las curvas de desempeño promedio para a los dos catalizadores base (A2 y A1) presentan un comportamiento de tipo potencial, en cambio las correspondientes a los dos catalizadores promovidos con galio (VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga), son de tipo logarítmica a excepción de la selectividad hacia propileno que presenta un comportamiento polinómico creciente.

**Tabla N° 18.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio de Dos Catalizadores VMgO Promovidos con Galio y Dos Catalizadores Base VMgO en función del Tiempo de Reacción.**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	RENDIMIENTO a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SELECTIVIDAD a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ÓXIDOS DE CARBONO
BASE (A2)	DECRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL	CRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL
VMgO+0,6Ga	DECRECE LOGARÍTMICO	DECRECE LOGARÍTMICO	CRECE POLINÓMICO	DECRECE LOGARÍTMICO
VMgO+1,0Ga	DECRECE LOGARÍTMICO	DECRECE LOGARÍTMICO	CRECE POLINÓMICO	DECRECE LOGARÍTMICO

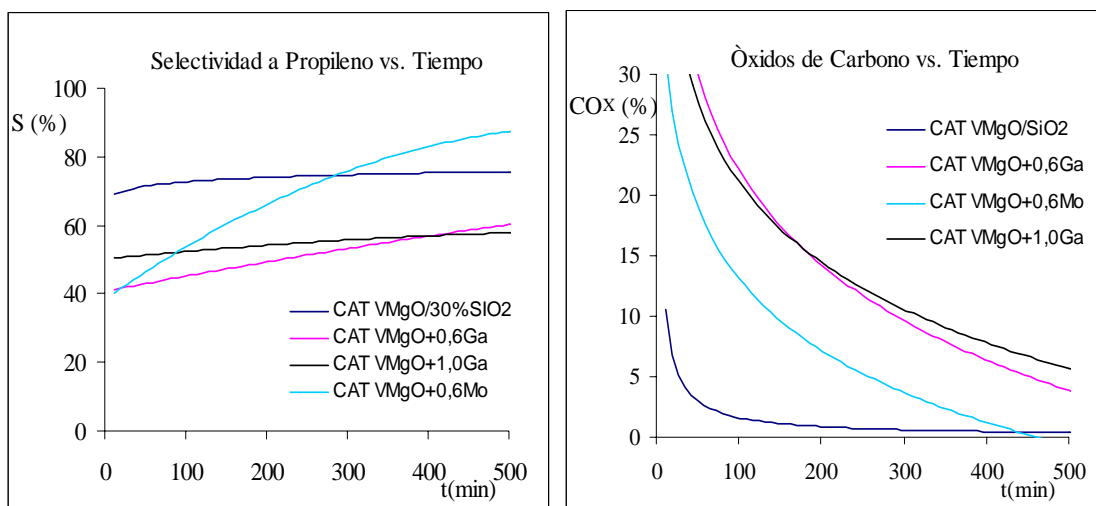
Al comparar el comportamiento de las curvas promedio de desempeño, se puede observar que los dos catalizadores VMgO promovidos con galio (VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga) se desactivan mucho más lentamente que los dos catalizadores base (A2 y A1) debido que presentan sitios activos con diferentes estados de oxidación promedio de la especie vanadio.

A continuación en las figuras N° 36 y N° 37, se muestran las curvas de desempeño promedio de los mejores catalizadores VMgO promovidos y del único catalizador soportado, por medio de sus respectivas curvas de conversión de n-propano, de rendimiento y selectividad hacia propileno y de óxidos de carbono en función del tiempo de reacción.



**Figura N° 36.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio del Catalizador Soportado y los Catalizadores VMgO Promovidos en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 36, se puede observar que los catalizadores VMgO promovidos con galio (VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga) son superiores al promovido con molibdeno (VMgO+0,6Mo) e incluso al soportado (30%SiO<sub>2</sub>) arrojando una conversión de n-propano cercana al 85-86% y un rendimiento hacia propileno cercano al 43%. Probablemente la adición de galio, como promotor, mejora el suministro de oxígeno estructural (O<sup>-2</sup>), que la adición de molibdeno.



**Figura N° 37.- Curvas de Conversión y Rendimiento Promedio del Catalizador Soportado y los Catalizadores VMgO Promovidos en función del Tiempo de Reacción.**

Al comparar entre sí las curvas de desempeño promedio de la figura N° 37, se puede observar que inicialmente el catalizador soportado sobre sílice (VMgO/30%SiO<sub>2</sub>) resultó ser el más selectivo, por lo tanto la selectividad varía de la siguiente manera: VMgO/30%SiO<sub>2</sub>>VMgO+1,0Ga>VMgO+0,6Ga> VMgO+0,6Mo, sin embargo, después de 300 minutos de reacción la selectividad se comporta de la siguiente manera: VMgO+0,6Mo>VMgO/30%SiO<sub>2</sub>>VMgO+1,0Ga>VMgO+0,6Ga.

Con respecto a la formación de óxidos de carbono, inicialmente el catalizador soportado presenta el menor porcentaje, cercano al 13%, y varía de la siguiente manera: VMgO+0,6Ga>VMgO+1,0Ga> VMgO+0,6Mo> VMgO/30%SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, luego de 180 min, es como sigue: VMgO+1,0Ga>VMgO+0,6Ga> VMgO+0,6Mo>VMgO/30%SiO<sub>2</sub>.

A continuación en la tabla N° 19 se muestran los valores máximos de conversión de n-propano y de rendimiento hacia propileno alcanzados en la primera inyección por los mejores catalizadores VMgO promovidos con molibdeno y galio (VMgO+0,6Mo; VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga) y el único catalizador soportado (VMgO/30%SiO<sub>2</sub>).

**Tabla N° 19.- Máximo Desempeño alcanzado en la Primera Inyección por el Catalizador Soportado y los Catalizadores VMgO Promovidos.**

<b>CATALIZADOR</b>	<b>CONVERSIÓN de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (%)</b>	<b>RENDIMIENTO a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (%)</b>	<b>SELECTIVIDAD a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (%)</b>	<b>ÓXIDOS DE CARBONO (%)</b>
VMgO/30%SiO <sub>2</sub>	40,28	27,67	68,70	12,61
VMgO+0,6Mo	55,94	21,33	38,13	34,61
VMgO+0,6Ga	84,78	35,51	41,89	49,26
VMgO+1,0Ga	85,51	43,44	50,80	42,07

Al comparar los valores de conversión de n-propano del catalizador promovido VMgO+1,0Ga con el catalizador soportado VMgO/30%SiO<sub>2</sub>, se evidencia que existe una diferencia por encima de unos 45 puntos porcentuales, con el catalizador promovido VMgO+0,6Mo la diferencia por encima es de unos 29 puntos porcentuales y con el catalizador promovido VMgO+0,6Ga ésta diferencia es despreciable.

Al comparar los valores de rendimiento hacia propileno del catalizador promovido VMgO+1,0Ga con el soportado VMgO/30%SiO<sub>2</sub> se evidencia una diferencia por debajo de unos 16 puntos porcentuales, con el promovido VMgO+0,6Mo la diferencia por encima es cercana a 22 puntos porcentuales y con el promovido VMgO+0,6Ga la diferencia por encima es cercana a 8 puntos porcentuales.

Respecto a los valores de selectividad hacia propileno del catalizador promovido VMgO+1,0Ga con el soportado VMgO/30%SiO<sub>2</sub> se evidencia una diferencia por debajo cercana a 18 puntos porcentuales, con el promovido VMgO+0,6Mo la diferencia por encima es de unos 13 puntos porcentuales y con el promovido VMgO+0,6Ga la diferencia por encima es cercana a 9 puntos porcentuales.

Al comparar los valores del porcentaje de producción de óxidos de carbono del catalizador VMgO+1,0Ga con el soportado VMgO/30%SiO<sub>2</sub> se evidencia una diferencia por encima de 30 puntos porcentuales, con el promovido VMgO+0,6Mo la diferencia por encima es de unos 8 puntos porcentuales y con el promovido VMgO+0,6Ga la diferencia por debajo es cercana a 7 puntos porcentuales.

A continuación en la tabla N° 20 se muestran el comportamiento de las curvas promedio de desempeño de los mejores catalizadores VMgO promovidos con molibdeno y galio (VMgO+0,6Mo; VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga) y el único catalizador soportado (VMgO/30%SiO<sub>2</sub>).

**Tabla N° 20.- Comportamiento de las Curvas de Desempeño Promedio del Catalizador Soportado y los Catalizadores Promovidos en función del Tiempo de Reacción.**

CATALIZADOR	CONVERSIÓN de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	RENDIMIENTO a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	SELECTIVIDAD a C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	ÓXIDOS DE CARBONO
VMgO/30%SiO <sub>2</sub>	DECRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL	CRECE POTENCIAL	DECRECE POTENCIAL
VMgO+0,6Mo	DECRECE EXPONENCIAL	DECRECE EXPONENCIAL	CRECE POLINÓMICO	DECRECE EXPONENCIAL
VMgO+0,6Ga	DECRECE	DECRECE	CRECE	DECRECE
VMgO+1,0Ga	LOGARÍTMICO	LOGARÍTMICO	POLINÓMICO	LOGARÍTMICO

La tabla N° 20 no sólo expresa el comportamiento de las variables catalíticas para los diferentes catalizadores estudiados, sino que también expresa la manera en que estas variables se hacen cada vez más estables. La incorporación de soportes y promotores modifica el comportamiento potencial de un catalizador base, pasando este a uno de tipo exponencial para luego presentar un comportamiento de tipo logarítmico.

En los catalizadores base A, A1 y A2 y en el catalizador soportado (VMgO/30%SiO<sub>2</sub>) las variables catalíticas: conversión de n-propano, el rendimiento y la selectividad hacia propileno y la formación de óxidos de carbono, disminuyen fuertemente de manera potencial, en los catalizadores promovidos VMgO+0,1Mo y VMgO+0,6Mo, disminuyen medianamente de manera exponencial, en los catalizadores promovidos VMgO+1,0Mo, VMgO+0,1Ga, VMgO+0,3Ga, VMgO+0,6Ga y VMgO+1,0Ga disminuyen suavemente de manera logarítmica. Lo anteriormente expresado puede visualizarse por medio de la tabla N° 45 de los Anexos.

Los resultados indican que para la DHOX de n-propano, los catalizadores promovidos poseen un mejor desempeño (conversión de n-propano y rendimiento hacia propileno) que los soportados.



Particularmente el catalizador promovido VMgO+1,0Ga resultó ser el más activo y con mayor rendimiento de todos los once (11) catalizadores evaluados con una conversión de n-propano cercana a 86% y un rendimiento hacia propileno del 43%.

Cabe destacar que en la búsqueda de un catalizador con el más alto desempeño catalítico para el proceso de deshidrogenación oxidativa de n-propano (DHOX), es determinante la sinergia que se establece o que llega a establecerse entre la fase activa, el soporte y/o promotor, debido a que dichos componentes conjugan sus propiedades principales (actividad, selectividad y estabilidad).

De acuerdo a las distintas comparaciones establecidas entre los diferentes catalizadores, se hizo evidente que la sinergia es un factor determinante de la manera como un catalizador cambia (mejora, mantiene o empeora) sus propiedades iniciales.

## **11. CONCLUSIONES.-**

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas para cada serie de catalizadores.

### **11.1. Catalizadores Base VMgO.-**

El catalizador base proveniente de España, identificado como A2, resultó ser el más activo mientras que el catalizador preparado en la Universidad Central de Venezuela, identificado como A1, resultó ser el más selectivo hacia propileno.

La forma de incorporar la fase activa ( $V_2O_5$ ) al soporte (MgO) en los diferentes catalizadores base durante su preparación, influye significativamente en el estado de oxidación de la especie vanadio y en el carácter ácido-base, trayendo como consecuencia una variación en el desempeño catalítico de los mismos.

Al parecer una actividad catalítica elevada requiere la presencia de sitios activos ácidos sobre la superficie del catalizador, mientras que una alta selectividad hacia propileno requiere la presencia de sitios activos básicos.

Los procesos de desactivación más frecuentes en la DHOX de n-propano a propileno, son las reacciones indeseables que involucran la formación de óxidos de carbono (CO y  $CO_2$ ) y al parecer se ven favorecidas por la presencia de sitios activos ácidos sobre la superficie del catalizador.

La incorporación de soportes y promotores modifica el comportamiento de las variables catalíticas (conversión de n-propano, rendimiento y selectividad hacia propileno y porcentaje de óxidos de carbono).

## **11.2. Catalizador VMgO Soportado Sobre Sílice.-**

Al parecer la adición de 30% en peso de sílice, como soporte, induce cambios estructurales importantes en la fase activa, modifica el carácter ácido-base del catalizador VMgO, aumenta el número de sitios activos ácidos sobre la superficie del catalizador, aumenta la actividad catalítica, la selectividad hacia propileno y favorece las reacciones indeseables de oxidación profunda que conducen a la formación de óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>), las cuales tienden a desactivar mucho más rápidamente el catalizador soportado que los catalizadores base.

Evidentemente, la adición de sílice mejora el desempeño del catalizador VMgO, aunque el aumento es mucho más notable en la actividad catalítica que en la selectividad hacia propileno. Además, aumenta la resistencia física del catalizador VMgO a fenómenos de desgaste y pérdida de fase activa, tales como, la atrición, la erosión y la volatilización, sobre todo cuando se emplean en los reactores fluidizados y móviles.

La conversión de n-propano y el rendimiento hacia propileno disminuyen potencialmente al transcurrir el tiempo de reacción, por lo tanto, la actividad y la selectividad hacia propileno disminuyen en la misma medida.

## **11.3. Catalizadores VMgO Promovidos con Molibdeno.-**

El catalizador VMgO promovido con molibdeno que presenta una relación atómica óptima de Mg/V/Mo=4/1/0,6 (identificado como VMgO+0,6Mo) resultó ser el más activo y con el mayor rendimiento de la serie.

La actividad catalítica y el rendimiento hacia propileno aumentan desde la relación atómica de Mg/V/Mo=4/1/0,1 hasta la relación atómica óptima (Mg/V/Mo=4/1/0,6) y disminuyen desde la relación atómica óptima hasta la relación atómica de Mg/V/Mo=4/1/1, describiendo una trayectoria parabólica.

Por debajo de la relación atómica óptima de  $Mg/V/Mo=4/1/0,6$  la conversión de n-propano y el rendimiento disminuyen exponencialmente al transcurrir el tiempo de reacción, por lo que estas varían en la misma proporción, tal y como ocurre en los catalizadores base.

Por encima de la relación atómica óptima de  $Mg/V/Mo=4/1/0,6$  la conversión de n-propano y el rendimiento disminuyen logarítmicamente al transcurrir el tiempo de reacción, por lo que varían en la misma proporción.

El catalizador promovido identificado como  $VMgO+0,6Mo$  resulta ser más activo que el catalizador base A2 y el menos selectivo hacia propileno en comparación a los catalizadores base (A2 y A1).

Al parecer la adición de molibdeno, como promotor, modifica la composición superficial del catalizador  $VMgO$ , aumenta el número de sitios activos sobre la superficie, aumenta la actividad catalítica, disminuye la selectividad hacia propileno con un ligero aumento de las reacciones indeseables que conducen a la formación de óxidos de carbono ( $CO$  y  $CO_2$ ).

El rendimiento hacia propileno depende de la relación atómica óptima  $Mg/V/Mo=4/1/0,6$ , por debajo de ella el rendimiento tiende a disminuir y por encima de ésta de este tiende a aumentar.

#### **11.4. Catalizadores VMgO Promovidos con Galio.-**

El catalizador VMgO promovido con galio que presenta una relación atómica óptima de Mg/V/Ga=4/1/1 (identificado como VMgO+1,0Ga) resultó ser el más activo y con el mayor rendimiento de la serie.

La actividad catalítica aumenta con el contenido de galio hasta la relación atómica Mg/V/Ga=4/1/0,6 describiendo una parábola abierta hacia abajo, mientras que la selectividad hacia propileno aparentemente siempre aumenta con el contenido de galio describiendo otra parábola de menor curvatura.

La selectividad hacia propileno es directamente proporcional al contenido de Galio, a mayor cantidad de galio, mayor selectividad hacia propileno.

La conversión de n-propano aparentemente siempre disminuye logarítmicamente al transcurrir el tiempo de reacción e independientemente de la relación atómica Mg/V/Ga empleada, es decir, el comportamiento de la actividad catalítica no cambia con el aumento del contenido de galio.

Al parecer la adición de galio, como promotor tiende a romper los enlaces C-H, actúa como fuente de suministro de oxígeno reticular ( $O^{2-}$ ), modifica el carácter ácido-base del catalizador VMgO, disminuye el número de sitios activos ácidos sobre la superficie, aumenta tanto la actividad catalítica como la selectividad hacia propileno del mismo y minimiza las reacciones de oxidación profunda que conducen a la formación de óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>).

Los catalizadores VMgO promovidos con galio muestran el mejor desempeño para la DHOX de n-propano y se desactivan mucho más lentamente que cualquiera de los evaluados.

## 12. RECOMENDACIONES.-

A continuación se presentan una serie de recomendaciones involucradas en las evaluaciones catalíticas durante la DHOX de alcanos ligeros.

- ✓ Mejorar el método de preparación local usado para sintetizar los catalizadores base.
- ✓ Estudiar el efecto del método de preparación local en el desempeño de los catalizadores base.
- ✓ Estudiar el desempeño de catalizadores promovidos con molibdeno que presenten una relación atómica óptima de  $Mg/V/Mo=4/1/0,6$  en la DHOX de n-butano, n-pentano y etilbenceno en condiciones anaeróbicas.
- ✓ Estudiar el desempeño de catalizadores promovidos con galio que presenten una relación atómica de  $Mg/V/Ga$  superior a  $4/1/1$  en la DHOX de n-propano, n-butano, n-pentano y etilbenceno en condiciones anaeróbicas.
- ✓ Emplear soportes y promotores que tiendan a disminuir el número de sitios activos ácidos sobre la superficie del catalizador VMgO para así mejorar la selectividad hacia propileno.
- ✓ Caracterizar los catalizadores empleados en la DHOX de n-propano antes y después de la reacción para conocer la naturaleza de los sitios activos.

A continuación se presentan una serie de recomendaciones operacionales a tomar en cuenta en la evaluación de catalizadores en la DHOX de alcanos ligeros.

- ✓ Automatizar la inyección de los productos de reacción al equipo de análisis y la alimentación al microreactor.
- ✓ Modificar el sistema catalítico desarrollado sustituyendo la alimentación continua de hidrocarburo (casi puro) por otra que opere por pulso y permita combinar o alternar inyecciones de oxígeno e hidrocarburo, estableciendo así condiciones tanto aeróbicas como anaeróbicas en la mezcla de reacción, garantizando un control del estado de oxidación en el catalizador y logrando una buena separación de los estados de oxidación y reducción en el mismo.
- ✓ Utilizar un cromatógrafo de gas provisto de una columna adicional que permita identificar compuestos oxigenados (CO, CO<sub>2</sub> y vapor de H<sub>2</sub>O).
- ✓ Disminuir la masa de catalizador (por ejemplo en 0,15 gr aproximadamente) para así realizar un mayor número de ensayos catalíticos en un menor tiempo y con ello agilizar la etapa de experimentación.
- ✓ Realizar por lo menos dos (2) ensayos catalíticos usando catalizador fresco.

### 13. BIBLIOGRAFÍA.-

1.-Acevedo, A., (2002). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Pentano sobre Catalizadores Promovidos y Soportados”. Trabajo Especial de Grado. UCV.

2.-Abello, M.C., Gomez, M.F., Ferretti, O. (2001) “Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Dehydrogenation of Propane. Effect of Mo Loading”. *Catalysis Applied A: General*, 207, 421-431.

3.-Abello, M.C., Gómez, M.F. and Cadús, L.E., (1998). “Selective Oxidation of Propane on MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Supported Molybdenum Catalyst: Influence of Promoters”. *Catalysis Letters*, 53, 185-192.

4-Albonetti, S., Cavani, F. and Trifiró, F., (1998). “Key Aspect Catalyst Design for the Selective Oxidation of Paraffins”. *Catalysis Review Science Engineering* 38, 413-438.

5-Alkhazov, T.G., (1968). “4<sup>to</sup> Congreso Internacional de Catálisis”. Comunicado N° 17. Moscú.

6-Ardissone, D., Bachiller, A., Ponzi, M. y Orejas, J., (1999). “Oxideshidrogenación de Etilbenceno a Estireno sobre Catalizadores de P-O-Ni-Mn/Alúmina”. III Congreso de Ing. de Procesos de MERCOSUR, Santa Catalina-Brasil.

7-Arena, F., Frusteri, A., Parmaliana, A., Martra, G and Coluccia, S., (1998). “Studies in Surface Science and Catalysis”. *Catalysis Today* 119, 665.

8-Barsan y Thyron (2003). “Kinetic Study of Oxidative Dehydrogenation of Propane Over Ni-Co Molybdate Catalyst”. *Catalysis Today* 81, 159-170.

9-Blanco, C. y Reinoso, N., (2000). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores V-Mg/SiO<sub>2</sub>”. Trabajo Especial de Grado. UCV.



- 10.-Blasco, T., Dejoz, A., López Nieto, J.M., Márquez, F. y Vásquez, M.I., (1998). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  Promovidos por Óxidos de Metales de Transición”. Simposio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba-Argentina, 897-902.
- 11.-Blasco, T. and López Nieto, J.M., (1997b). “Oxidative Dehydrogenation of Short Chain Alkanes on Supported Vanadium Oxide Catalysts”. *Applied Catalysis A*, 157, 117-142.
- 12.-Blasco, T., Galli, A., López Nieto, J.M. and Trifiró, F., (1997a). “Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n-Butane on  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts”. *Journal of Catalysis* 169, 203-211.
- 13.-Blasco, T., Concepción, P., López Nieto, J.M. and Pérez Pariente, J., (1995). “Influence Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalyst on their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation on n-Butane”. *Journal of Catalysis* 157, 271-282.
- 14.-Bond, G.C. and Tahir, S.F., (1991). “Influence of Phosphorus and Potassium Additives On the Properties of Vanadia/Titania Catalysts”. *Catalysis Today* 10, 393-395.
- 15.-Bordoni, S., Castellani, F., Cavani, F. Trifiró, F. and Gazzano, M., (1994). “Dispersion of  $\text{V}^{+4}$  Ions in a  $\text{SnO}_2$  Rutile Matrix as a Tool for the Creation of Active Sites in Ethane Oxydehydrogenations”. *New Developments in Selective Oxidations II*. Elsevier Science, Amsterdam. Pág 93.
- 16.-Cadús, L.E., Gorrioz, O.F. and Rivarola, J.B., (1990). “Nature of Active Coke in the Oxidehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene”. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 29, 1143.

- 17.-Cavani, F. and Trifiró, F., (1999). "Selective Oxidation of Light Alkanes: Interaction Between the Catalyst and the Gas Phase On Different Classes of Catalytic Materials".
- 18.-Cavani, F. and Trifiró, F., (1995). "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as On Alternative Way for the Production of Light Olefins". *Catalysis Today* 24, 307-313.
- 19.-Chen Ming Shu y col. (1999). "Mechanism of Propane and Isobutane Oxideshydrogenation On VMgO Catalyst. *Acta Phys-Chim. Sin.* Vol 15, N° 10, 938-942.
- 20.-Concepción, P., Galli, A., López Nieto, J.M., Dejoz, A. and Vásquez, M.I., (1996). "On the Influence of the Acid-Base Character of Catalysts on the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes". *Topics in Catalysis* 3, 451-460.
- 21.-Concepción, P., López Nieto, J.M., Pérez Pariente, J., (1995). "Oxidative Dehydrogenation of Propane on VAPOP-5, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ALPO<sub>4</sub>-5 and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO Catalysts. Nature of Selective Sites". *Journal of Molecular Catalysis A: General* 99, 173-182.
- 22.-Corma, A., López Nieto, J.M. and Paredes, N., (1993). "Preparations of VMgO Catalysts: Nature of Active Species Precursors" *Applied Catalysis A: General*, 104, 161-174.
- 23.-Corma, A., López Nieto, J.M., Paredes, N., Pérez, M., Shen, Y., Gao, H. and Suib, S.L., (1992). "Studies in Surface Science and Catalysis" *Applied Catalysis A*, 72, 213.
- 24.-Cosyns, J., Chodorge, J., Commereuc, D. and Torck, B., (1998). "Maximize Propylene Production". *Hydrocarbon Processing* 3, 61-66.

- 25.-Cuervo, N. y Granieri, S., (2002). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores VMgO Promovidos y Soportados”. Trabajo Especial de Grado. UCV.
- 26.-C.N, Wu., (1983). “Química Orgánica Moderna”. Vol. 1. Pág. 52.
- 27.-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.
- 28.-De Risci, L. y Rosillo, C., (2003). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y n-Pentano sobre Catalizadores VMgO Soportados y Promovidos”. Trabajo Especial de Grado. UCV.
- 29.-Eon, J.G., Olier, R. and Volta, J.C., (1994). “Oxidative Dehydrogenation of Propane On  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported Vanadium Oxides”. *Journal of Catalysis* 145, 318.
- 30.-Forzatti, Pio and Lietti, Luca (1999). “Catalyst Deactivation”. *Catálisis Today* 52, 165-182.
- 31.-Galli, A., López Nieto, J.M, Dejz, A. and Vázquez, M.I., (1995). “Selective Oxidation of Propane On MgO/Gamma-Alúmina Supported Molybdenum Catalyst”. *Catalysis Letters* 34, 51.
- 32.-Gao, X., Ruíz, P., Xin, Q. and Guo, X. and Delmon, B., (1994b). “Effect of Coexistence of Magnesium Vanadate Phase in the Selective Oxidation of Propane to Propene”. *Journal of Catalysis* 148, 56-57.
- 33.-Gao, X., Xin, Q. and Guo, X., (1994a). “Support Effects On Magnesium-Vanadium Mixed Oxides in the Oxidative Dehydrogenation of Propane”. *Applied Catalysis*, 114, 197.

- 34.-García, G. and Bañares, M., (2002). "A Raman Spectroscopy Study of Alumina-Supported Vanadium Oxide Catalyst during Propane Oxidative Dehydrogenation with Online Activity Measurement". *Journal of Catalysis* 209, 197-201.
- 35.-"Gran Enciclopedia de la Ciencia y la Técnica" (1984). España. Vol. 7. Págs. 2603-2605.
- 36.-Grzybowska, B., Grabowski, R., Samson, K., Sloczynski, J., Stoch, J. and Wcislo, K., (1995). "Effect of Alkaline Promoters On Catalysis Activity of  $V_2O_5/TiO_2$  and  $MoO_3/TiO_2$  Catalyst in Oxidative Dehydrogenation of Propane and in Isopropanol Decomposition". *Applied Catalysis A*, 125, 129-144.
- 37.-Hsieh, H.P., (1991). "Inorganic Membrane Reactors". *Catalysis Science Engineering* 33, 1.
- 38.-Juárez López, R., Godjayeva, N.S., Córtes Corberán, V., Fierro, J.L.G. and Mamedov, E.A., (1995). "Oxidative Dehydrogenation of Ethane On Supported Vanadium Containing Oxides". *Applied Catalysis A*, 124, 281-296.
- 39.-Korili y col. (1996). "Activation of n-Pentane On Magnesium-Vanadium Catalyst". Ed. B.M Warren and S.T.Oyama, 14, 192-206. Washintong DC.
- 40.-Kung, H.H., (1994). "Effect of Hidration and Dehydration On the Structure of Silica- Supported Vanadia Species". *Advances in Catalysis* 40, 1.
- 41.-Landau, M.V., Kogan, S.B., Tavor, D., Herskowitz, M. and Koresh, J.E., (1997). "Selectivity in Heterogeneous Catalytic Processes". *Catalysis Today* 36, 497-510.

- 42.-Landau, M.V., Kogan, S.B., Tavor, D., Herskowitz, M. and Koresh, J.E., (1996). "Oxydeshydrogenation in VMgO Over Doped with X Alkali-Metal". *Catalysis Today* 35, 487-516.
- 43.-Lemonidou, A.A., Nalbandian, L. and Vasalos, I.A., (2000). "Oxidative Dehydrogenation of Propane Over Vanadium Oxide Based Catalysts. Effect of Support and Alkali Promoter". *Catalysis Today* 61, 333-341.
- 44.-Lemonidou, A.A., Tjatopoulos, G.J. and Vasalos, I.A., (1998). "Investigations on the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane Over VMgO Type Catalysts". *Catalysis Today* 45, 65-71.
- 45.-Levenspiel, O. (1975). "Ingeniería de la Reacciones Químicas". Editorial Reverté. Barcelona-España. Págs. 505-560, 591-593.
- 46.-López Nieto, J.M., Concepción, P., Dejoz, A., Melo, F., Knözinger, H. y Vásquez, M.I., (2000). "Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y 1-Buteno sobre Catalizadores  $VO_x/Al_2O_3$  Promovidos con K y sin Promotor". *Catalysis Today* 61, 361-367.
- 47.-López Nieto, J.M., Coenraads, R., Dejoz, A. and Vásquez, M.I., (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.
- 48.-López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I., O'Leary, W. and Cunningham, J., (1995). "Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on MgO-Supported Vanadium Oxide Catalysts". *Applied Catalysis A*, 40, 215-228.
- 49.-Mamedov, E.A., (1996). "Mixed MVSb Oxides as Oxidehydrogenation Catalysts". *Catalysis Today* 32, 177-183.

- 50.-Mamedov, E.A. and Cortés-Corberán, V., (1995). "Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-Based Catalysts. The Present State of the Art and Outlooks". *Applied Catalysis A*, 127,140.
- 51.-Mamedov, E.A. and Cortés-Corberán, V., (1994). "Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes On Vanadium Oxide-Based Catalysts". *Applied Catalysis A*, 97,114.
- 52.-Martín Aranda, R.M., Portela, M.F., Madeira, L.M., Freire, F. and Oliveira, M., (1995). "Effect of Alkali Metal Promoters on Nickel Molybdate Catalysts and Its Relevance to the Selective Oxidation". *Applied Catalysis A*, 27, 201-217.
- 53.-Matsuda, T., Koike, I., Kubo, N. and Kikuchi, E., (1993). "Dehydrogenation of Isobutane in a Palladium Membrane Reactor". *Applied Catalysis* 96, 3-13
- 54.-Melo, F., López Nieto, J.M, Vivancos, J.L, Dejoz, A. and Vásquez, M.I., (1998). "Estudio Comparativo de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y Butenos sobre Catalizadores Basados en Oxido de Vanadio Soportado". Simposio de Cartagena, 869-874.
- 55.-Nishiyama, T. and Aika, K., (1990). "Utilization of CO<sub>2</sub> in the Oxidative Coupling Reaction of Methane Over CaO Based Catalysts". *Catalysis Today* 24, 271-278.
- 56.-Pacheco, M.L., Soler, J., Dejoz, A., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menéndez, M. and Santamaría, J., (2000). "MoO<sub>3</sub>/MgO as a Catalyst in the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in Two-Zone Fluidized Bed Reactor". *Catalysis Today* 61, 01-107.
- 57.-Pantazidis, A., Auroux, A., Hermann, J.M. and Mirodatos, C., (1996). "Role of Acid-Base, Redox and Structural Properties of VMgO Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane". *Catalysis Today* 32, 81-88.

- 58.-Perry, R., (1996). "Manual del Ingeniero Químico". 6ta. Edición. McGraw-Hill. México. Tomo II, 4-13, 4-41.
- 59.-Pilonieta, L., (2001). "Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores VMgO Soportados y VMgO Promovidos con Galio y Antimonio". Trabajo Especial de Grado. UCV.
- 60.-Sadykov, V.A., Pavlova, S.N., Saputina, N.F., Zolotarskii, I.A., Pakhomov, N.A., Moroz, E.M., Kuzmin, V.A. and Kalinkin, V.A., (2000). "Oxidative Dehydrogenation of Propane Over Monoliths at Short Contact Times". *Catalysis Today* 61, 93-99.
- 61.-Saracco, G. Neomagus, H.W, Wessel H.F. Versteeg, G.F. (2000). "The Catalysis Combustion of Nature Gas in a Membrane Reactor with Separate Feed of Reactants". *Chemical Engineering Journal* 77, 143-231 *Catalysis Review-Science Engineering* 36, 305.
- 62.-Siew Hew Sam, D., Soenen, V. and Volta, J.C., (1990). "Oxidative Dehydrogenation of Propane Over VMgO Catalysts". *Journal of Catalysis* 123, 417-435.
- 63.-Soler, J., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menéndez, M. and Santamaría, J., (1999). "Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38, 90-97.
- 64.-Soler, J., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menéndez, M. and Santamaría, J., (1998b). "Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on VMgO Catalysts. Influence of the Type of Contactor". *Catalysis Letters* 50, 25-50.

- 65.-Soler, J., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menéndez, M. y Santamaría, J., (1998a). "Catalizadores de Vanadio Soportados para la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano en un Reactor Redox de Lecho Fluidizado". Simposio Iberoamericano de Catálisis. Cartagena-Colombia, 881-886.
- 66.-Vadekar, M., (1974). "H<sub>2</sub>S Promoted Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene". The Canadian Journal of Chemical Engineering 51.
- 67.-Valenzuela, R.X., Mamedov, E.A. and Cortés Corberán, V., (1995). "Gallium Oxide Promoted Zeolite Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Propane". Catalysis Today 32, 193-204.
- 68.-Van Den Bleek, C.M., Van Der Wiele, K. and 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.
- 69.-"Venezuela Gas Natural. CORPOVEN Filial de PDVSA". (1993). Pág. 25-26, 29. Publicación de la Industria Petrolera. N°6
- 70.-Vrieland, G.E., Khazai, B. and Murchison, C.B., (1996b). "Anaerobic Oxidation of Butane to Butadiene Over Magnesium Molybdate Catalysts. II. Magnesia Alumina Supported Catalysts". Applied Catalysis A: General, 134, 123-145.
- 71.-Vrieland, G.E., Khazai, B. and Murchison, C.B., (1996a). "Anaerobic Oxidation of Butane to Butadiene Over Magnesium Molybdate Catalysts. I. Magnesia Supported Catalysts". Applied Catalysis A: General, 134, 101-121.
- 72.-Vrieland, G.E., Khazai, B. and Murchison, C.B., (1991). "Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene Over Catalyst VMgO". Applied Catalysis A: General, 194, 112-117.



73.-Vislovskiy, V.P., Suleimanov, T.E., Sinev, M.Yu., Tulenin, Yu.P., Margolis, L.Ya and Cortés Corberán, V., (2000b). “On the Role of Heterogeneous and Homogeneous Processes in the Oxidative Dehydrogenation of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Alkanes”. Catalysis Today 61, 287-293.

74.-Vislovskiy, V.P., Bychkov, V.Yu., Sinev, M.Yu., Shamilov, N.T., Ruiz, P. and Schay, Z., (2000a). “Physico-Chemical Properties of V-Sb-Oxide Systems and Their Catalytic Behaviour in Oxidative Dehydrogenation of Light Paraffins”. Catalysis Today 61, 325-331.

75.-Wang, Y., Takahashi, Y. and Ohtsuka, Y., (1998). “Carbon Dioxide Induced Selective Conversion of Methane to C<sub>2</sub> Hydrocarbons On CeO<sub>2</sub> Modified with CaO. Applied Catalysis A, 172, L203-1206.

