

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

El aumento en la demanda de olefinas ligeras en la industria petroquímica ha renovado el interés por su obtención a partir de sus correspondientes parafinas ligeras, las cuales se encuentran presentes en el gas natural [1, 2]. Además, los procesos para la obtención de olefinas ligeras presentan conversiones relativamente bajas, y requieren de grandes consumos de energía.

Los vanadatos de fósforo se han usado ampliamente en la oxidación parcial de *n*-butano a anhídrido maleico [3-8], sin embargo en deshidrogenación oxidativa (DHOX) de parafinas ligeras aún tienen poca aplicación [1, 9].

Un catalizador adecuado para este tipo de reacciones (DHOX), debe proveer una fuente controlada de oxígeno que logre activar a los alcanos a bajas temperaturas, a las cuales los productos no se degraden tan rápidamente [6, 8, 10].

Los catalizadores máxicos vanadio-fósforo-oxígeno (VPO), principalmente la fase cristalina $(VO)_2P_2O_7$, característica de V^{4+} , están siendo propuestos para la reacción de DHOX de hidrocarburos C_2-C_4 , mostrando buena selectividad pero baja actividad [2]. Entre las propiedades químicas de mayor relevancia para este tipo de procesos se encuentra la acidez, y las características redox, las cuales se ha reportado en la literatura que están estrechamente ligadas con la actividad y selectividad hacia la formación de olefinas, así como en la producción de óxidos de carbono [1, 9]. Se ha intentado modificar las propiedades ácidas y básicas de los catalizadores a base de óxidos de vanadio, incorporando diferentes promotores, usualmente iones alcalinos [10], que obstaculizan la reducibilidad de los

catalizadores disminuyendo así la actividad e incrementando la selectividad hacia olefinas.

Los precursores de VPO, se pueden obtener por las siguientes vías de síntesis: a) en medio acuoso (usando diferentes tipos de ácidos) y b) en medio orgánico (utilizando alcoholes orgánicos), en los dos casos se adiciona H_3PO_4 85 % como fuente de fósforo [3, 4, 7, 11, 12].

Los factores que regulan las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de VPO son: (i) método de preparación: medio acuoso u orgánico, los cuales llevan a la formación del $VOHPO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ como fase precursora, (ii) medio de activación: atmósfera inerte u oxidante, (iii) condiciones catalíticas [4].

En este trabajo se presenta la síntesis de VPO, preparados en medio orgánico, evaluando sus propiedades fisicoquímicas (estructura, textura y acidez) por diferentes técnicas de caracterización (ATG-ATD, DRX, titulación redox, fisorción de nitrógeno, TPD-NH₃, titulación potenciométrica con *n*-butilamina, descomposición del 2-propanol, microcalorimetría, FT-IR) y finalmente estudiando su comportamiento en la DHOX de propano.

1.1. Planteamiento del problema

Existen pocos procesos para la obtención de olefinas ligeras y los porcentaje de conversión de éstas son relativamente bajos. Además, las condiciones de operación como la temperatura y la presión son elevadas, lo que genera grandes consumos de energía para que la materia prima (hidrocarburos ligeros, C_2-C_4) sea transformada a sus respectivos productos; requiriendo un alto costo de inversión.

Los productos principales de la desintegración catalítica, son carburantes y una mínima producción de olefinas. Este tipo de proceso desactiva el catalizador a causa de la deposición de coque, lo cual lleva a que se requiera una regeneración del material.

En la desintegración en presencia de hidrógeno no hay producción de olefinas. Ahora bien, la principal fuente de olefinas es el craqueo térmico, aunque se requiere de un alto consumo de energía, lo que genera un elevado costo de producción.

Por otra parte, la oxidación total de la carga acompaña a la deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras, produciendo principalmente CO_2 y H_2O ; lo anterior ha motivado la búsqueda de materiales catalíticos más selectivos hacia olefinas, como es el caso de los catalizadores de vanadio-fósforo-oxígeno.

1.2. Justificación

Actualmente la demanda de hidrocarburos insaturados ha tenido mayor auge en el desarrollo de la industria química, siendo el etileno y propileno las olefinas más importantes para la obtención de productos petroquímicos.

La deshidrogenación oxidativa (DHOX) de hidrocarburos ligeros, es una alternativa viable para la producción de olefinas, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, la cual favorece su desarrollo a temperaturas bajas.

Además, la búsqueda de nuevos materiales catalíticos basándose en vanadio combinada con soportes como TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Nb_2O_5 , etc., está siendo estudiada para la reacción de DHOX de parafinas ligeras.

En los últimos años, los catalizadores a base de vanadio-fósforo-oxígeno (VPO) han sido estudiados para la oxidación de *n*-butano a anhídrido maleico, sin embargo, se ha aplicado poco al estudio de la DHOX de hidrocarburos de cadenas cortas (C_2 - C_4).

En este trabajo, se plantea el estudio de catalizadores de vanadio-fósforo-oxígeno y vanadio-titania preparado por medio orgánico, para la deshidrogenación oxidativa de propano, la cual se lleva a cabo en condiciones relativamente suaves de presión y temperatura.

1.3. Objetivos

1.3.1. *General*

Desarrollar catalizadores básicos de vanadio-fósforo-oxígeno (VPO) y soportados en TiO_2 para la deshidrogenación oxidativa de propano.

1.3.2. *Objetivos específicos*

- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales:
 - Pérdida de peso por análisis termogravimétrico y termodiferencial (ATG-ATD).
 - Estructurales por difracción de rayos X (DRX).
 - Estado de oxidación por titulación redox.
 - Texturales por fisisorción de nitrógeno.
 - Acidez total por termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃).
 - Grupos funcionales mediante FT-IR.
- Implementar el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa de propano.
- Determinar experimentalmente las variables de operación en el proceso de deshidrogenación oxidativa de propano:
 - Temperatura de reacción.
 - Alimentación (propano/gas inerte/gas oxidante).

1.4. Bibliografía

- [1]. Martra G., Arena F., Coluccia S., Frusteri F. y Parmaliana A., Factors controlling the selectivity of V_2O_5 supported catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane, *Catalysis Today*, **63**, 197-207, 2000.
 - [2]. Ciambelli P., Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. y Russo G., $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ and $Fe(H_2O)_x(VO)_{1-x}PO_4 \cdot 2H_2O$ supported on TiO_2 as catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Letters*, **82**, 243-247, 2002.
 - [3]. Mamoru A., Oxidation activity and acid-base properties of V_2O_5 - P_2O_5 catalysts, *Applied Catalysis*, **28**, 223-233, 1986.
 - [4]. Harrouch B. N., Batis H., Ghorbel A., Vedrine J. C., y Volta J. C., Synthesis and characterization of new VPO catalysts for partial *n*-butane oxidation to maleic anhydride, *Journal of Catalysis*, **128**, 248-263, 1991.
 - [5]. Melo F., López Nieto J. M., Vivancos J. L., Dejoz A. y Vázquez M. I., Estudio comparativo de la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano y butenos sobre catalizadores basados en óxido de vanadio soportado, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 869-874, 1998.
 - [6]. Murgia V., Sham E. L., Farfán Torres E. M. y Gottifredi J. C., Deshidrogenación oxidativa de *n*-butano sobre catalizadores V/Al_2O_3 . Parámetros que afectan la selectividad y distribución de productos, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1249-1254, 1998.
 - [7]. Ruitenbeek M., Van Dillen A. J., Barbon A., Van Faassen E. E., Koningsberger D. C. y Geus J. W., The selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride: comparison of bulk and supported V-P-O catalysts, *Catalysis Letters*, **55**, 133-139, 1998.
 - [8]. Soler J., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., López Nieto J. M., Catalizadores de vanadio soportados para la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano en reactor redox de lecho fluidizado, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 881-886, 1998.
-
-

- [9]. Grzybowska B., Sloczynski J., Grabowski R., Samson K., Gressel I., Wcislo K., Gengembre L. y Barbaux Y., Effect of doping of TiO₂ support with altermvalent ions on physicochemical and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane of vanadia-titania catalysts, *Applied Catalysis A*, **230**, 1-10, 2002.
- [10]. Lemonidou A. A., Nalbandian L. y Vasalos I. A., Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts. Effect of support and alkali promoter, *Catalysis Today*, **61**, 333-341, 2000.
- [11]. Busca G., Cavani F., Centi G. y Trifiro F., Nature and mechanism of formation of vanadyl pyrophosphate: active phase in n-butane selective oxidation, *Journal of Catalysis*, **99**, 400-414, 1986.
- [12]. García A. R., Antonio C. R., Sandoval R. G. y Robles A. S., Síntesis de catalizadores de óxidos de vanadio fósforo para la oxidación parcial de butano, *Avances en Ingeniería Química*, **7 (3)**, 231-234, 1998.