

CAPITULO II

2. ANTECEDENTES

Las olefinas son sustancias reactivas que se encuentran en el gas natural y en el petróleo, aunque sólo en pequeñas cantidades. Para aplicación en procesos industriales como materia prima se tienen que obtener por determinados procesos que involucran la ruptura de enlaces covalentes en moléculas saturadas. La producción de olefinas de C_3 y C_4 , a partir de sus correspondientes parafinas, es de gran interés para la industria petroquímica, ya que permite aprovechar materias primas de bajo costo para la obtención de productos con mayor valor agregado [1-5].

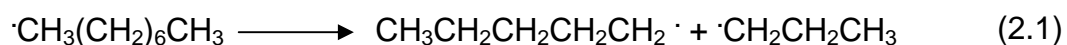
Los productos olefínicos se pueden obtener principalmente del petróleo natural por los tres tipos de procesos de transformación: los catalíticos, los catalíticos hidrogenantes y craqueo térmico.

El craqueo catalítico sirve para transformar fracciones con temperaturas de ebullición elevadas en parafinas saturadas ramificadas, así como naftenos y aromáticos. La cantidad de olefinas obtenidas es relativamente pequeña, por lo cual el craqueo catalítico se aplica preferentemente a la obtención de carburantes [6]. Los catalizadores de craqueo son los silicatos de aluminio con aditivos activantes de Cr_2O_3 (DCT-catalizador = desintegración catalítica termoformadora – proceso de la Mobil Oil) o MnO (catalizador Houdry). En las nuevas instalaciones se emplean silicatos aluminicos cristalinos en forma de zeolitas, bien sea en sus formas protónicas o intercambiadas con tierras raras.

El craqueo catalítico de hidrocarburos en presencia de hidrógeno, además de procesar fracciones de elevado punto de ebullición, usa como materia prima los

residuos que pueden transformarse en productos volátiles ligeros [7]. La composición del producto depende del material de partida, del tipo de catalizador empleado y de las condiciones del proceso y se puede orientar hacia la obtención de GLP (gas licuado de petróleo), isobutano, gasolina, nafta hasta gasóleo, respectivamente. Como catalizadores para este proceso de craqueo, se emplean sistemas bifuncionales de hidrogenación deshidrogenación metálicos (por ejemplo, Co-Mo o Pd-Pt) y componentes ácidos para craqueo (por ejemplo, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ y también en forma de zeolitas) en presencia de hidrógeno. Las condiciones del proceso con 270-450 °C y 81.58 a 203.95 kg/cm², exigen relativamente altos costos de inversión, además, del consumo de alrededor de 300 a 500 m³ de hidrógeno por tonelada de materia prima que hay que proporcionar por procesos de obtención especiales, ya que sus necesidades no se pueden cubrir con el de la refinería.

La principal fuente de olefinas en la actualidad es la desintegración térmica. Se trata de una disociación radical de los hidrocarburos, que se realiza en su mayoría bajo presión y a temperaturas de 400-500 °C. Los principios de un proceso de desintegración se pueden explicar tomando como ejemplo el n-octano de la forma siguiente: inicialmente se presenta la disociación térmica, la cual empieza con la homólisis de un enlace C-C y formación de dos radicales libres:

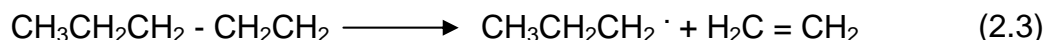


Ambos radicales ahora sustraen un átomo de hidrógeno de otra molécula de n-octano y con ello se produce un nuevo radical y un alcano de cadena corta:



La sustracción de hidrógeno ocurre preferentemente en un átomo de C secundario y en todos los átomos de C secundarios con la misma probabilidad puesto que los átomos de hidrógeno en carbonos secundarios tienen una energía de

enlace inferior a la C-H de los grupos CH₃. Ambos radicales o el *n*-octil pueden también experimentar una β escisión y dar origen a etileno y, respectivamente, propeno y un radical alquilo de cadena más corta:



Los procesos de disociación incluyen variaciones en el contenido de H₂ y del esqueleto carbonado. Entre las primeras se encuentran la deshidrogenación y la transferencia de H₂ de las fracciones de hidrocarburos ricos en H₂ (volátiles) y las segundas pertenecen a la escisión de cadenas procedentes de las fracciones más pobres en hidrógeno y de mayor peso molecular [8].

Desde el punto de vista termodinámico, todos los hidrocarburos saturados e insaturados pueden considerarse inestables respecto a sus elementos a las temperaturas empleadas en la industria para la escisión de los mismos. Esto significa que en una reacción de pirólisis al alcanzar el equilibrio termodinámico se produciría la completa descomposición del hidrocarburo en carbono e hidrógeno.

La alta conversión de hidrocarburos saturados a hidrocarburos insaturados es una búsqueda ardua en el aspecto económico y científico. El desarrollo de catalizadores, los cuales a condiciones suaves de temperatura y en presencia de oxígeno, activen los alcanos ligeros y promuevan una alta selectividad hacia las olefinas correspondientes.

Contrariamente a lo que sucede en las reacciones de hidrogenación, bajas presiones y altas temperaturas favorecen los procesos de deshidrogenación. Así, las parafinas con menos de seis átomos de carbono se transforman en las correspondientes olefinas a presión atmosférica y temperaturas de 600 °C.

Las reacciones de deshidrogenación son muy endotérmicas; generalmente se llevan a cabo en reactores de lecho fijo, con objeto de suavizar el gradiente negativo de temperatura que se establece a lo largo del reactor. El calor que es necesario se suministra por calentamiento de la alimentación.

Entre los procesos de deshidrogenación catalítica más interesantes desde el punto de vista industrial, se encuentran la obtención de olefinas a partir de parafinas, la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno [9-11] y la producción de ciertos aldehídos a partir de los alcoholes correspondientes [12-15].

Por hacer mención, algunos trabajos sobre la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno, Geisler y col. (2003), desarrollaron catalizadores para la deshidrogenación oxidativa del etilbenceno, obteniendo estireno con una productividad del 80.2 %, lo contrario de Zhyznevskiy y col. (2003), los cuales alcanzaron una máxima productividad a estireno del 97.7 %, obviamente con diferentes materiales preparados de forma distinta, así como condiciones de reacción.

La producción de hidrocarburos insaturados tiene gran importancia en el desarrollo de la industria química [2, 16]. Entre los hidrocarburos insaturados el etileno y propileno son, en la actualidad, las sustancias más importantes de la química orgánica.

En años próximos se prevé que la tasa de crecimiento será mayor para el propileno que para el etileno, ya que un mayor empleo de hidrocarburos de temperatura de ebullición alta en procesos de disociación desplaza a favor del propileno la proporción de olefinas producidas. El propileno ha empezado a desempeñar un papel importante en la industria química en parte debido a su fácil obtención a partir del petróleo y del gas natural [6].

Actualmente se dispone en grandes cantidades de ambas olefinas a partir de la disociación térmica de hidrocarburos saturados. La capacidad de instalaciones industriales para etileno y propileno alcanzan aproximadamente 600 000 toneladas al año de etileno y alrededor de 300 000 toneladas al año de propeno [8].

Los alcanos ligeros ($< C_6$) son relativamente abundantes en el gas natural y constituyen una fuente de alimentación económica para la producción de alquenos.

2.1. Catalizadores para deshidrogenación oxidativa de alcanos

Un catalizador adecuado para este tipo de reacciones debe: (1) poder activar el alcano, probablemente rompiendo enlaces C-H; (2) interaccionar débilmente con los alcanos de modo que los productos de la hidrogenación no experimenten otras reacciones; (3) discriminar rotura de enlaces C-H pero no enlaces C-C [17].

El uso de catalizadores capaces de aportar oxígeno de su estructura favorece también la selectividad a productos intermediarios de oxidación, pero se crea el problema del agotamiento del catalizador. Como solución este se debe regenerar en un reactor separado y hacerlo recircular continuamente entre el reactor y el regenerador. Este modo de trabajar, con variantes, se ha utilizado en diversas oxidaciones selectivas. No obstante, supone elevados costos de inversión, dado que son necesarios dos lechos, y de operación, pues ha de circular gran caudal de sólidos entre ambos [18].

Muchos catalizadores descritos en la literatura son basados en óxido de vanadio como componente activo [19-23]. En los últimos años, se han publicado algunos estudios sobre la deshidrogenación oxidativa (DHOX) de butano empleando óxidos metálicos como catalizadores. Se pueden destacar las investigaciones realizadas sobre óxidos mixtos V-Mg-O [16, 24-26]. También, existen estudios sobre

la deposición de V-P-O sobre MCM-41 [27, 28], alúmina [13, 29-31], y AlPO_4 [32], entre otros [33-35]. Estos catalizadores de vanadio con diferentes soportes en la DHOX de alcanos ($\text{C}_2\text{-C}_4$) dependen de la naturaleza del soporte, el método de preparación y la cantidad de vanadio [36, 37]. Por otro lado, los catalizadores del tipo VPO másicos, principalmente la fase cristalina $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, característica de V^{4+} , están siendo propuestos para la DHOX de hidrocarburos de cadenas cortas. En la *Figura 2.1*, se muestra la estructura que forma el vanadio con el oxígeno:

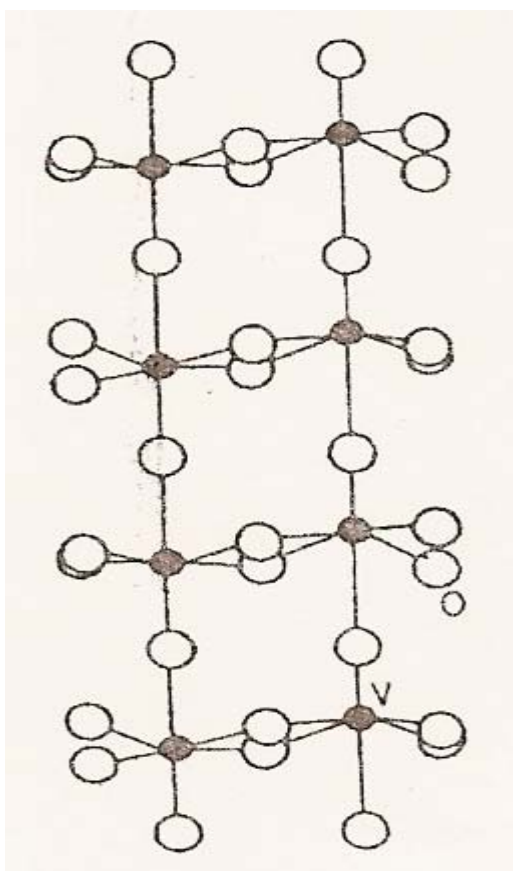


Figura 2.1. Estructura del $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. No se muestran los átomos de P [39].

Los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado sobre óxidos metálicos son activos y selectivos para DHOX de alcanos de bajo peso molecular. Aunque se ha sugerido el empleo de diferentes soportes, parece que existe una

correlación entre las características ácido-base del soporte y la selectividad en procesos de DHOX. En efecto, se ha observado que la selectividad a productos de deshidrogenación oxidativa depende, además del contenido de vanadio del catalizador y las propiedades redox de los mismos, de la naturaleza ácido-base del soporte y del alcano alimentado [38].

Garbassi y col. (1985), sintetizaron precursores de VPO para la oxidación de hidrocarburos a anhídrido maleico, estos materiales fueron activados en aire y algunos en una mezcla de hidrocarburo 1 % buteno en temperaturas de 367-397 °C a diferentes velocidades de calentamiento. Utilizaron como agente reductor N_2H_4 para el V_2O_5 ($V_2O_5/N_2H_4 = 1.33-2.15$) y haciéndolo reaccionar con el H_3PO_4 , con relación atómica P/V = 0.8 a 1.3 (Figura 2.2).

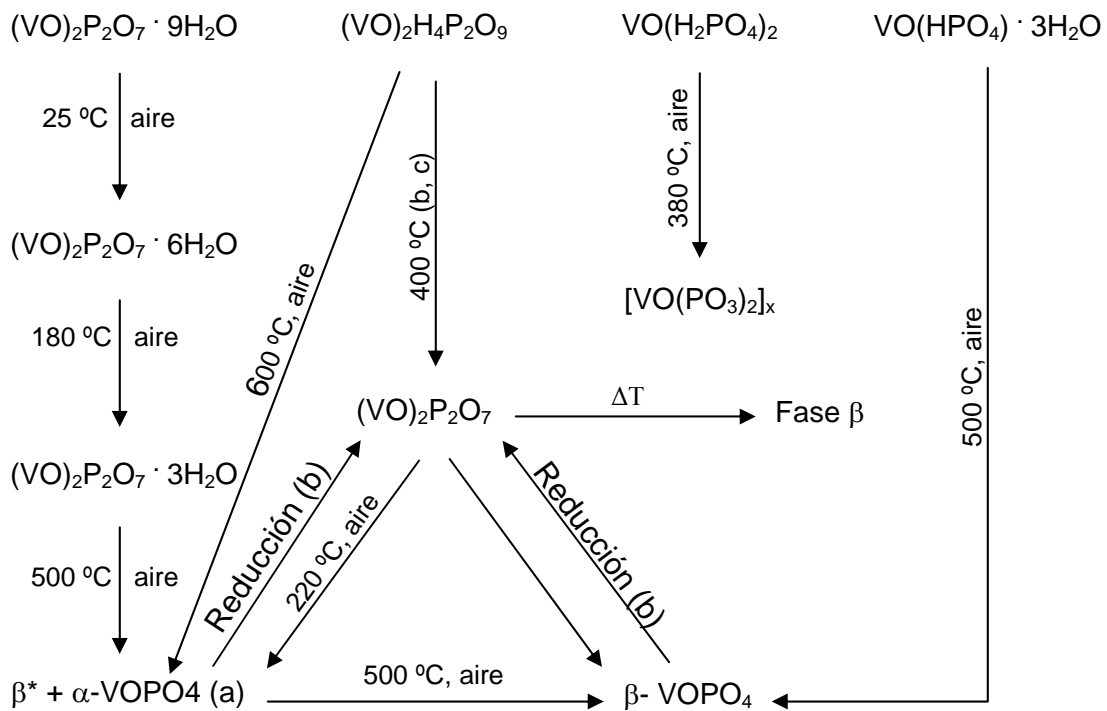


Figura 2.2. Fases relacionadas al vanadio-fósforo-oxígeno: (a) Depende de la fase precursora la distribución de productos; (b) Mezcla buteno/aire; (c) Transformación sin cambio en la morfología de la partícula.

Las fases presentes en los precursores fueron: $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y una no identificada. Además, obtuvieron fases intermedias y finales del activado $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-VOPO}_4$, $\beta\text{-VOPO}_4$ y la fase β^* (*figura 2.2.*). A temperatura intermedia (150-280 °C) y $P/V > 1.0$ la fase se estabilizaba en V^{4+} . Confirmaron que la naturaleza de los precursores es determinante para la composición final y la cristalinidad después de la calcinación de los precursores de VPO [40].

Abdelrazak y col. (1999), estudiaron los vanadatos de fósforo con fase $\text{VOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ soportado en sílice, preparados por diferentes métodos, evaluando sus propiedades catalíticas en la oxidación del metanol, comparándolos con la fase obtenida a partir del V_2O_5 . Por medio de la reacción del metavanadato de amonio (NH_4VO_3) con 2-propanol y la posterior eliminación del amonio y el agua; obtuvieron el isopropóxido de vanadio [$\text{VO}(\text{OR})_3$, $\text{R} = 2\text{-propoxi}$], preparando 2 soluciones (i) alcóxido de vanadio, 1 M, en 2-propanol; (ii) H_3PO_4 , 1 M, en 2 propanol con agua (relación atómica, $h = \text{H}_2\text{O}/\text{P} = 0, 3 \text{ y } 10$). Además, con una relación $V/P = 1.0$. Cabe mencionar que usaron el mismo método de preparación para el tetrahidrofurano (THF) y éter dietílico, mezclando en las soluciones de H_3PO_4 ($h = 0$) y alcóxido de vanadio (1 M, para THF y 0.2 M para el éter dietílico). En el caso del V_2O_5 en la fase $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fue preparado en medio acuoso de oxalato vanadil, obtenido por reacción del NH_4VO_3 (32 g/L) con ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 60 g/L), siendo calcinado a 450 °C con flujo de oxígeno durante 15 h ($\text{VC} = 10 \text{ °C}/\text{min}$, $\text{O}_2 = 145 \text{ mL}/\text{min}$).

La síntesis de vanadatos de fósforo por reacción del alcóxido de vanadio con H_3PO_4 en medio orgánico provee áreas específicas hasta de $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Aunque, las áreas específicas más grandes se obtuvieron con solventes anhídrido como el éter dietílico y THF. Esto está relacionado a una rápida velocidad de precipitación de estos solventes, llevando a una gran actividad específica en la oxidación del metanol pero una baja actividad intrínseca, la cual se mejora con los materiales VOPO_4 sintetizados en 2-propanol. Todos los catalizadores tienen poca actividad en

comparación con el V_2O_5 y exhiben ligeramente diferentes selectividades, indicando que poseen sitios ácidos fuertes. Por otro lado, los vanadatos de fósforo que fueron dispersados sobre sílice por reacción del H_3PO_4 con el alcóxido en 2-propanol, fueron más activos que los catalizadores másicos, atribuido a la alta dispersión de la fase del fosfato de vanadio [41]. En la *Figura 2.3* se presenta las etapas de la oxidación del metanol, estudiada por Abdelrazak y col. (1999):

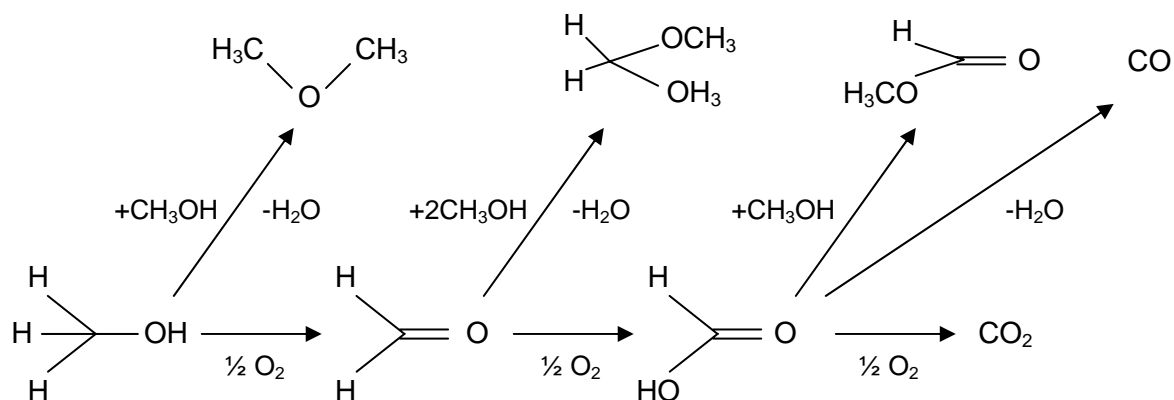


Figura 2.3. Etapas de la oxidación del metanol.

2.2. Deshidrogenación oxidativa de alcanos

Una vía atractiva para la obtención de olefinas es la deshidrogenación oxidativa [42, 43]. Siendo los productos de oxidación los de mayor valor comercial. Por ejemplo, el butano se puede oxidar a buteno, butadieno, butanodiol, croton aldehído, furano, anhídrido maleico y a otros productos, además, de los óxidos del carbono [43]. Prácticamente todos estos productos parciales de la oxidación son muy útiles. Sin embargo, un proceso económicamente viable debe alcanzar alta selectividad en la producción de solamente uno de estos productos posibles. En general, los productos parciales de la oxidación pueden ser clasificados en dos grupos: los productos de deshidrogenación, en el cual la oxidación se lleva a cabo

por el retiro de los átomos del hidrógeno de la molécula, y los productos oxigenados, en los cuales los átomos de oxígeno son incorporados dentro de la molécula [17, 44].

Las reacciones de deshidrogenación se pueden realizar en ausencia del oxígeno gaseoso, hay procesos comerciales usando catalizadores del Cr-Al-O. En estos procesos, la coquización es generalmente severa, y los catalizadores necesitan ser regenerados cada varios minutos. El proceso también está limitado por el equilibrio termodinámico de producción tal que se requiere alta temperatura en exceso (600 °C) para obtener altas conversiones. La alta temperatura, rompe o desintegra fácilmente el hidrocarburo a hidrocarburos más pequeños. Por lo cual hay sitio para la mejora en el proceso de deshidrogenación selectiva de alcanos [17].

Las reacciones catalíticas de deshidrogenación también se pueden realizar en presencia del oxígeno gaseoso o un gas promotor [45]. Entonces, otras reacciones competentes están presentes, incluyendo la formación de productos oxigenados y la combustión a los óxidos del carbón. Además, las reacciones de oxidación en fase de gas pueden también ser importantes a temperaturas suficientemente altas.

Puesto que la deshidrogenación no implica la formación de un enlace C-O, mientras se forman oxigenados, es posible que regulando la reactividad de los iones del oxígeno de un catalizador, la selectiva de los productos de deshidrogenación y oxigenados pueden ser controlados [39, 46-48].

Para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de una manera selectiva hacia los productos intermediarios es fundamental, además de utilizar un catalizador adecuado, el uso de un reactor que favorezca la reacción catalítica de manera eficaz y controlada. El uso de reactores de lecho fluidizado supone una ventaja ya que se evitan grandes aumentos de temperatura en el reactor, dada su isotermicidad y los altos coeficientes de transmisión de calor [38].

Beretta y col. (2001), estudiaron la reacción de deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras para la producción de olefinas con tiempos de contacto cortos, usando un catalizador comercial de Pt/ γ -Al₂O₃; utilizaron un reactor anular de cuarzo (DI = 7 o 9 mm) el cual tiene insertado un tubo (DE = 4.75 mm) coaxial donde se coloca el catalizador en capas de 5-15 mm (pocos miligramos), con un GHSV = 10⁶-10⁷ L (NTP)/(kg_{cat}·h). En el caso de la deshidrogenación oxidativa de etano se realizaron con una alimentación total de 120 cm³ (NTP)/min (T = 25 °C y P = 1 atm), composición molar de C₂H₆/O₂/N₂ = 1/1/4, la capa del catalizador en el lecho fue de 13 mm (15 mg) y un GHSV = 480 000 L (NTP)/(kg_{cat}·h).

El principal factor que llevó a la oxidación total de etano a CO_x fue el contenido de Pt en el soporte de γ -Al₂O₃. A temperaturas de 200 °C se observaron conversiones de etano (25 %) y oxígeno (80%), manteniéndose constantes hasta 550-600 °C, aunque por arriba de 700 °C se incrementó la conversión de etano. Por otro lado, a bajas temperaturas existe altas selectividades hacia CO₂ y H₂O; disminuyendo a 400 °C, llevándose a cabo progresivamente la formación de CO e H₂ con el aumento de la temperatura, aunado a una oxidación parcial del etano [49].

2.3. Deshidrogenación oxidativa de etano

Lisi y col. (2001), llevaron a cabo la deshidrogenación oxidativa de etano mediante catalizadores de ortofosfato vanadil másicos y altamente dispersados en soportes de TiO₂ y SiO₂. El catalizador másico VOPO₄·2H₂O (VOP) fue preparado por reflujo del V₂O₅ en H₃PO₄ (85%) y agua destilada durante 16 h (método Ladwig); los soportes (TiO₂ y SiO₂) fueron impregnados por humedad incipiente (disolviendo el VOP en agua), con relación VOP/Ti = 9 y 40 % peso y VOP/Si = 15 % peso, siendo secado a 80 °C y calcinado a 550 °C en atmósfera de aire durante 3 h. La actividad catalítica se realizó en un microreactor de lecho fijo operado a presión atmosférica. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC) Hewlett-

Packard serie II 5890, equipado con detector de conductividad térmica (TCD) y detector de ionización de flama (FID) para el O₂, CO y CO₂ e hidrocarburos, respectivamente. La concentración de O₂, CO y CO₂ fueron medidos por un analizador continuo en línea Hartmann & Braunn URAS 10E. La composición de alimentación fue 4 % C₂H₆ y 2 % O₂ en balance de He, tiempo espacial de 0.003-0.18 g·s/N/cm³ y temperatura de reacción entre 450-550 °C. Se obtuvo 3 % de error experimental en el balance de carbono para todos los experimentos.

La dispersión de la monocapa de VOPO₄ en el soporte provee un aumento en la reducibilidad del vanadio, lo que lleva a incremento del 20 % en la actividad catalítica de la DHOX de etano para todos los materiales. La modificación de la fase activa es inducida por la fuerte interacción con el soporte, además, afecta la selectividad a etileno (60-80 %). En todas las pruebas catalíticas solo se detectó C₂H₄, CO y CO₂. El VOP másico mostró baja actividad con alta selectividad a 550 °C (velocidad de consumo del C₂H₆ < 10⁻⁸ mol/m²·s). Al aumentar el tiempo de contacto se incrementa la selectividad hacia CO y la conversión de C₂H₆ y la selectividad C₂H₄ disminuyen considerablemente [50].

Ciambelli y col. (2002), estudiaron el efecto del hierro sobre el VOPO₄ · 2H₂O másico (VOP) y soportado en TiO₂ para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano, donde el VOP fue preparado por reflujo de 10 g de V₂O₅ en 300 ml de H₃PO₄ (3.3 mol/dm) y la mono sustitución del compuesto de fosfato vanadil de hierro de fórmula Fe(H₂O)_{0.23} · (VO)_{0.77}PO₄ · 2.3H₂O se prepararon por la adición de una previa solución de Fe(NO₃)₃ · 9H₂O con relación molar V/Fe = 10.3 (FeVOP). Con la solubilidad en agua del VOP (9.6 % peso) y la suspensión del FeVOP (9.6 % peso) en agua se soportaron sobre TiO₂ (120 m²/g), siendo calcinados a 550 °C en atmósfera de aire durante 3 h. Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en un microreactor de cuarzo de lecho fijo operando a presión atmosférica y 550 °C, composición de alimentación 4 % C₂H₆ y 2 % O₂ en balance de He, tiempo de contacto 0.006 - 0.03 g·s/N/cm³; para los catalizadores soportados (120 mg) y 0.3 -

1.2 gsN/cm³; para los catalizadores máxicos (1.5 g). Los productos de reacción se analizaron en un GC-Hewlett-Packard serie II 5890 TCD y FID; para análisis de O₂, CO y CO₂ e hidrocarburos, respectivamente. La concentración de O₂, CO y CO₂ fueron medidos por un analizador continuo en línea Hartmann & Braunn URAS 10E. En una trampa de sílice se retuvo el agua producida en la reacción.

La fase activa fue dispersada uniformemente sobre el soporte, además, la parcial sustitución del hierro (Fe³⁺) por los grupos VO³⁺ en el ortofosfato vanadil y la dispersión del soporte modifican significativamente las propiedades ácidas y redox del catalizador máxico y la TiO₂ soportada. En todas las pruebas de actividad se observaron C₂H₄, CO y CO₂. La actividad del soporte (TiO₂) es insignificante comparado con los catalizadores máxicos (VOP y FeVOP); el VOP presenta baja actividad pero alta selectividad en el proceso de deshidrogenación oxidativa de etano y el FeVOP tuvo una actividad significativa, atribuido al aumento del área específica por la incorporación del Fe en los materiales máxicos y posibles sitios ácidos involucrados, no presentes en los catalizadores sin dopar. Este efecto es poco significativo en los materiales de TiO₂ soportados, debido a la fuerza que domina la interacción vanadio-titanio, los cuales influyen en la reducibilidad y acidez del fosfato vanadil promoviendo una alta actividad de doble orden de magnitud que los correspondientes catalizadores máxicos [51].

Solsona y col. (2003), prepararon catalizadores máxicos de VPO y dopados (Me = Zr, Bi y La-Bi), para estudiarlos en la oxidación de etano. Estos materiales fueron sintetizados en medio butanol con adición simultánea de óxido de vanadio, ácido o-fosfórico y el correspondiente nitrato metálico. Usando relaciones atómicas de los componentes P/V = 1.15, Me/V = 0.025-0.3 (Bi), 0.018-0.182 (Zr) y 0.2-0.3 (La + Bi). La masa activa del precursor fue separada por evaporación del solvente y secado en vacío (0.010-0.012 Mpa) incrementando la temperatura paulatinamente hasta 270 °C. Los materiales fueron activados in situ a 500 °C durante 4 h en condiciones de reacción.

Los materiales másicos y dopados presentaron una alta selectividad en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno, sin observarse productos de oxidación parcial, siguiendo una ruta de oxidación como se muestra en la *Figura 2.4*. La adición de Bi o Zr aumentó el área superficial en los catalizadores llevando a un incremento tanto en la actividad como en la selectividad a etileno, especialmente los catalizadores que contenían Zr, favorecido por el decremento en la energía de enlace del electrón 1s del O, el cual lleva a una abstracción del protón de la molécula de etano y aumentando la velocidad de oxidación del mismo. El catalizador con mayor selectividad presentó la fase cristalina $(VO)_2P_2O_7$. Por otro lado, se observó una caída en la conversión y selectividad con los VPO dopados con La-Bi, el cual presentaba la fase β -VOPO₄, debido a la modificación de las propiedades superficiales acido-básicas de los catalizadores, por el decremento en la fuerza de los centro ácidos Lewis, llevando a un incremento en la selectividad a etileno, con un 18-19 % mol y productividad alrededor de 80 g C₂H₄ kg_{cat}⁻¹ h⁻¹ [52].

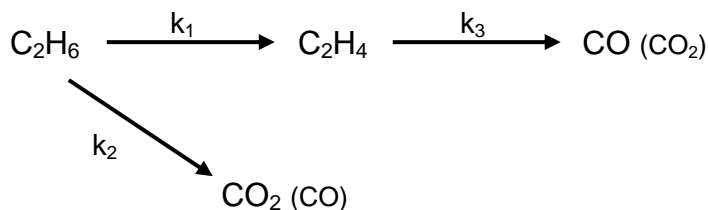


Figura 2.4. Ruta de oxidación de etano con catalizadores VPO másicos y dopados (Me = Zr, Bi o La-Bi).

2.4. Deshidrogenación oxidativa de propano

Castiglioni y col. (1998), estudiaron el comportamiento de varios ortoniobios de tierras raras en la deshidrogenación oxidativa de propano, haciendo una comparación de la actividad con los ortovanadatos de tierras raras. Los ortoniobios de tierras raras (LnNbO₄) se prepararon mezclando dos soluciones etanólicas, una

de nitrato de tierra rara respectivo con otra NbCl_5 , en cantidades estequiométricas, llevándose a un $\text{pH} = 9$ con solución de amoníaco, el precipitado obtenido fue lavado, secado a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, calcinado 5 h a $360\text{ }^\circ\text{C}$ y 3 h a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Los ortovanadatos de tierras raras (LnVO_4) se prepararon según una técnica usada en trabajos anteriores [54]. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de cuarzo en forma de "U" con diámetro externo = 8 mm, los volúmenes pre y postcatalítico del reactor se llenó con partículas de cuarzo, para minimizar la actividad catalítica del propio reactor. Se usó una mezcla reactiva de 10 % C_3H_8 , 10 % O_2 y 80 % He, con flujo total de 3 L/h, masa de catalizador de 0.5 g, los productos se identificaron en línea con un GC DELSI DI 200, equipado con TCD y dos columnas: HAYESEP R (2 m x 1/8 pulg SS) y CARBOSIEVE SII (2 m x 1/8 pulg SS), el primero analizó CO_2 , hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_4$ y compuestos oxigenados $\text{C}_1\text{-C}_3$; el segundo O_2 , CO, CH_4 y CO_2 .

Observaron que los ortoniobatos de tierras raras son activos en la DHOX de propano, aunque en menor grado que los ortovanadatos, debido a que el LnNbO_4 operan por un mecanismo distinto a los ortovanadatos, por la existencia de lagunas paramagnéticas creadas en la matriz del catalizador, es decir, no hubo cambios en el estado de oxidación del niobio ni del lantano (Nb^{5+} y La^{3+}), lo contrario con los vanadatos, donde se detectó la presencia de V^{4+} [53].

Por otro lado, Barbero y col. (1998), sintetizaron catalizadores basados en Sm-V-O para la deshidrogenación oxidativa a propileno. El Sm_2O_3 se disolvió en HNO_3 y se depositó por humedad incipiente sobre V_2O_5 (se obtuvo de la calcinación del NH_4VO_3 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h) con relación de 1, 3, 6 y 12 % mol de Sm_2O_3 , respectivamente, secadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h), calcinadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (3 h) y estabilizadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. También sintetizaron otro material (SmVO_4) por el método citrato, a partir de soluciones acuosas de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NH_4VO_3 , evaporándolo hasta la formación de un gel cristalino, secado a bajo vacío a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche, posteriormente se calentó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para la descomposición del precursor orgánico y

finalmente se calcinó a 600 °C (3 h). La evaluación catalítica fue en un reactor de lecho fijo, presión atmosférica, temperatura de reacción 400-550 °C, relación molar de la mezcla reactante 1:1:25 (C₃H₈:O₂:He), velocidad del flujo total = 100 mL/min, masa del catalizador de 1 g (tamaño de partícula entre 20 y 35 mallas); los productos de reacción se analizaron en línea en un GC Shimadzu GC9A equipado con un TCD, el cual usó dos columnas: Porapak Q (separó hidrocarburos y CO₂) y carbón activado para CO, CH₄ y oxígeno.

Tomaron dos aspectos importantes para sus discusiones: la reducibilidad de los elementos involucrados y las transformaciones en el estado sólido, producto de la fuerte interacción dada la impregnación y la temperatura de calcinación. A medida que aumentó el contenido de Sm₂O₃ se incrementó el área específica, debido a la evolución del sistema hacia la formación de una fase mixta, aunque llevó a una reducibilidad del catalizador predominando la fase V₂O₄ y SmVO₄, por lo cual el Sm podría controlar la profundidad de la reducción del sistema a la vez que reaccionaría por medio de una reacción en el estado sólido para formar SmVO₄. El progreso de esta reacción sería limitado alcanzándose una arquitectura final que no modificaría el desarrollo catalítico en cuanto a rendimiento a propileno, aunque si habría una pasivación del catalizador permitiendo que aumenté la selectividad [42].

Lemonidou y col. (2000), estudiaron el efecto de diferentes soportes y promotores alcalinos sobre el óxido de vanadio para la deshidrogenación oxidativa de propano. Los soportes de γ -Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ y MgO fueron impregnados con 4 % peso V₂O₅ (NH₄VO₃ como precursor), secados y calcinados en aire a 600 °C durante 5 h. En la solución del precursor de vanadio se adicionó el promotor alcalino (nitrato de Li, Na, y K) con relación molar de A₂O/ V₂O₅ = 0.25 (A = Li, Na, K). La evaluación catalítica se realizó a 450-500 °C, propano/oxígeno (1:1) y 0.05-0.5 g de catalizador. La mezcla reactante fue diluida con He (> 85 %).

Las especies de V, formaron monocapas altamente dispersas con la deposición de 4 % peso V_2O_5 sobre $\gamma-Al_2O_3$, ZrO_2 , TiO_2 , mientras que en MgO se formó la fase metavanadato de magnesio. La naturaleza de los soportes afectó la reducibilidad de especies V y gran parte la reducción. La deshidrogenación oxidativa de propano fue influenciada por la reducibilidad y la estructura de las especies V sobre la superficie. V_2O_5/TiO_2 desarrollo más actividad, mientras que V_2O_5/Al_2O_3 es más selectivo a propeno. La adición de metales alcalinos evitó la reducibilidad en el orden: no dopados>Li>Na>K y de esta manera se disminuyo la actividad catalítica. En gran parte este efecto depende de la naturaleza del promotor alcalino por su alta relación iónico. Aunque la selectividad a propeno se incrementa en presencia de los catalizadores dopados [55].

Barbieri y col. (2000), realizaron la mezcla de catalizadores de óxidos de V, Nb y Si obtenidos por sol-gel no hidrolítico, estudiando el comportamiento en la deshidrogenación oxidativa de propano. Se prepararon diferentes relaciones de V-Nb (1:1, 5:3, precursores: $VO(OPr)_3$ y $NbCl_5$), el óxido de V-Nb-Si (1:1:20, precursor: $SiCl_4$). La parte experimental para la oxidación del propano, se realizó a 450 y 500 °C usando un reactor tubular en U, la composición de alimentación 8 % C_3H_8 , 18 % O_2 y 74 % N_2 a presión atm, (1 g de catalizador, flujo total de 37 ml/min).

Obtuvieron conversiones (4.3-6.4 %) y selectividades bajas (13.7-42 %) con V-Nb en la deshidrogenación oxidativa de propano a 500 °C y 1 g de catalizador. Sin embargo, a 450 °C el sistema V-Nb incrementó la selectividad hasta 60 % de propeno. Además se realizaron mezclas físicas de $V_2O_5+Nb_2O_5$ (1:1) mejorando la conversión y selectividad (21.1 % y 21.3 % respectivamente). La adición de $\alpha-Sb_2O_4$ al V-Nb aumenta la conversión y selectividad a excepción de la relación (5:3 en solución con hexano); de igual manera sucedió con el catalizador preparado por mezcla física [56].

Martra y col. (2000), reportaron los factores que controlan la selectividad de los catalizadores a base de V_2O_5 soportado en diferentes óxidos comerciales (Al_2O_3 , zeolita H-Na/Y, MgO, SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 , evaluándolos en la deshidrogenación oxidativa de propano. La síntesis de los materiales fue por humedad incipiente de los óxidos comerciales con una solución de metavanadato de amonio a pH = 11, siendo secadas a 110 °C y calcinada a 600 °C durante 14 h en atmósfera de aire. La carga final de V_2O_5 fue de 4.7-5.3 % peso. Las condiciones de reacción fueron: temperatura a 500 °C, presión de 0.987 atm, masa de catalizador de 0.01-0.25 g (diluido 1/10 en peso con SiC), mezcla de reactivos de composición molar 2:1:1:8 ($C_3H_8:O_2:N_2:He$), flujo de 100 STP cm^3/min que es pasado por un microreactor de cuarzo en línea a un GC con 3 columnas analíticas.

Concluyeron que la naturaleza del soporte afecta fuertemente la dispersión, estructura y localización de sitios superficiales del vanadio, debido a que solamente el catalizador V_2O_5/SiO_2 presenta cristales de V_2O_5 y las demás muestras presentan fases segregadas, resultando que las especies VO_x estén altamente dispersas sobre las superficies de Al_2O_3 , zeolita H-Na/Y, y SiO_2 debido a su alta área específica, lo contrario con el TiO_2 y ZrO_2 donde hubo poca dispersión con una pequeña monocapa de especies VO_x . La buena dispersión de especies VO_x llevó a la formación de sitios ácidos Bronsted V-OH para todos los catalizadores con excepción del MgO, indicando que los centros ácidos Bronsted V-OH se localizan en la vecindad de especies V^{5+} involucrados en los enlaces V=O y V-O-V, donde las moléculas de propano pueden ser adsorbidas en los sitios ácidos Bronsted, considerados como especies activas para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa llevando la selectividad hacia propeno. Esto llevó a selectividades hacia C_3H_6 para todos los catalizadores alrededor del 30-70 %, a pesar de la baja conversión de C_3H_8 que obtuvieron (2-5 %), lo contrario con los materiales V_2O_5/MgO , los cuales tuvieron baja selectividad, atribuida a la formación de la fase activa vanadato de magnesio que lleva a una oxidación total del propano [57].

Machli y col. (2002), investigaron el efecto de la adición de Mg sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de vanadio (4.45 - 5.15 % peso, usando como fuente NH_4VO_3) soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 (anatasa) comerciales. La síntesis fue en medio acuoso usando una relación $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{ácido oxálico} = 1/2$, siendo secados a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinados en aire. En el caso de la adición de MgO, utilizaron una relación atómica $\text{V/Mg} = 0.25$ ($\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mezclado con la solución de NH_4VO_3 y posteriormente procedieron a secarlo y calcinarlo. Los estudios de actividad lo realizaron en un reactor de cuarzo equipado con un termocople coaxial para monitorear la temperatura, con DI = 9 mm en la zona catalítica; donde antes y después de la sección catalítica el DI = 4 mm, la carga de los catalizadores fueron diluidas en igual cantidad con partículas de cuarzo. Antes de las pruebas los materiales fueron pretratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min con flujo de oxígeno, la composición de la mezcla reactante fue 4.7/4.7/90.6 ($\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He}$). Llevaron a cabo 2 series de experimentos: primero como función de la temperatura de reacción ($300 - 550\text{ }^\circ\text{C}$), usando 0.1 g de catalizador y velocidad de flujo total de $100\text{ cm}^3/\text{min}$; segundo la temperatura se mantuvo constante y se varió $\text{W/F} = 0.002 - 0.3\text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$. Los productos de reacción se analizaron en línea en un GC Varian 3400 equipado con TCD, 3 columnas configuradas en bypass: 20% BEEA-20% DC 200/500, Porapak N-Chromosorb 106 y MS 5A.

La adición de Mg en el $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ y $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ modifica las propiedades y su desarrollo en la DHOX de propano, aunque el Mg no formó una mezcla de fases ni reaccionó con los soportes. El catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ mostró alta acidez con 10 % de sitios ácidos Bronsted y el resto tipo Lewis, lo que mejoró la actividad superficial específica a $350\text{ }^\circ\text{C}$, pero con la adición del Mg fue más selectivo a C_3H_6 (67 %) a $550\text{ }^\circ\text{C}$; la acidez fue mucho más baja en los $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentando solo sitios ácidos Lewis, generando poca actividad pero buena selectividad (58.2 %) a $475\text{ }^\circ\text{C}$, viéndose incrementada (63.6 %) a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con la adición de Mg. Además, a $500\text{ }^\circ\text{C}$ con un $\text{W/F} = 0.075$ se incrementa ligeramente la selectividad hacia la olefina

(67.8%, $\text{MgV}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) y $W/F = 0.057$ lleva a selectividad del 65.5 % con el $\text{MgV}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ [58].

Grzybowska y col. (2002), analizaron el efecto en las propiedades fisicoquímicas del TiO_2 dopado con diferentes iones metálicos (Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} y W^{6+}), además, de la impregnación de una monocapa de vanadio. Usaron como soporte el TiO_2 comercial en su fase anatasa, impregnados mediante soluciones de nitratos metálicos (Ca, Al y Fe) y tungstato de amonio (W), secados y calcinados a 750 °C durante 5 h con excepción del que contiene Fe (calcinado a 650 °C). El contenido de iones metálicos fue 5 % mol de Ca, Al, W y 1.4 % mol de Fe (límite de solubilidad en TiO_2). El vanadio fue impregnado al soporte dopado por medio de una solución de NH_4VO_3 , seguido por el secado a 120 °C (5 h) y calcinado a 500 °C durante 5 h en atmósfera de aire. El contenido de vanadio fue 10 átomos/ nm^2 . Las condiciones de reacción: reactor de lecho fijo operado a 280 °C, este reactor de acero inoxidable (L = 120 mm, DI = 13 mm) fue conectado en línea a un GC, la mezcla de reacción 7.1 % vol. de propano en aire, masa del catalizador 1-2 g (tamaño de partícula 0.63-1 mm) diluido con partículas de cuarzo, tiempo de contacto 0.2 y 1 s (cambiando el flujo total de la mezcla).

Las propiedades fisicoquímicas y catalíticas se ven modificadas por la incorporación de metales, retardando la sinterización del TiO_2 presentando áreas específicas de altas (31.3-38.9 m^2/g) que el soporte no dopado (17.7 y 22.5 m^2/g , V/TiO_2 y TiO_2 , respectivamente). Asimismo, los soportes dopados e impregnados con la monocapa de vanadio tuvieron áreas específicas altas de 24.6-38.5 m^2/g , lo cual sugiere que los dopantes obstaculizaron la parcial reducción del vanadio y probablemente llevó a una débil interacción entre el vanadio y el soporte. Teniendo como consecuencia que la actividad específica sea: $\text{VFeTi} > \text{VWTi} > \text{VTi} > \text{VAITi} > \text{VCaTi}$ y la selectividad hacia propano incrementa en relación: $\text{VCaTi} > \text{VAITi} > \text{VFeTi} > \text{VTi} > \text{VWTi}$. Además, la selectividad se ve fuertemente afectada con la disminución en la acidez de los catalizadores: $\text{VWTi} > \text{VTi} > \text{VFeTi} > \text{VAITi} > \text{VCaTi}$, debido a la

fácil desorción del propeno sobre la poca acidez superficial, evitando la oxidación total de la olefina [59].

Blasco y col. (2004), estudiaron catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Sb, así como, sus propiedades catalíticas para la oxidación parcial de propano, encontrando que los catalizadores MOVsbO son relativamente selectivos para la formación de ácido acético. Sin embargo, el estudio de los correspondientes óxidos promovidos con Nb (incorporado en el bulk del catalizador) o K (incorporado en la superficie del catalizador) ayudaron a entender la influencia de las propiedades físico-químicas sobre las propiedades catalíticas. Los catalizadores fueron preparados hidrotérmicamente, a partir de un gel acuoso de sulfato de antimonio, heptamolibdato amónico, sulfato de vanadilo y oxalato de niobio, el cual fue secado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y calcinado en corriente de N_2 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h. En el caso de los catalizadores de K se incorporaron por impregnación del catalizador calcinado con una disolución acuosa de nitrato potásico y posteriormente se calcinaron a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en N_2 durante 1 h. llevaron a cabo ensayos catalíticos a presión atmosférica en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, con una mezcla de propano o propeno, oxígeno, agua y helio con una relación molar 4/8/30/58.

De la oxidación de propano sobre catalizadores MoVSbO , obtuvieron ácido acético como principal producto de oxidación parcial. La incorporación de pequeñas cantidades de niobio (relación molar Nb/Mo = 0.03) mejoró ligeramente la actividad catalítica, aunque no tiene efecto sobre la formación de ácido acrílico y la incorporación de potasio en la superficie de los catalizadores MoVSbO y MoVSbNbO modifica completamente las propiedades catalíticas del sólido, siendo el ácido acrílico el producto mayoritario de oxidación parcial [60]. Esto se debe a cambios importantes en el mecanismo de reacción, es decir, el dopar con K favorece la eliminación de los centros ácidos superficiales que son los responsables de la formación de ácido acético (el cual se produce mediante un mecanismo de hidratación-escisión de la olefina).

2.5. Deshidrogenación oxidativa de butano

Melo y col. (1998), estudiaron la deshidrogenación oxidativa de n-butano y butenos sobre catalizadores de vanadio soportado sobre óxido metálico con diferente carácter ácido-básico. La preparación de catalizadores se hizo por impregnación empleando una disolución acuosa de metavanadato amónico. Como soportes utilizaron óxidos puros de MgO, Al₂O₃ y Al₂O₃ dopada con potasio (Al+K), así como mezclas de óxidos de Mg-Al-O, obtenidas a partir de hidrotalcita (relación atómica Mg/(Al+Mg) = 0.75) o de espinela (Mg/(Al+Mg) = 0.25). Los catalizadores se calcinaron a 600 °C durante 4 h. Las condiciones para la reacción de deshidrogenación fueron a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo en el intervalo de temperaturas entre 400 y 600 °C.

Los resultados obtenidos indicaron que la selectividad del proceso depende del carácter ácido-base del catalizador, el cual promueve una mayor o menor velocidad de desorción de los intermediarios olefínicos adsorbidos produciendo una alta y baja selectividad en el proceso de deshidrogenación oxidativa. Los centros con propiedades redox (asociados a especies vanadio) son los responsables de las reacciones de DHOX, mientras que la presencia de centros metálicos sin vanadio serían los responsables de la formación de óxidos de carbono [38].

Soler y col. (1998), efectuaron un estudio comparativo del V/Al₂O₃ (7 % de V₂O₅) y V/MgO (20 % de V₂O₅) para la deshidrogenación oxidativa de n-butano; en un lecho fluidizado convencional y en otro que opera en un proceso redox con diferentes parámetros de velocidad relativa a la de mínima fluidización, relación hidrocarburo:O₂:gas inerte en la alimentación, temperatura y altura de lecho catalítico. Optimizaron el proceso obteniendo el mayor rendimiento a olefinas, siendo el catalizador V/MgO el que proporciona mejores resultados (25.8 % para el lecho fluidizado convencional y un 30.4 % para el proceso redox). Especial mención debe hacerse al rendimiento del producto más deshidrogenado (butadieno), el cual se

triplica al trabajar con separación de alimentaciones respecto a la coalimentación [18].

Murgia y col. (1998), estudiaron el comportamiento de catalizadores de V/Al_2O_3 con diferentes contenido de vanadio (1.4, 2.7, 4.3 y 5.1 % peso) en la deshidrogenación oxidativa de n-butano. En la preparación del material utilizaron $\gamma-Al_2O_3$ comercial de 170 m^2/g , calcinada a 500 °C y posteriormente incorporaron el vanadio mediante impregnación sucesiva en un rotavapor. Los sólidos se secaron a 110 °C y fueron calcinados a 500 °C durante 16 h. Para la evaluación catalítica de los catalizadores utilizaron un microreactor alimentado con una mezcla 16/20/64 y 8/20/72 de oxígeno, n-butano y nitrógeno, respectivamente; con una velocidad espacial constante de 153 ml/min.

Los resultados indicaron que la selectividad a olefinas está fuertemente influenciada por el contenido de vanadio y la relación de alimentación O_2/n -butano. En general, observaron que las mejores selectividades y rendimientos se obtienen para los catalizadores de bajo contenido de vanadio (1.4 y 2.7 % V) a altas temperaturas, para relaciones de alimentación O_2/n -butano menores que 1. La selectividad esta controlada por la estructura de las especies vanadio a temperaturas de reacción menores que 450 °C y para temperaturas superiores existe además un control cinético [61].

Cabe mencionar que Murgia y col., hicieron una comparación de las reacciones de deshidrogenación oxidativa de propano y butano con los catalizadores de V/Al_2O_3 y otro catalizador soportado en SiO_2 (V/SiO_2), teniendo el mismo contenido de vanadio que en su estudio anterior de deshidrogenación oxidativa de butano. Encontraron que los rendimientos máximos a olefinas son similares para los dos alcanos (propano y butano), logrando un 15 % a olefinas C_4 con $V1.4/Al_2O_3$ a 567 °C; mientras que, para propano se alcanza un rendimiento del 14 % a 550 °C con $V2.7/Al_2O_3$. Aunque, cuando utilizaron como soporte el SiO_2 este interaccionó

muy débilmente con el vanadio, haciéndolo menos activo independientemente del método de preparación.

Sin embargo, el comportamiento catalítico de los dos alcanos es diferente, ya que la reacción de n-butano es muy sensible a la estructura, siendo los catalizadores de menor contenido de vanadio los más selectivos. Para el propano, en cambio, la selectividad mostró poca sensibilidad con la estructura de los sólidos [62].

Cruz y col. (2004), realizaron la oxidación parcial de butano en un reactor catalítico a membrana de tipo distribuidor, constituido de un tubo cerámico con diferente porosidad a lo largo del eje radial, colocando como lecho fijo al interior de la membrana el catalizador de óxido mixto vanadio-fósforo (VPO) o el catalizador VPO dopado en cobalto. Los reactivos butano y oxígeno se introdujeron separadamente: el butano se alimenta por la parte interna en contacto con el sólido, mientras que el oxígeno se distribuye por permeación hacia el compartimiento interno a través de la membrana (*Figura 2.5*).

Por otro lado, los catalizadores VPO y Co/VPO fueron preparados por la ruta semi-hidratada (medio orgánico). El precursor de VPO, se obtuvo a partir de la precipitación de pentóxido de vanadio (V_2O_5) con ácido fosfórico (H_3PO_4 al 85 %) con relación atómica P/V = 1.0, bajo reflujo en isobutanol durante 20 h en atmósfera inerte y con agitación mecánica (500 rpm). Este último funcionó como disolvente de la reacción, además de ser agente reductor del V_2O_5 . Lavaron el precipitado en etanol para eliminar el exceso de solvente; luego lo secaron a 100 °C durante 24 h. Posteriormente, le dieron una forma física (pellets) al semi-hidrato de vanadio ($VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$) con diámetro de partícula entre 0.2 y 0.3 μm . Los sólidos obtenidos fueron calcinados en atmósfera de reacción (1.5 % volumen de butano en aire) a 470 °C durante 72 h. Para las diferentes preparaciones con cobalto (relaciones Co/V = 0.5 1.0 y 3.0 %), utilizaron acetyl acetato de cobalto como precursor y lo añadieron *in-situ*. Evaluaron los materiales en condiciones estándar de

operación: temperatura de reacción 400 °C, $O_2/C_4H_{10} = 12$, presión atmosférica y tiempo espacial de butano = $1.5 h^{-1}$. El análisis de los reactivos y de los productos de la reacción tuvieron lugar en 2 cromatógrafos (FID y TCD) conectados en línea, respectivamente [63].

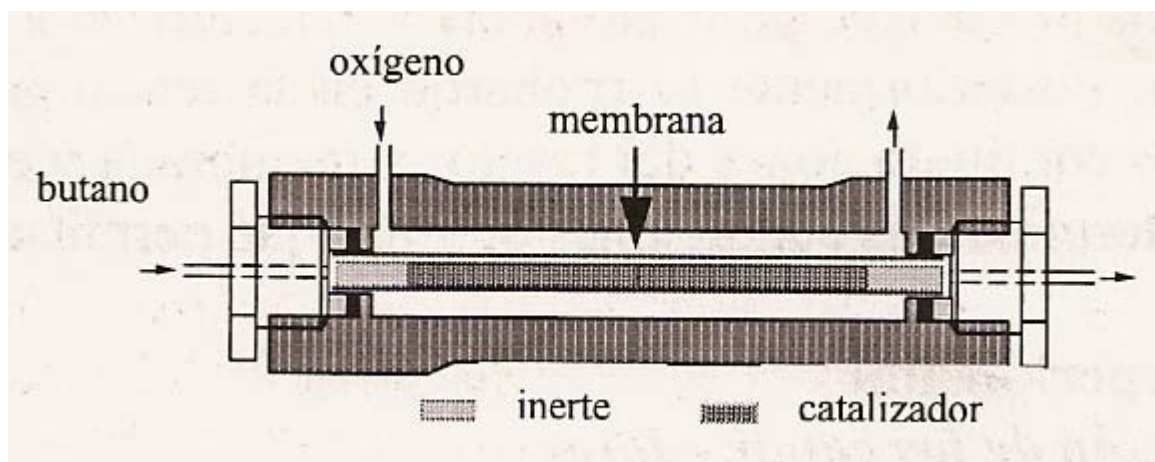


Figura 2.5. Reactor catalítico a membrana.

En condiciones estándar el efecto de la distribución del oxígeno hacia el lecho catalítico con la ayuda de un diferencial de presión, mostraron que los catalizadores dopados con Co mantienen altos niveles de selectividad a anhídrido maleico (75 %) con respecto a los VPO tradicionales cuando la relación O_2/C_4 disminuye, identificándolos como candidatos ideales para realizar la oxidación de butano a condiciones fuertemente reductoras, es decir, la distribución de oxígeno no afectó de manera notable el funcionamiento del catalizador en el reactor convencional (RC) y el reactor de membrana (RM). Lo anterior, permite explotar la distribución de O_2 (produce un gradiente óxido-reducción en el lecho catalítico) en el RM para usarlo en altas concentraciones de butano, prohibidas en un RC por los límites de inflamabilidad. La alta concentración de butano, la utilización de un RM y del catalizador Co/VPO permite multiplicar por 3 la productividad en anhídrido maleico con respecto a un RC [63].

Tonetto y col. (2004), estudiaron catalizadores de vanadio soportados sobre zeolita USY (ultra estable zeolita Y, 3.5 % Na) para la deshidrogenación de *n*-butano en ausencia de O₂. Sintetizaron catalizadores por impregnación húmeda de la zeolita mediante soluciones orgánicas de acetilacetato de vanadio (V(AcAc)₃) y soluciones acuosas de metavanadato de amonio (NH₄VO₃) a pH controlado. En primera instancia el soporte USY de 626 m²/g fue impregnado por humedad en soluciones de tolueno de V(AcAc)₃. Luego de 24 h de contacto el sobrenadante fue desechado, lavaron los sólidos con solvente fresco y calcinado a 600 °C durante 4 h. En segunda instancia, se prepararon catalizadores poniendo en contacto el soporte con soluciones acuosas de NH₄VO₃ por 24 h, manteniendo un pH = 4. Finalmente, eliminaron el agua y calcinaron en las mismas condiciones que las anteriores. Las pruebas catalíticas las realizaron en un microreactor de lecho fijo a 520 °C con masas de catalizador en el rango 0.07-0.25 g (manteniendo constante la cantidad total de V = 4 mg), mezcla reactiva de 30 mL/min (10 % *n*-butano en N₂). La salida del reactor conectada a un GC con TCD y una columna empacada Chromwas, muestreando cada 4 min por el periodo de 1 h.

Las muestras preparadas a partir de V(AcAc)₃ presentaron especies VO_x altamente dispersas (mono o divanadatos) y de cristales V₂O₅. La presencia de estas especies provocó una disminución de la acidez de los catalizadores con respecto a la zeolita, la cual fue benéfica para la actividad catalítica en ausencia de oxígeno. Lo contrario en los catalizadores a partir de NH₄VO₃ que destruyó la estructura del soporte. Además, observaron que la formación de cristales V₂O₅ se presentó a bajas concentraciones de vanadio, teniendo mayor fracción de especies tridimensionales a mayor carga del elemento. Estos cristales ocluyen la entrada a la superficie interna de USY, disminuyendo de esta forma el área del soporte, así como su acidez [64].

Actualmente, existe mucha diversidad de literatura que reportan el estudio de catalizadores basados en vanadatos de fósforo soportados en diferentes óxidos, siendo evaluados en la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano u oxidación selectiva

de *n*-butano, inclusive se han estudiado mezclas de óxidos sin presencia de vanadio [65, 66] en este tipo de reacciones. Sin embargo, han sido pocos los estudios hacia la deshidrogenación oxidativa de propano usando catalizadores básicos tipo VPO e incluso soportados en óxidos. Es por ello que en este trabajo se presenta el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los VPO por medio de diferentes técnicas de caracterización y evaluados en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano.

2.6. Bibliografía

- [1]. Qin D., Valenzuela R. X., Muñoz A. J. M., Wang G., Wu T. y Cortés C. V., Influencia de la composición y del método de preparación en el comportamiento catalítico de óxidos de Co-Mo para la oxideshidrogenación de propano, *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **3**, 1491-1494, 1996.
- [2]. Sham E. L., Farfán Torres E. M., Murgia V., Romero L. C. y Gottifredi J. C., Efecto del precursor de molibdeno en la oxideshidrogenación del n-butano sobre catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1285-1290, 1998.
- [3]. Valenzuela R. X., Bueno G., Cortés C. V., Xu Y. y Chen C., Selective oxidehydrogenation of ethane with CO_2 over CeO_2 -based catalysts, *Catalysis Today*, **61**, 43-48, 2000.
- [4]. Cavani F., Giunchi C., Nobili P. y Trifiró F., The oxidative dehydrogenation of propane to propylene catalysed by metal niobates under co-feed and redox-decoupling conditions, *4th International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 43-44, 2002.
- [5]. Dimitratos N. y Védrine J. C., Role of acid and redox properties on propane oxidative dehydrogenation over polyoxometallates, *Catalysis Today*, **81**, 561-571. 2003.
- [6]. Devore G. y Muñoz MENA E., Química Orgánica, Ed. Publicaciones Cultural, 209-210, 1992.
- [7]. Almanza L. O., Benavides C. C., Cobaleda G. E., Hoyos L. J., Pachón Z. y Vergel C. A., Seguimiento a la reacción entre el pentóxido de vanadio y algunas fases activas mediante las técnicas DRX, SEM, FT-IR y TPR, *Revista colombiana de física*, **34 (2)**, 583-587, 2002.
- [8]. <http://132.248.56.130/go1/a3.htm>
- [9]. Celis J. P., Villaverde M. S., Basso M. C., Cukierman A. L. y Amadeo N. E., www.12cbcat.com.br/trabalhos/J021.pdf, 896-901.
-
-

-
-
- [10]. Geisler S., Vauthey I., Farusseng D., Zanthoff H. y Muhler M., Advances in catalyst development for oxidative ethylbenzene dehydrogenation, *Catalysis Today*, **81**, 413-424, 2003.
- [11]. Zhyznevskiy V. M., Tsybukh R. D., Gumenetskiy V. V. y Kochubeiy V. V., Physico-chemical and catalytic properties of $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$ catalyst ultrasound treated and promoted with Al_2O_3 in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Applied Catalysis A*, **238**, 19-28, 2003.
- [12]. Blanco J. y Linarte R., *Catálisis Fundamento y Aplicaciones Industriales*, Ed. Trillas, 135-137, 1976.
- [13]. Miller J. M. y Jhansi Lakshmi L., V_2O_5 catalysts supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mixed oxide: ^{51}V , ^1H MAS solid-state NMR, DRIFTS and methanol oxidation studies, *Applied Catalysis A*, **190**, 197-206, 2000.
- [14]. Diakov V., Lafarga D. y Varma A., Methanol oxidative dehydrogenation in a catalytic packed-bed membrane reactor, *Catalysis Today*, **67**, 159-167, 2001.
- [15]. Yamada Y., Ueda A., Zhao Z., Maekawa T., Suzuki K., Takada T. y Kobayashi T., Rapid evaluation of oxidation catalysis by gas sensor system total oxidation, oxidative dehydrogenation and selective oxidation over metal oxide catalysts, *Catalysis Today*, **67**, 379-387, 2001.
- [16]. Lemonidou A. A., Oxidative dehydrogenation of C_4 hydrocarbons over VMgO catalysts-kinetic investigations, *Applied Catalysis A*, **216**, 277-284, 2001.
- [17]. Kung M. C., Nguyen K.T., Patel D. y Kung H.H., "Selective oxidative dehydrogenation of light alkanes over vanadate catalysts", *Catalysis of organic reactions*, Ed. Dale A. Blackburn, 289-300, 1990.
- [18]. Soler J., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J. y 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.
- [19]. Moser T. P. y Schrader G. L., Selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride by model V-P-O catalysts, *Journal of Catalysis*, **92**, 216-231, 1985.
-
-

-
-
- [20]. Mamoru A., Oxidation activity and acid-base properties of V_2O_5 - P_2O_5 catalysts, *Applied Catalysis*, **28**, 223-233, 1986.
- [21]. 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.
- [22]. 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.
- [23]. Mamedov E. A. y Cortés C. V., Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks, *Applied Catalysis A*, **127**, 1-40, 1995.
- [24]. Tellez C., Menendez M. y Santamaría J., Comparación de diversos catalizadores de óxidos mixtos en reactores de membrana de pared porosa en la deshidrogenación oxidativa de butano, *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **3**, 977-982, 1996.
- [25]. Soler J., López Nieto J. M., Herguido J., Menéndez M. y Santamaría J., Oxidative dehydrogenation of *n*-butane on V/MgO catalysts. Influence of the type of contactor, *Catalysis Letters*, **50**, 25-30, 1998.
- [26]. López Nieto J. M., Soler J., Concepción P., Herguido J., Menéndez M. y Santamaría J., Oxidative dehydrogenation of alkanes over V-based catalysts: Influence of redox properties on catalytic performance, *Journal of Catalysis*, **185**, 324-332, 1999.
- [27]. Nie W., Wang X., Ji W., Yan Q., Chen Y. y Au C. T., A study on VPO specimen supported on aluminum-containing MCM-41 for partial oxidation of *n*-butane to MA, *Catalysis Letters*, **76**, 201-206, 2001.
- [28]. Solsona B., Blasco T., López Nieto J. M., Peña M. L., Rey F. y Moya V., Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes, *Journal Catalysis*, **203**, 443-452, 2001.
-
-

- [29]. Blasco T., López Nieto J. M., Dejoz A. y Vázquez M. I., Influence of the acid-base character of supported vanadium catalysts on their catalytic properties for the oxidative dehydrogenation of n-butane, *Journal of Catalysis*, **157**, 271-282, 1995.
- [30]. Blasco T., Galli A., López Nieto J. M., Trifiró F., Oxidative dehydrogenation of ethane and n-butane on $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts, *Journal of Catalysis*, **169**, 203-211, 1997.
- [31]. Matias Damasceno S., Stella R. R. da costa y Pries de Oliveira P. G., Caracterização por RMN V^{51} do sistema $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ – Aplicação à oxidação desidrogenante do propano, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1927-1932, 1998.
- [32]. Lars S. y Andersson T., Kinetic study of the oxidative dehydrogenation of propane over vanadia supported on amorphous AlPO_4 , *Applied Catalysis A*, **112**, 209-218, 1994.
- [33]. 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.
- [34]. Pérez Pujol A., Valenzuela R. X., Fuerte A., Wlock E., Kubacka A., Olejniczak Z., Sulikowski B. y Cortés C. V., High performance of V-Ga-O catalysts for oxidehydrogenation of propane, *4th International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 87-88, 2002.
- [35]. Zazhigalov V. A., Mechanochemistry as method for preparation and modification of vanadium-containing catalysts, *4th International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 95-96, 2002.
- [36]. Zazhigalov V. A., Haber J., Stoch J., Bacherikova I. V. y Cheburakova E. V., The properties of VPO catalysis promoted by transition metals in propane, n-butane and n-pentane oxidation, *4th International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 23-24, 2002.

- [37]. Carreon M. A. y Guliants V. V., Thermally stable hexagonal and cubic mesoporous vanadium-phosphorus oxide phases, *4th International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 25-26, 2002.
- [38]. 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.
- [39]. Bhuvanesh N. S. P. y Gopalakrishnan, "Solid-state chemistry of early transition-metal oxides containing d⁰ and d¹ cations", *J. Mater. Chem.*, **7 (12)**, 2297-2306, 1997.
- [40]. Garbassi F., Bart J. C. J., Montino F. y Petrini G., "Preparation and characterization of vanadium-phosphorous oxidation catalysts", *Applied Catalysis*, **16**, 271-287, 1985.
- [41]. Abdelrazak E. S., Malka K., Louis C., Barboux P., R´Kha C. y Livage J., Sol-gel synthesis and catalytic properties of vanadium phosphates, *Catalysis Letters*, **62**, 79-85, 1999.
- [42]. Barbero B., Abello M. C. y Cadús L. E., Deshidrogenación oxidativa de propano sobre catalizadores basados en Sm-V-O, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1019-1024, 1998.
- [43]. Sampson R. J. y Shooter, The heterogeneous selective oxidation of hydrocarbons, Research Department, Heavy Organic Chemicals Division, Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham, England, 223-303.
- [44]. Moggi P., Devillers M., Ruiz P., Predieri G., Cauzzi D., Morselli S. y Ligabue O., Oxidative dehydrogenation of propane on pure and silica-dispersed multimetallic oxides based on vanadium and niobium prepared via hydrolytic and non-hydrolytic sol-gel methods, *Catalysis Today*, **81**, 77-85, 2003.
- [45]. Dury F., Centeno M. A., Gaigneaux E. M. y Ruiz P., An attempt to explain the role of CO₂ and N₂O as gas dopes in the feed in the oxidative dehydrogenation of propane, *Catalysis Today*, **81**, 95-105, 2003.
-
-

- [46]. Bartley J. K., Ellison I. J., Delimitis A., Kiely C. J., Isfahani A. Z., Rhodes C. y Hutchings G. J., Comparison of vanadium phosphate catalysts derived from $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prepared from H_3PO_4 and $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4606-4613, 2001.
- [47]. Bartley J. K., Kiely C. J., Wells R. P. K. y Hutchings G. J., Vanadium (V) phosphate prepared using solvent-free method, *Catalysis Letters*, **72**, 99-105, 2001.
- [48]. O'mahony L., Henry, J., Sutton D., Curtin T. y Hodnett B. K., Time-resolved in situ X-ray diffraction in the crystallization of $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, *Catalysis Letter*, **90 (3)**, 171-175, 2003.
- [49]. Beretta A., Ranzi E. y Forzatti P., Production of olefins via oxidative dehydrogenation of light paraffins at short contact times, *Catalysis Today*, **64**, 103-111, 2001.
- [50]. Lisi L., Patrono P. y Ruoppolo G., Comparative study of catalytic behaviour of bulk-like and highly dispersed supported vanadyl orthophosphate catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Letters*, **72**, 207-210, 2001.
- [51]. Ciambelli P., Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. y Russo G., $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{VO})_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ supported on TiO_2 as catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Letters*, **82 (3)**, 243-247, 2002.
- [52]. Solsona B., Zazhigalov V. A., López Nieto J.M., Bacherikova I. V. y Diyuk E. A., Oxidative dehydrogenation of ethane on promoted VPO catalysts, *Applied Catalysis A*, **249**, 81-92, 2003.
- [53]. Castiglioni J., Curbelo J. M., Zhilinskaya E. A., Aboukaïs A. y Kieffer R., Ortoniobiatos de tierra rara en deshidrogenación oxidativa del propano, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 655-660, 1998.
- [54]. Castiglioni J., Kieffer R. y Poix P., *XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 801, 1994.
- [55]. 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.
-
-

-
-
- [56]. Barbieri F., Cauzzi D., Smet F., Devillers M., Moggi P., Predieri G. y Ruiz P., Mixed-oxide catalysts involving V, Nb and Si obtained by a non-hydrolytic sol-gel route: preparation and catalytic behavior in oxidative dehydrogenation of propane, *Catalysis Today*, **61**, 353-360, 2000.
- [57]. Martra G., Arena F., Coluccia S., Frusteri F. y Parmaliana A., Factors controlling the selectivity of V₂O₅ supported catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane, *Catalysis Today*, **63**, 197-207, 2000.
- [58]. Machli M., Heracleous E. y Lemonidou A. A., Effect of Mg addition on the catalytic performance of V-based catalysts in oxidative dehydrogenation of propane, *Applied Catalysis A*, **236**, 23-34, 2002.
- [59]. Grzybowska B., Sloczynski J., Grabowski R., Samson K., Gressel I., Wcislo K., Gengembre L. y Barbaux Y., Effect of doping of TiO₂ support with altermultivalent ions on physicochemical and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane of vanadia-titania catalysts, *Applied Catalysis A*, **230**, 1-10, 2002.
- [60]. Blasco T., Botella P., Concepción P., López Nieto J. M. y Moreno Y., "Oxidación selectiva de propano sobre catalizadores basados en óxidos mixtos Mo-V-Sb-Nb-O", *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 1457-1460, 2004.
- [61]. Murgia V., Sham E. L., Farfán Torres E. M. y Gottifredi J. C., Deshidrogenación oxidativa de *n*-butano sobre catalizadores V/Al₂O₃. Parámetros que afectan la selectividad y distribución de productos, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1249-1254, 1998.
- [62]. Murgia V., Sham E. L., Romero L. C., Gottifredi J. C. y Farfán T. E. M., http://www.ipqa.org.ar/Congreso3/trabajos_tecnicos_pdf/deshidrogenacion.pdf
- [63]. Cruz López A., Guillaume N., Miachon S. y Dalmon J. A., "Oxidación selectiva del butano en un reactor a membrana adaptado para trabajar en condiciones ricas en butano", *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 654-661, 2004.
- [64]. Tonetto G., Sánchez M. y Volpe M., "Catalizadores de vanadio soportados USY para la deshidrogenación de *n*-butano en ausencia de oxígeno, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 2512-2519, 2004.
-
-

- [65]. Toledo J. A., Armendáriz H. y López Salinas E., Oxidative dehydrogenation of *n*-butane: a comparative study of termal and catalytic reaction using Fe-Zn mixed oxides, *Catalysis Letters*, **66**, 19-24, 200.
- [66]. Marcu I. C., Millet J. M. M. y Herrmann J. M., Semiconductive and redox properties of Ti and Zr pyrophosphate catalysis (TiP_2O_7 and ZrP_2O_7). Consequences for the oxidative dehydrogenation of *n*-butane, *Catalysis Letters*, **78**, 273-279, 2002.