

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL N-BUTANO Y SU RELACIÓN CON EL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL CATALIZADOR

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Hernández, Yexsy C.,
Vásquez M. Columba C.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2006

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL N-BUTANO Y SU RELACIÓN CON EL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL CATALIZADOR

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. José Papa
Prof. Samir Marzuka

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por las Brs. Hernández, Yexsy C.,
Vásquez M. Columba C.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

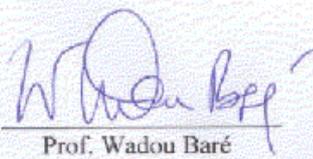
Caracas, 2006

Caracas, Julio de 2006

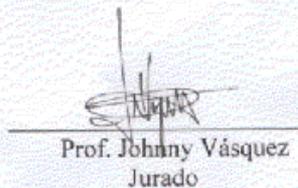
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Yexsy C. Hernández y Columba C. Vázquez M., titulado:

“Deshidrogenación Oxidativa del n-butano y su relación con el estado de oxidación del catalizador”

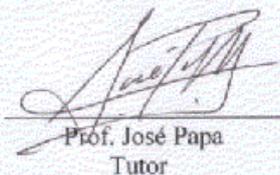
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero de Petróleo, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por las autoras, lo declaran APROBADO.



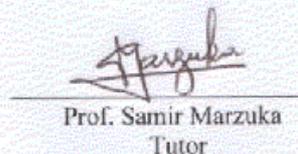
Prof. Wadou Baré
Jurado



Prof. Johnny Vázquez
Jurado



Prof. José Papa
Tutor



Prof. Samir Marzuka
Tutor

DEDICATORIAS

Yexsy

A mi mamá por estar siempre a mi lado aun en la distancia y brindarme siempre todo su apoyo, confianza y amor. Sin ti no habría llegado hasta aquí, tu mereces mi mayor logro... Te quiero.

A mi familia por estar siempre dispuestos a ayudarme y creer en mí, sin ustedes el cumplimiento de esta meta hubiera sido mucho más difícil. Gracias...en especial a mi tía Gerónima vivo ejemplo de las ganas de luchar y seguir adelante, a mi tíos Rafaela y Alirio por darme cobijo en su casa y hacerme parte de ellos, a mi papá por su ayuda incondicional y a mi primi linda Luzcary eres mi hermanita del alma.

A mis amigas Adriana y Sohira por ofrecerme su amistad sincera al entrar a la universidad... hasta siempre. Las quiero mucho...

A todos que de alguna u otra forma me apoyaron en los momentos difíciles a lo largo de toda la carrera... de corazón gracias.

Columba

A mis padres, por todo el cariño y la paciencia que han tenido para conmigo a pesar de mi carácter; por apoyarme y ayudarme en todo lo que se pudo. Algún día les voy a retribuir todo el esfuerzo y sacrificio que han hecho por mí.

A toda mi familia, por sus oraciones, por estar pendiente de que estuviera bien. Y por la ayuda que me brindaron; especialmente a mi hermana Anulka, a mi abuela Tibusay, a mis tías: Magali, Zulia y Tibusay.

A mis muy queridos y adorados amigos: Jennifer y Víctor, muchas gracias por su amistad sincera y por los momentos agradables e inolvidables que vivimos. Siempre formaran parte de los recuerdos mas agradables de mi vida y espero que nuestra amistad perdure por siempre.

AGRADECIMIENTOS

Yexsy

En primer lugar agradezco a Dios por darme la dicha de estar aquí.

A la Universidad Central de Venezuela por tener el honor de aprender y formarme profesional bajo su tutela.

Al FONACIT, por aportar los recursos necesarios para llevar a cabo el proyecto de investigación de nuestro TEG. Gracias por la ayuda prestada.

Al Prof. José Papa por habernos brindado la oportunidad de realizar parte de su proyecto de investigación. Le agradezco toda la paciencia y el apoyo brindado.

A los profesores Humberto Kum, Samir Marzuka, Johnny Vasquez y Wadou Baré por todo el apoyo brindado durante la carrera y sobre todo en la culminación de nuestro TEG. Miles de gracias!

Gracias a mis amigos, por todas las vivencias que hemos tenido dentro y fuera de la universidad. Especialmente a Mariana, Johanita, Cris, Genaro, Juan y Andrés. Siempre formaran parte de mi vida.

Columba

A la UCV, por haberme brindado la oportunidad de formarme como profesional y por las mejores vivencias que experimente durante mi estadía como estudiante.

Al Prof. José Papa por brindarnos la oportunidad de realizar la tesis bajo su tutoría y por el apoyo que nos brindó.

Al FONACIT, por permitirnos desarrollar nuestro trabajo especial de grado y por el apoyo económico suministrado.

A los profesores: Samir Marzuka, Humberto Kum, Wadou Baré, Johnny Vásquez y Leonardo Oropeza; por el apoyo brindado y sus buenos deseos para con nosotras.

A mis amigos, por los agradables momentos que vivimos y por estar siempre conmigo. Especialmente a Omar, Sohira, Yexsy, Smith, Husley, Favio, Felípito y a mi hermanita Wilmary.

A mis compañeros Carlos García y Karelis Valerio, por su ayuda brindada durante la culminación de nuestra tesis.

Hernández, Yexsy C.
Vásquez M., Columba C.

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL N-BUTANO Y SU RELACIÓN CON EL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL CATALIZADOR.

**Tutores Académicos: Prof. José Papa, Prof. Samir Marzuka. Tesis. Caracas,
U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2006, 141 pp.**

Palabras Claves: Deshidrogenación Oxidativa, n-butano, inyección por pulso, catalizador, vanadio, magnesio, soporte, estado de oxidación.

Resumen. Se ha estudiado la Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-butano sobre catalizadores a base de óxido de vanadio, el cual tiene la característica de ser uno de los óxidos no estequiométrico con la mayor cantidad de oxígeno reticular móvil activo en este tipo de procesos. En presencia de oxígeno molecular las vacancias dejadas por la reacción de oxidación del hidrocarburo son rápidamente y casi en su totalidad por nuevos iones de ese elemento. El mecanismo descrito de oxido-reducción es el que se conoce como mecanismo redox o de Mars van Krevelen. La literatura indica que si la etapa de reducción del catalizador, y por lo tanto de oxidación del hidrocarburo, se separa de la de su re-oxidación, la selectividad hacia la producción de olefinas se ve sustancialmente aumentada. En el Laboratorio de refinación y petroquímica, bajo el auspicio económico del FONACIT a través del Proyecto S1-20010000769, se ha desarrollado una serie de catalizadores a base de mezclas de óxido de vanadio con óxido de magnesio activos y selectivos para la DHOX de n-butano en presencia de oxígeno molecular. El propósito de este trabajo fue verificar la actividad y el nivel de selectividad que los mismos son capaces de alcanzar cuando son operados bajo condiciones anaeróbica. Si se desea que la tecnología de DHOX de n-butano tenga un futuro promisorio, este estudio es esencial tanto por tres razones: a) selectividad, b) seguridad y c) tratamiento de efluentes corriente abajo. De los catalizadores desarrollados en este estudio se utilizaron los dos más promisorios: uno con la fase activa (VMgO) soportada en 30% en peso de SiO₂ y otro soportado en 30% en peso de α -Al₂O₃. Para tener una base de comparación también se utilizaron dos catalizadores con la fase activa sin soportar: uno calcinado a 600°C al igual que los dos primeros y otro calcinado a 700°C con el

propósito de determinar el efecto de la temperatura de tratamiento previo. En casi su totalidad los estudios se realizaron bajo condiciones anaeróbicas utilizando la técnica de pulsos. a una temperatura de 550°C y a un tiempo de contacto de 50 $\frac{g_{cat}}{min/mol_{tot}}$. Para tener una idea del efecto de la temperatura se realizó una experiencia completa a 530°C utilizando tan solo uno de los catalizadores. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo que operó a una presión de 8,5 psig. El flujo del gas de arrastre se reguló mediante un controlador de flujo másico automático, la temperatura de reacción se fijó mediante un horno provisto de un controlador PID, y la corriente de salida se analizó con un cromatógrafo de gases. Los productos obtenidos durante la DHOX fueron los siguientes: CO, CO₂, etano, etileno, propano, propileno, isobutano, 1-buteno, trans-2buteno, cis-2buteno, y butadieno. Los resultados experimentales muestran que la conversión de butano disminuye con el aumento del número de pulsos inyectados y que la mayor conversión se logra siempre con el primer pulso luego de la completa re-oxidación del catalizador. El primer pulso siempre se caracterizó por un mínimo de selectividad que se atribuye a la elevada concentración de oxígeno superficial de red disponible. Entre los pulsos subsiguientes al primero, se observa una sustancial reducción en la velocidad de cambio de la actividad debido a que el oxígeno pasa a ser suministrado por difusión a través de las vacancia reticulares al agotarse el oxígeno superficial. Bajo este régimen, a partir del pulso dos la selectividad hacia olefinas se incrementó a valores superiores al 90% los cuales se mantuvieron prácticamente constantes hasta el máximo número de pulsos utilizado (36). Comparando actividades de los catalizadores por unidad de masa de fase activa se observó que los soportados son levemente pero consistentemente más activos que los másicos. Lo contrario sucede si la comparación se hace por unidad de masa de catalizador lo cual es consecuencia del efecto de dilución. Para todos los catalizadores se observó que la selectividad hacia butenos aumenta con el número de pulsos, primero suavemente y luego más aceleradamente. Lo contrario sucede con la selectividad hacia butadieno. Estas curvas se cruzan si el catalizador alcanza un cierto estado de oxidación y el punto de cruce se alcanza antes con el catalizador más activo. Esto demuestra que la selectividad depende del estado de oxidación y por lo tanto de la disponibilidad de oxígeno del catalizador. Experiencias realizadas a 530°C con el catalizador soportado sobre $\alpha-Al_2O_3$ pone en evidencia el efecto de esta variable. En todos los casos se verificó una disminución de la concentración de oxígeno lábil disponible el cual para el número de pulsos máximo utilizado nunca llegó a agotarse. Esto confirma lo observado por XPS donde las únicas especies de vanadio observadas son V⁺⁵ y V⁺⁴ las cuales pueden coexistir sin cambios en la estructura espacial. De los catalizadores soportados, el soportado en sílice demostró ser el más selectivo a butadieno y por un mayor número de pulsos, con valores que superan un 60%, lo cual contrasta con lo observado bajo condiciones aeróbicas.

INDICE GENERAL

CONTENIDO	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS.-	xi
ÍNDICE DE TABLAS.-	xv
CAPITULO I.-	
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.-	1
1.2. OBJETIVOS.-	3
1.2.1. General.-	3
1.2.2. Específicos.-	3
CAPITULO II.-	
MARCO TEÓRICO.-	4
2.1. Procesos catalíticos heterogéneos.-.....	4
2.2. Reacciones de deshidrogenación.-.....	8
2.2.1. Deshidrogenación directa.-.....	8
2.2.2. Deshidrogenación oxidativa.-.....	10
2.3. Catalizadores empleados en la DHOX.-.....	14
2.3.1. Consideraciones previas.-.....	14
2.3.2. Catalizadores empleados en la DHOX de alcanos ligeros.	17
2.4. Reactores empleados en la DHOX de alcanos ligeros.-.....	20
2.4.1. Reactor de lecho fijo.-.....	20
2.4.2. Reactores de lecho fluidizado.-.....	21

2.5. Deshidrogenación Oxidativa del n-butano.-.....	23
2.6. Estudios realizados en la DHOX del n-butano a nivel general.-..	28
2.7. Estudios realizados en la DHOX del n-butano en la U.C.V.-.....	35

CAPITULO III.-

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.-	39
3.1. Caracterización de los Catalizadores Empleados.-.....	39
3.2. Preparación de los Catalizadores.-.....	40
3.3. Materiales Empleados.-.....	42
3.3.1. Gases.-.....	42
3.3.2. Catalizadores.-.....	43
3.4. Equipo Experimental.-.....	43
3.4.1. Sistema Catalítico.-.....	43
3.4.2. Válvula de 6 vías.-.....	46
3.4.3. Cromatógrafo de Gas.-.....	47
3.5. Funcionamiento del Sistema Catalítico.-.....	48
3.6. Procedimiento Experimental.-.....	51
3.6.1. Tratamiento del catalizador fresco.-.....	52
3.6.2. Montaje del lecho catalítico.-.....	52
3.6.3. Oxidación del catalizador.-.....	52
3.6.4. Procedimiento para llevar a cabo la DHOX de n-butano.	53

3.6.5. Desmontaje del lecho catalítico.-.....	53
3.7. Pruebas catalíticas a realizar.-.....	53

CAPITULO IV.-

RESULTADOS Y ANÁLISIS.-	56
4.1. Verificación de la Reproducibilidad y variación de la conversión del n-butano para cada catalizador empleado.-.....	56
4.2. Comparación de la conversión obtenida del n-butano para cada uno de los catalizadores empleados.-.....	58
4.3. Comparación entre las conversiones alcanzadas con el catalizador soportado sobre α -Alúmina a 530°C y 550°C.-.....	61
4.4. Análisis de la Selectividad de los productos generados en la DHOX, para cada catalizador utilizado.-.....	62
4.5. Comparación de la Selectividad hacia el butadieno sobre todos los catalizadores utilizados.-.....	67
4.6. Variación de la actividad catalítica para un mismo catalizador reducido 2 veces.-.....	68
4.7. Variación del oxígeno disponible en el catalizador en función del número de pulsos.-.....	71
4.8. Comparación del oxígeno disponible en cada catalizador en función del número de pulsos.-.....	73
CONCLUSIONES.-.....	75
RECOMENDACIONES.-.....	77
BIBLIOGRAFÍA.-.....	78
APÉNDICE.-.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	Pág.
Figura N° 1.- Etapas contempladas en la reacción de superficie.-.....	6
Figura N° 2.- Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción, para un proceso catalítico heterogéneo.-.....	7
Figura N° 3.- Esquema de reacciones paralelas y consecutivas.-.....	11
Figura N° 4.- Esquema del Mecanismo de Mars Van Krevelen.-	13
Figura N° 5.- Esquema de un reactor de lecho fijo.-	20
Figura N° 6.- Esquema de un reactor tipo Riser.-.....	21
Figura N° 7.- Esquema de un reactor de dos zonas.-.....	22
Figura N° 8.- Esquema del reactor tubular sin lecho catalítico.-.....	44
Figura N° 9.- Esquema del reactor tubular con lecho catalítico.-.....	44
Figura N° 10.- Esquema del horno.-.....	45
Figura N° 11.- Esquema del horno con el reactor tubular.-.....	45
Figura N° 12.- Diagrama del sistema catalítico.-.....	45
Figura N° 13.- Esquema de la posición ON de la válvula de 6 vías.-.....	46
Figura N° 14.- Esquema de la posición OFF de la válvula de 6 vías.-.....	46
Figura N° 15.- Esquema del Cromatógrafo de Gas.-.....	47
Figura N° 16.- Esquema del sistema catalítico.-.....	50
Figura N° 17.- Rampa de calentamiento para la oxidación del catalizador.-...	52

Figura N° 18.- Variación de la conversión del n-butano a 550°C con respecto al número de pulsos para el catalizador A16 extraído en los pulsos 3,16 y 26.-	57
Figura N°19.- Comparación de la conversión de n-butano entre los catalizadores B16, B17, S16 y A16; referidos a una misma cantidad de fase activa.-	59
Figura N°20.- Comparación de la conversión de n-butano entre los catalizadores B16, B17, S16 y A16; referidos a una masa total de catalizador.-	60
Figura N° 21.- Comparación de la conversión en función del numero de pulsos para el catalizador A16 a 530°C y 550°C.-	61
Figura N° 22.- Selectividad de productos obtenidos en la DHOX empleando el catalizador B16.-	62
Figura N° 23.- Selectividad de productos obtenidos en la DHOX empleando el catalizador B17.-	64
Figura N° 24.- Selectividad de productos obtenidos en la DHOX empleando el catalizador A16.-	65
Figura N° 25.- Selectividad de productos obtenidos en la DHOX empleando el catalizador S16.-	66
Figura N° 26.- Comparación de las Selectividades hacia el butadieno entre los catalizadores B16, B17, A16 y S16.	67
Figura N° 27.- Variación de la conversión de n-butano en función del numero de pulsos, para A16 reducido 2 veces.-	69
Figura N° 28.- Comparación de la cantidad de oxígeno disponible en el catalizador B16; retirado en el pulso 3,16 y 26.-	71
Figura N° 29.- Comparación del oxígeno disponible sobre cada uno de los catalizadores utilizados.-	73
Figura N° 30.- Deconvoluciones de Vanadio de los catalizadores másicos B16.-	128

Figura N° 30.- Deconvoluciones de carbono de los catalizadores máxicos B16-.....	128
Figura N°32.- Patrones de Difracción de rayos X de catalizadores máxicos y soportados antes de utilizar.-.....	129
Figura N° 33.- TPR del catalizador B16 calcinado por primera vez con Nitrógeno.-.....	130
Figura N° 34.- TPR del catalizador B16 reducido con Hidrógeno.-.....	130
Figura N° 35.- TPR del catalizador B17 calcinado con Nitrógeno.-.....	131
Figura N° 36.- TPR del catalizador B17 reducido con Hidrógeno.-.....	131
Figura N° 37.- TPR del catalizador A16 calcinado con Nitrógeno.-.....	132
Figura N° 38.- TPR del catalizador A16 reducido con Hidrógeno.-.....	132
Figura N° 39.- TPR del catalizador S16 calcinado con Hidrógeno.-.....	133
Figura N° 40.- TPR del catalizador S16 reducido con Nitrógeno.-.....	133
Figura N° 41.- Cromatograma de A16 reducido hasta el pulso 36 (Pulso N°1).	134
Figura N° 42.- Cromatograma de A16 reducido hasta el pulso 36 (Pulso N°2).	135
Figura N° 43.- Cromatograma de A16 reducido hasta el pulso 36(Pulso N°10)	136
Figura N° 44.- Cromatograma de A16 reducido hasta el pulso 36(Pulso N°25)	137
Figura N° 45.- Cromatograma de A16 reducido hasta el pulso 36(Pulso N°36)	138
Figura N° 46.- Variación de la conversión del n-butano a 550°C con respecto al número de pulsos para el catalizador B16 extraído en los pulsos 3,16 y 26.-	139
Figura N° 47.- Variación de la conversión del n-butano a 550°C con respecto al número de pulsos para el catalizador B17 extraído en los pulsos 3,16 y 26.-	139
Figura N° 48.- Variación de la conversión del n-butano a 550°C con respecto al número de pulsos para el catalizador S16 extraído en los pulsos 3,16 y 26.-	140
Figura N° 49.- Variación de la conversión de n-butano en función del	

numero de pulsos, para B16 reducido 2 veces.-.....	140
Figura N° 50.- Variación de la conversión de n-butano en función del	
numero de pulsos, para B17 reducido 2 veces.-.....	141
Figura N° 51.- Variación de la conversión de n-butano en función del	
numero de pulsos, para S16 reducido 2 veces.-.....	141

ÍNDICE DE TABLAS

CONTENIDO	Pág.
Tabla N° 1.- Catalizadores empleados en la DHOX de alcanos ligeros.-.....	17
Tabla N° 2.- Catalizadores propuestos para la DHOX de n-butano.-.....	24
Tabla N° 3.- Resultados de los ensayos realizados por Pantazidis y col.,1998.-.....	32
Tabla N° 4.- Especificaciones de los gases empleados en la DHOX del n- butano.-	43
Tabla N° 5.- Catalizadores empleados en la DHOX del n-butano.-.....	43
Tabla N° 6.- Condiciones de operación del proceso de DHOX del n-butano.-	51
Tabla N° 7.- Pruebas catalíticas realizadas durante el proceso de DHOX del n.butano.-.....	55
Tabla N° 8.- B16 reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.-.....	93
Tabla N° 9.- B16 reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.-.....	94
Tabla N° 10.- B16 reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.-.....	94
Tabla N° 11.- B16 reducido hasta el pulso 36 (Primera Reducción).-.....	95
Tabla N° 12.- B16 reducido hasta el pulso 36 (Segunda Reducción), retirado coquificado.-.....	96
Tabla N° 13.- B17 reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.-.....	97
Tabla N° 14.- B17 reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.-.....	98
Tabla N° 15.- B17 reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.-.....	98
Tabla N° 16.- B17 reducido hasta el pulso 36 (Primera Reducción).-.....	99

Tabla N° 17.- B17 reducido hasta el pulso 36 (Segunda Reducción), retirado coquificado.-.....	100
Tabla N° 18.- A16 reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.-.....	101
Tabla N° 19.- A16 reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.-.....	102
Tabla N° 20.- A16 reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.-.....	102
Tabla N° 21.- A16 reducido hasta el pulso 36 (Primera Reducción).-.....	103
Tabla N° 22.- A16 reducido hasta el pulso 36 (Segunda Reducción), retirado coquificado.-.....	104
Tabla N° 23.- S16 reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.-.....	105
Tabla N° 24.- S16 reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.-.....	106
Tabla N° 25.- S16 reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.-.....	106
Tabla N° 26.- S16 reducido hasta el pulso 36 (Primera Reducción).-.....	107
Tabla N° 27.- S16 reducido hasta el pulso 36 (Segunda Reducción), retirado coquificado.-.....	108
Tabla N° 28.- B16 reducido hasta el pulso 36 (1ª y 2ª Reducción).-.....	116
Tabla N° 29.- B16 reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.-.....	1117
Tabla N° 30.- B16 reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.-.....	118
Tabla N° 31.- B16 reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.-.....	118
Tabla N° 32.- B17 reducido hasta el pulso 36 (1ª y 2ª Reducción).-.....	119
Tabla N° 33.- B17 reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.-.....	120
Tabla N° 34.- B17 reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.-.....	121
Tabla N° 35.- B17 reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.-.....	121
Tabla N° 36.- A16 reducido hasta el pulso 36(1ª y 2ª Reducción).-.....	122

Tabla N° 37.- A16 reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.-.....	123
Tabla N° 38.- A16 reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.-.....	124
Tabla N° 39.- A16 reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.-.....	124
Tabla N° 40.- S16 reducido hasta el pulso 36 (1ª y 2ª Reducción).-.....	125
Tabla N° 41.- S16 reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.-.....	126
Tabla N° 42.- S16 reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.-.....	127
Tabla N° 43.- S16 reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.-.....	127

CAPITULO I

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

De las reacciones catalíticas de deshidrogenación (en medio aeróbico o anaeróbico) tanto de parafinas (n-propano, n-butano, n-pentano, etc.) como de los compuestos aromáticos (etilbenceno) se obtienen olefinas y diolefinas que son considerados como compuestos de mayor valor agregado y de mayor demanda. Estas olefinas y diolefinas son empleadas como materia prima en las industrias químicas y petroquímicas para la elaboración de productos de gran demanda comercial, como: solventes, plásticos, fibras, resinas, aislantes, caucho, etc. Las cantidades excedentes de estas parafinas (en especial de n-butano), que se disponen en el país, son un incentivo para el estudio de las reacciones de deshidrogenación.

En este estudio de las reacciones de deshidrogenación oxidativa (DHOX) del n-butano se emplean catalizadores tipo redox basados en mezclas de óxidos metálicos de Vanadio soportado sobre Magnesio identificados como VMgO, con relaciones atómicas de Mg/V=4. Estos catalizadores permiten desarrollar una tecnología novedosa para la producción de hidrocarburos no saturados (butadieno, cis-2buteno, trans-2buteno) por la vía de la deshidrogenación oxidativa.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la reacción de DHOX del n-butano en medio anaeróbico y su relación con el estado de oxidación del catalizador a emplear. Para lograr esto se emplearán tres tipos de catalizadores: un catalizador base VMgO, un catalizador VMgO soportado con 30% de α -alúmina y un catalizador VMgO soportado con 30% de sílice; con la finalidad de comparar el comportamiento de ellos y así seleccionar el catalizador que aporte la mayor actividad catalítica y selectividad hacia el butadieno. También se estableció el estado de oxidación o el rango para el cual se obtiene la máxima actividad y selectividad. Este estado de

oxidación y las variaciones de otras características de la fase activa se determinaron empleando básicamente los siguientes métodos de caracterización: Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, difracción de rayos X, reducción a temperatura programada y absorción atómica. Para llevar a cabo este objetivo se emplea un micro-reactor catalítico de lecho fijo, donde el n-butano es alimentado por pulsos en un medio anaeróbico. La corriente gaseosa que sale del lecho catalítico, compuesta por los productos generados en la reacción de deshidrogenación oxidativa del n-butano y el reactante no consumido, son enviados a un cromatógrafo de gas, donde se realiza el estudio cualitativo y cuantitativo de los componentes de esta mezcla gaseosa. La importancia de trabajar con un reactor de lecho fijo por pulsos y en medio anaeróbico, es comprobar que la selectividad aumenta en estas condiciones y establecer el rango de estados de oxidación donde se favorezca la selectividad hacia el butadieno.

En Venezuela, la DHOX de n-butano representa una alternativa industrial que proporcionaría grandes beneficios económicos debido a las cantidades excedentes de n-butano presentes en las reservas de hidrocarburos. Las cifras de las reservas probadas de gas natural en el país corresponden a: 148 trillones de pies cúbicos diarios.

1.2 OBJETIVOS

GENERAL.-

- ✓ Establecer experimentalmente la relación entre la actividad y la selectividad con respecto al estado de oxidación de los catalizadores VMgO máxicos y soportados utilizando un reactor anaeróbico por pulsos.

ESPECÍFICOS.-

- ✓ Construir el equipo experimental, conformado fundamentalmente por un micro-reactor de cuarzo que pueda operar por la técnica de pulsos.
- ✓ Preparar los catalizadores a base de oxido de Vanadio y Magnesio, así como los soportados en un 30% en peso de α -alúmina y otro con un 30% en peso de sílice.
- ✓ Caracterización de los catalizadores.
- ✓ Comprobar como varía la actividad y la selectividad de los catalizadores empleados con respecto a la cantidad de pulsos inyectados y a los ciclos de reducción-oxidación a 550°C.
- ✓ Determinar la influencia del tipo de soporte sobre el comportamiento de los catalizadores.
- ✓ Comparación entre los resultados obtenidos y los publicados por investigadores que han realizado estudios de la DHOX de n-butano bajo condiciones similares.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen brevemente los aspectos conceptuales de la catálisis heterogénea, los distintos tipos de reacciones de deshidrogenación así como los catalizadores y reactores usados en la deshidrogenación de hidrocarburos livianos; al final se describe en mayor detalle la deshidrogenación oxidativa del n-butano y los distintos trabajos realizados al respecto.

2.1 PROCESOS CATALÍTICOS HETEROGÉNEOS.

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. En la **catálisis heterogénea** el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta, muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron ^[Levenspiel, 1975]

Para que el fenómeno catalítico ocurra es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Lo cual significa que la interacción entre el catalizador y el reactivo se lleva a cabo en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. **La adsorción** de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea, es por esto importante hacer una somera referencia a los dos tipos de adsorción conocidos y su relevancia en catálisis:

a) Adsorción física o fisisorción: ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe re-arreglo

electrónico en el sistema y sólo entran en juego fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares. Este tipo de interacción ocurre sin modificación alguna de la molécula, es un proceso espontáneo y reversible. No tiene relevancia para el fenómeno de la catálisis y en el aspecto cinético sólo por efecto de masa, es decir que aumenta la concentración de moléculas en las cercanías de la superficie. [Smith, 1991]

b) Adsorción química: es el proceso en el cual la molécula se fija a la superficie a través de la formación de una unión química. De acuerdo con el trabajo de *Langmuir*, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre los átomos que conforman las moléculas. Algunas de las características de la quimisorción son:

1. **Especificidad:** sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. **Interacción** de los estados electrónicos del adsorbato (gas o líquido) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.

Como consecuencia de la interacción química en la superficie (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cierta cantidad de calor.

Para que una reacción catalizada tenga lugar se requiere que la molécula primero sea quimisorbida en la superficie del sólido catalítico. Si van a reaccionar dos moléculas, al menos una de ellas debe estar quimisorbida. [Smith, 1991]

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 5 pasos consecutivos:

- 1.- Difusión de reactivos a la superficie del catalizador (a y b).
- 2.- Adsorción química de los reactivos (c y d).
- 3.- Reacción en superficie de los reactivos adsorbidos (e y f).
- 4.- Desorción de los productos (g).
- 5.- Difusión de productos hacia la fase fluida (h).

A continuación la Figura N°1, donde se muestran de forma grafica los pasos involucrados en la reacción de superficie;

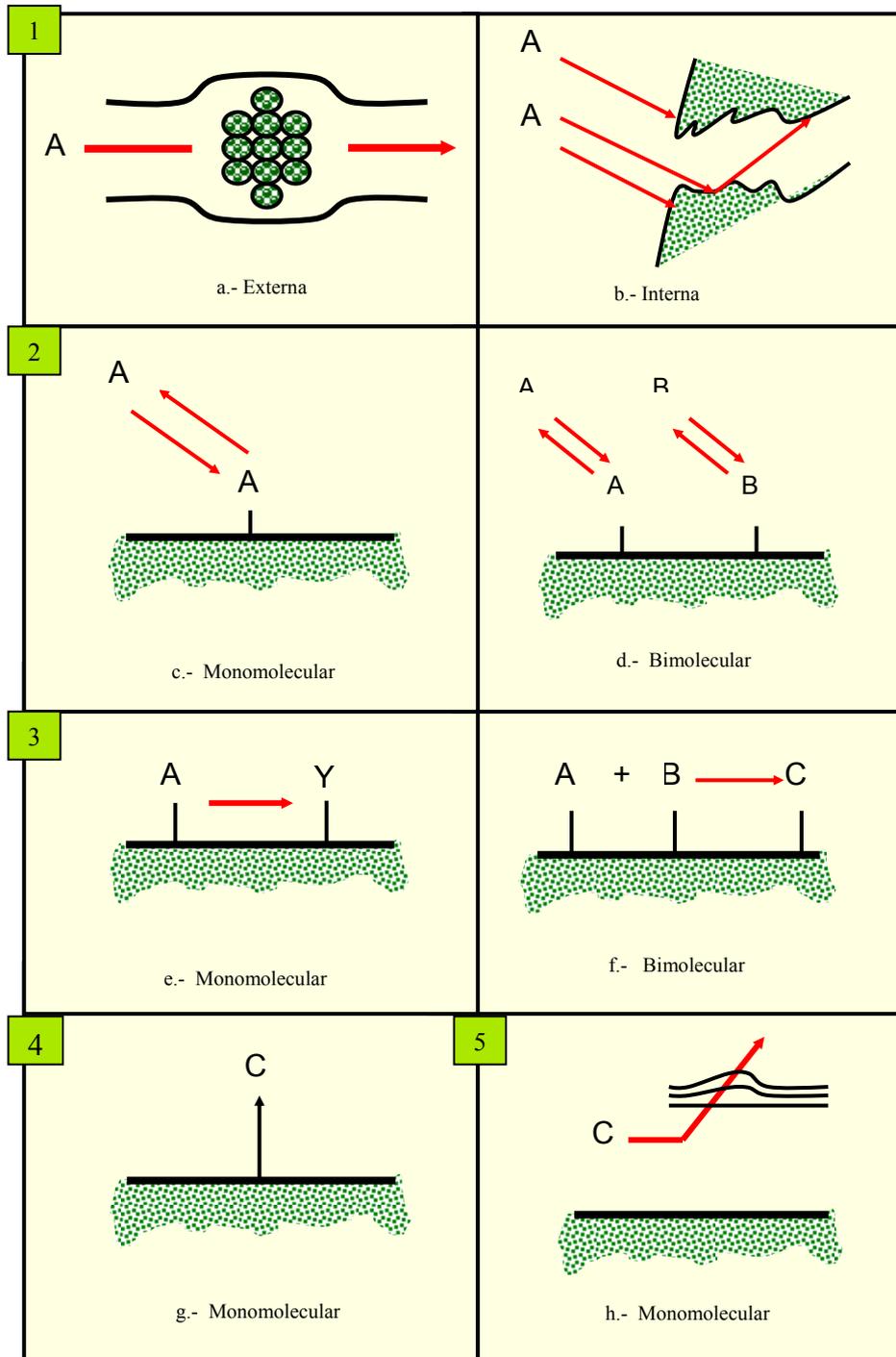


Figura N° 1.- Etapas contempladas en la reacción de superficie [Levenspiel, 1975]

Usualmente los pasos 1 y 5 son rápidos, por lo tanto cualquiera de los pasos 2, 3 ó 4 puede ser el paso limitante en cualquier reacción heterogénea. *Langmuir* asumió

que el paso 3 correspondiente a la reacción en superficie, es el paso lento del proceso. [Levenspiel]

El efecto catalítico sobre una reacción implica reemplazar este paso por pasos alternos más rápidos que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador, esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor.

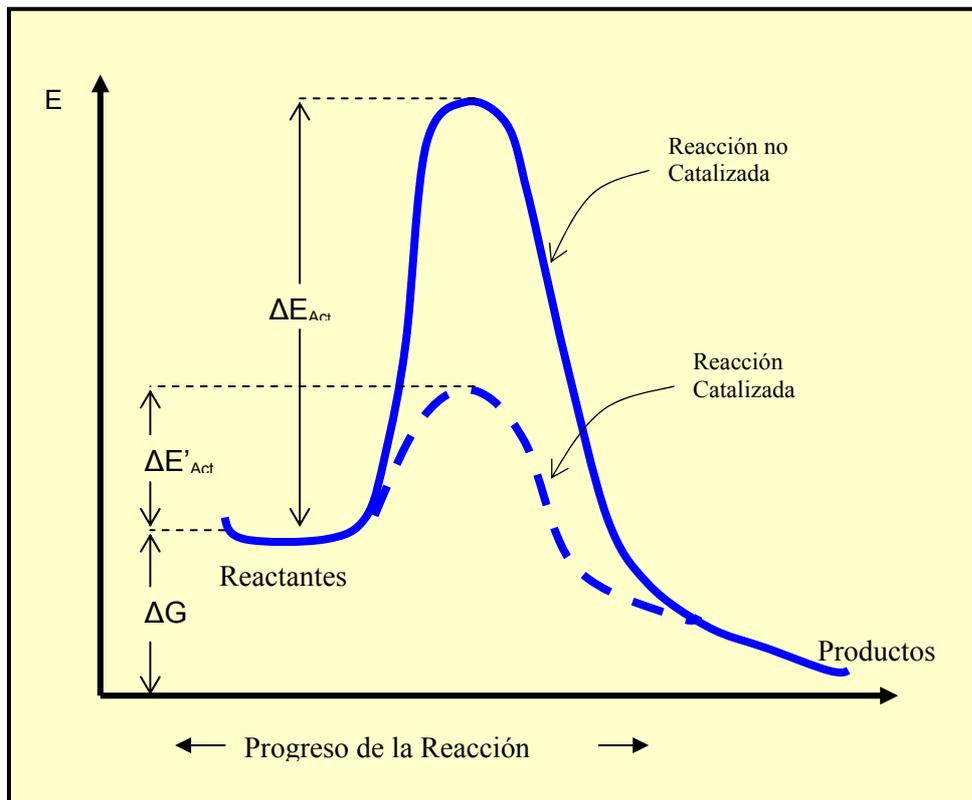


Figura N°2.- Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo. [Levenspiel, 1975]

En la práctica este aumento de velocidad en presencia del catalizador es aprovechado para acelerar adecuadamente las reacciones, pero a temperaturas mucho más bajas que las utilizadas en el caso de la reacción sin catalizador. Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma. [Levenspiel, 1975]

2.2 REACCIONES DE DESHIDROGENACIÓN

Son un tipo de reacción química mediante la cual se pueden producir hidrocarburos insaturados. En este tipo de reacciones la molécula de hidrocarburo se transforma en un hidrocarburo con un mayor grado de insaturación al producirse la ruptura de enlaces C-H y la formación de dobles enlaces C=C. [Mc Ketta, 1977]

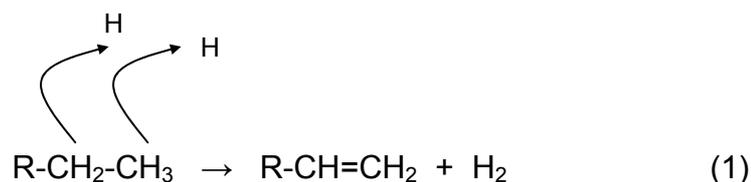
A continuación se describe los tipos de reacciones de deshidrogenación:

2.2.1 Deshidrogenación Directa.- Pueden producirse hidrocarburos insaturados o compuestos mucho más reactivos con generación de hidrógeno como subproducto. Las reacciones de deshidrogenación directa más comunes son:

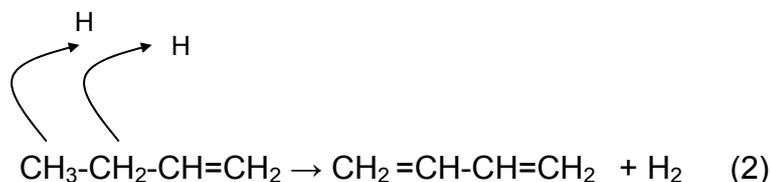
- a. De parafinas a olefinas.
- b. De olefinas a diolefinas.
- c. De cicloparafinas a compuestos aromáticos.
- d. De alcoholes a aldehídos o cetonas.

El objetivo de este estudio es la obtención de diolefinas a partir de parafinas, más específicamente la obtención de butadieno a partir de n-butano. Las reacciones de equilibrio pueden representarse de la siguiente manera:

a. De parafina a olefina:



b. De olefina a diolefina:



El butadieno, también podría obtenerse directamente del n-butano con la sustracción de 2 hidrógenos de la cadena del hidrocarburo.

Para hidrocarburos de cadenas cortas (C₃-C₆) la temperatura de reacción necesaria para llevar a cabo la reacción es elevada, superior a los 600 ° C, ya que a bajas temperaturas son los propios reactantes los que están favorecidos termodinámicamente; este requerimiento calórico es una desventaja de este proceso, ya que a elevadas temperaturas las moléculas del hidrocarburo pueden craquear generando productos indeseados, alterando así la selectividad de la reacción. [Mc Ketta, 1977]

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

Existen en la actualidad algunos procesos industriales para la obtención de olefinas ligeras a partir de las correspondientes parafinas por deshidrogenación directa, aunque su principal aplicación se centra en la síntesis de isobuteno, también se obtiene por esta vía butadieno. [Cavani y Trifiró, 1995]

A continuación se describen los procesos principales en la obtención de butadieno a partir de butenos:

- 1 El proceso **Houdry** llevado a cabo a presión reducida y utilizando como catalizador cromo sobre alúmina (que es el más empleado), y en él, el

catalizador es mezclado con sólidos inertes que absorben calor durante el proceso de regeneración para luego liberarlo en el momento de la reacción, colaborando con el consumo energético requerido para la reacción.

- 2 Otro método es la deshidrogenación catalítica continua en presencia de vapor a alrededor de los 620 °C, y empleando un catalizador a base de óxido de hierro.
- 3 El tercer proceso es por medio de deshidrogenación oxidativa catalítica en presencia de aire, esto elimina la limitación termodinámica puesto que este proceso es irreversible y pueden llegar a obtenerse conversiones hasta 80% y selectividades de 90%.

Muchos de los problemas que se presentan en las reacciones de deshidrogenación pueden ser superados generando el calor necesario para la reacción por medio de la oxidación in-situ del hidrógeno generado como producto de la reacción directa, u operando con el oxidante estequiométrico en presencia de un catalizador capaz de transformar la reacción en una oxidación. De este modo la reacción se vuelve exotérmica y puede desarrollarse a temperaturas más bajas, evitando así el craqueo y la formación de coque.

2.2.2 Deshidrogenación Oxidativa.- Se pueden producir hidrocarburos insaturados o compuestos mucho más reactivos con generación de agua como subproducto, gracias a la presencia de oxígeno o de cualquier otra especie oxidante:



El proceso puede resumirse en el siguiente esquema de reacciones paralelas y consecutivas:

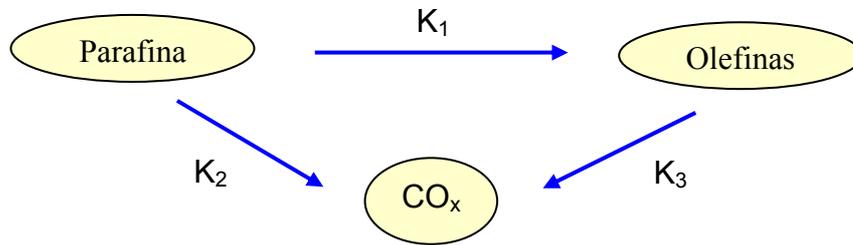


Figura N°3.- Esquema de reacciones paralelas y consecutivas [Armas, 2003]

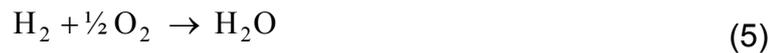
En la DHOX, el agente oxidante (oxígeno atómico) que posee el catalizador se combina con el hidrógeno (H₂) removido de la molécula de hidrocarburo (n-butano) generando vapor de agua con desprendimiento de calor. Este tipo de mezclas son inflamables a determinadas condiciones de operación, y pueden presentarse puntos o zonas de alta inflamabilidad. La posibilidad de que esto ocurra limita entonces la composición de las mezclas reactivas utilizables, aunque estas condiciones permiten obtener una mayor conversión de la parafina a una menor temperatura.

Los procesos de DHOX permiten solucionar grandes limitaciones termodinámicas en los procesos de deshidrogenación catalítica directa, ya que, las reacciones de DHOX no están limitadas a un equilibrio termodinámico, por lo tanto pueden llevarse a cabo en condiciones de temperaturas más bajas, incrementando la vida útil del catalizador. Por otro lado, la desactivación del catalizador no es un problema debido a que la formación de coque y los precursores pueden ser eliminados “in situ” durante la reacción por combustión con el oxígeno (O₂) presente en la mezcla de reacción. Sin embargo, la selectividad hacia las olefinas es limitada debido a que la formación de óxidos de carbono (CO_x) se ve favorecida termodinámicamente, en consecuencia, la selectividad disminuye a medida que aumenta la conversión de la parafina, lo cual ocasiona como consecuencia limitaciones en su implementación industrial. [Dejoz, 1995]

Los agentes oxidantes más indicados para este tipo de reacciones son: a) el oxígeno molecular que genera problemas de selectividad y temperaturas elevadas dentro del reactor, b) los óxidos nitrosos que son más costosos, menos reactivos, pero más selectivos que el oxígeno y c) los halógenos, azufre elemental o cualquiera de sus compuestos, que generan costos de operación altísimos por los procesos de separación y por corrosión de los equipos, entre otros. De todos estos el que resulta más atractivo y más viable a nivel industrial es el oxígeno por el bajo costo y porque genera menor impacto ambiental.

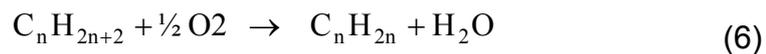
Mamedov y Coberan. (1995), han estudiado el papel de las diferentes especies de oxígeno en estas reacciones, llegando a proponer que el oxígeno puede actuar durante la reacción según algunos de los siguientes mecanismos:

a) Transformando en agua al hidrógeno generado por la reacción de deshidrogenación directa, desplazando así el equilibrio de ésta hacia la formación de los productos deshidrogenados. Entonces el proceso se da en dos etapas, dos reacciones consecutivas, bien sea en diferentes sitios de una misma partícula de catalizador o en partículas distintas:



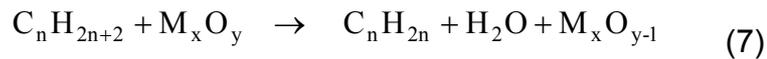
Sin embargo este mecanismo parece poco probable ya que en las condiciones de reacción no se detectó la presencia de hidrógeno libre.

b) El segundo es reaccionando directamente con el hidrocarburo sobre la superficie del catalizador según el siguiente esquema de reacción:

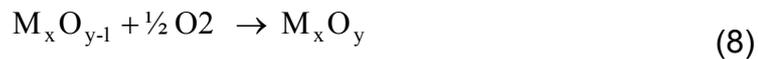


Los productos intermedios deshidrogenados son inestables y por este mecanismo y en presencia de oxígeno seguirían oxidándose hasta transformarse en los productos finales de combustión.

c) El tercer mecanismo, que se conoce como mecanismo de *Mars-Van Krevelen*, contempla la participación del oxígeno estructural móvil del catalizador. En primer lugar el óxido metálico entraría en contacto con el hidrocarburo dando como resultado la deshidrogenación oxidativa del hidrocarburo y un óxido metálico parcialmente reducido, para luego en presencia de oxígeno volver a su estado de oxidación original. Este mecanismo se podría traducir en las siguientes reacciones:



Ocurre una reacción entre el óxido y el hidrocarburo, donde el hidrocarburo se oxida y el óxido se reduce.



Ocurre una reacción de reoxidación del óxido con el oxígeno molecular, donde este vuelve al estado inicial, como se presenta a continuación:

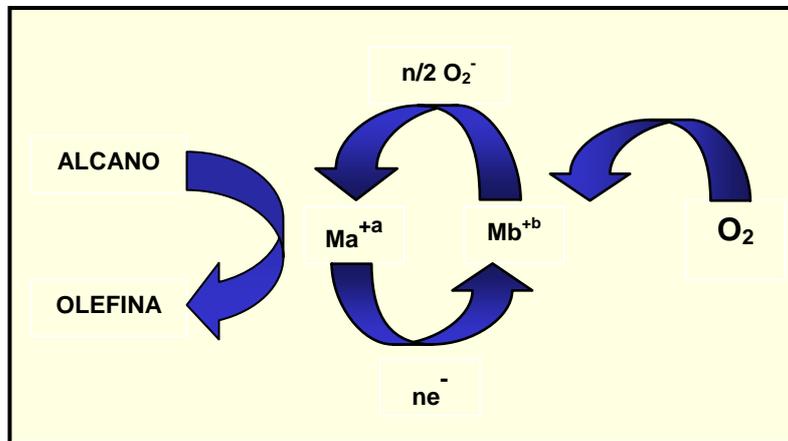


Figura N°4.- Esquema del mecanismo de Mars Van Krevelen. [Armas, 2003]

Esta forma de llevar a cabo la reacción mejora la selectividad de la misma; la desventaja que presenta este proceso es el desarrollo tecnológico de un catalizador estable, que tanto física como químicamente, soporte los continuos ciclos redox que involucra el proceso.

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 [Volpe, Toneto y De Lasa, 2004], ya que al parecer, la presencia de oxígeno molecular en fase gaseosa genera reacciones homogéneas indeseables. Igualmente en medio anaeróbico se evita la formación de mezclas explosivas entre el hidrocarburo y el oxígeno, además, aumenta considerablemente la selectividad hacia las olefinas [López Nieto y col., 1997]. Este último aspecto es de relativa importancia, ya que el objetivo de esta investigación es la obtención de butadieno a partir de la DOHX del n-butano en medio anaeróbico.

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

2.3 CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA DHOX.

2.3.1 Consideraciones previas.-

Al ser el catalizador la fuerza motriz del proceso, es importante mencionar algunas particularidades. Los catalizadores tienen elementos propios que les hacen óptimos o no para una determinada reacción, estos elementos varían según la composición del sólido que, en general, es muy compleja pero pueden agruparse en tres bloques básicos:

La fase activa es el primer elemento básico de cualquier catalizador y marca la actividad catalítica del mismo, pues la sola presencia de ella puede iniciar la reacción, bajo las condiciones establecidas. Dicha fase puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, una de las desventajas de la mayoría de las fases activas es que son muy “débiles” y sensibles a cambios de temperatura (como los

metales nobles: Pt, Pd, Rd); esto genera la necesidad de un segundo elemento que disperse la fase activa, la estabilice y/o le proporcione buenas propiedades mecánicas. [Levenspiel, 1975]

El soporte es la matriz sobre la cual se coloca la fase activa y su función puede estar relacionada tanto en la optimización de sus propiedades catalíticas como en la mejora de las propiedades mecánicas. La mayoría de los soportes son sólidos porosos, lo que indica que su área superficial es generalmente elevada; esto hace que la fase activa pueda dispersarse sobre una superficie mayor, lo que redundaría en mayor área de reacción, esta característica es muy importante cuando la reacción química es lenta [Emmett, 1954]. Sin embargo, en algunos casos se emplean sólidos no porosos (SiO_2 ó $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) para minimizar la interacción con la fase activa. Los soportes también proveen a la fase activa de resistencia mecánica (que es esencial cuando se opera con flujos elevados) y térmica (ideal al operar a altas temperaturas).

En algunos casos se pueden aprovechar las características propias del soporte y emplearlo también como un componente de la fase activa, de modo que el material final mejore las propiedades catalíticas de la fase activa.

El promotor es aquel elemento que incorporado en pequeñas proporciones a la fase activa o al soporte, permite mejorar las características del catalizador. Los promotores que dan mayor estabilidad a la fase activa se llaman texturales y los que aumentan la actividad electrónicos. [Levenspiel, 1975]

Algunas veces la fase activa está acompañada solo por un soporte o por un promotor, por ejemplo, en nuestro caso el catalizador base VMgO consta de una fase activa (V_2O_5) soportada en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o en SiO_2 , pero sin la presencia de un promotor.

Estos elementos que conforman un catalizador proveen al mismo de ciertas características que son las que le hacen apropiado para acelerar el proceso de una reacción principal, las características del catalizador indican para cuáles tipos de reacciones sirve y para cuáles no.

La actividad es una de las características más importantes y se define como la capacidad de acelerar, en mayor o menor medida, una determinada reacción. La actividad se expresa en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador.

La selectividad define la dirección en que se desarrollará la reacción debido a la intervención del catalizador, esta intervención se traducirá en mayor o menor presencia de algunos productos, disminución de otros, incluso la aparición de especies inesperadas, etc., todo esto minimizando la energía de activación. La selectividad se expresa como la cantidad transformada de reactante hacia un producto determinado dividido por el total transformado.

La estabilidad del catalizador es una medida de su tiempo de vida y de la producción, en cantidad de productos, que se puede generar en dicho tiempo. La naturaleza fisicoquímica del catalizador es responsable de la estabilidad del mismo. La temperatura, la naturaleza de los reactantes y productos formados y el flujo de los mismos, son factores que pueden afectar al catalizador y hacer que su estabilidad, pero también su selectividad, cambien con el tiempo. [Levenspiel, 1975]

El fenómeno de la **desactivación** está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son:

1. Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente. En ciertas ocasiones los productos de una reacción pueden ser considerados como venenos.
2. Coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
- 3 Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).
- 4 Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador.

- 5 Otros mecanismos pueden ocasionar la desactivación del catalizador, por el ensuciamiento o bloqueo de los 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. Además, ciertos catalizadores pueden sufrir la pérdida de fase activa debido a procesos de volatilización, erosión y atrición tal como ocurre en los lechos móviles y fluidizados. [Levenspiel, 1975]

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

2.3.2 Catalizadores empleados en la DHOX de alcanos ligeros.-

Los catalizadores más empleados en la DHOX de alcanos ligeros son los compuestos a base de vanadio (Tabla N° 1). Esto se debe a que los compuestos de vanadio son relativamente eficaces en la activación del alcano (abstracción de un hidrógeno) y la formación de las olefinas.

Tabla N°1.- Catalizadores empleados en la DHOX de alcanos ligeros [Concepción y col., 1996]

Alcanos			
	CH₃-CH₃	CH₃-CH₂-CH₃	CH₃-CH₂-CH₂-CH₃
Catalizadores	Li-Na-Mg	V ₂ O ₅ /SiO ₂	V-Mg-O
	V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅ /ZrO ₂	Ni-Mo-O
	V ₂ O ₅ /SiO ₂	K-V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	Mg-Mo-O
	VZSM5	V-Mg/TiO ₂	Ni-Mo-P-O
	MgVAPO-5	VAPO-5	Mg-Ni-Sn-O
	VCoAPO-18	V-silicalita	Mg-Ni-SO ₄
	Mo-V-Nb-O		Ni-P-O
	Mo-V-Te-Nb-O		Ni-Sn-P-K-O

El vanadio aparece como el elemento clave en la formulación de catalizadores pues ha demostrado tener la mayor productividad y el mayor rendimiento a las temperaturas más bajas. [Mamedov y col., 1995; Blasco y col., 1997]

Tres aspectos parecen claves en el desarrollo de catalizadores basados en óxidos metálicos soportados, entre ellos óxido de vanadio: i) La naturaleza de los centros activos; ii) Las propiedades redox de los centros activos; iii) Las propiedades ácido-base de los catalizadores.

Un primer aspecto en el desarrollo de catalizadores está relacionado con la naturaleza de las especies activas y selectivas para las reacciones de DHOX. [Blasco, 1997] Aquellos catalizadores con especies de vanadio en coordinación tetraédrica presentan una selectividad alta para procesos de deshidrogenación oxidativa de parafinas, pero, una baja actividad en reacciones de inserción de oxígeno. Al contrario, aquellos catalizadores con especies de vanadio en coordinación superior y/o mayor grado de agregación (especies dimeritas o poliméricas) presentan una selectividad en procesos de deshidrogenación oxidativa baja, pero una selectividad en procesos de oxidación selectiva con inserción de oxígeno alta.

Otro aspecto importante a considerar son las propiedades redox del catalizador. En este sentido se ha propuesto que la reacción se produce de acuerdo con un mecanismo redox (o mecanismo Mars-van Krevelen) [López Nieto y col., 1997], dado que se ha observado que existe una relación entre actividad catalítica y reducibilidad del catalizador. La reducibilidad del catalizador podría aumentarse incrementando la temperatura de reacción, lo que generalmente implica un aumento en la formación de productos de DHOX. Sin embargo, otra vía de modificación del catalizador puede ser la adición del soporte y/o matriz, o la incorporación de algunos promotores que pueden mejorar la eficacia de los catalizadores.

Un tercer aspecto a tener en cuenta en los catalizadores de DHOX de alcanos es el carácter ácido-base del catalizador, el cual ejerce un control importante sobre la selectividad del proceso. La DHOX de butano se ve favorecida sobre catalizadores básicos. [Corma y col., 1992] Estos resultados se han explicado en función

de la menor o mayor interacción de los productos intermedios de reacción con el catalizador lo que podría favorecer la formación de olefinas o de productos de combustión, respectivamente. [Blasco y col., 1995; Concepción y col., 1996]

En los próximos años se esperan no sólo el desarrollo de nuevos y más eficientes sistemas catalíticos sino también la mejora en el tipo de reactores que puedan minimizar las reacciones consecutivas (combustión de las olefinas formadas), y alejar el problema del manejo de mezclas de hidrocarburos con oxígeno.

2.4 REACTORES EMPLEADOS EN LA DHOX DE ALCANOS LIGEROS

Un reactor es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Cuando se emplean catalizadores redox, el control de las propiedades redox del mismo es el punto clave para 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 ellos se destacan:

3.4.1 Reactor de lecho fijo.- Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, etc. [Levenspiel, 1975]

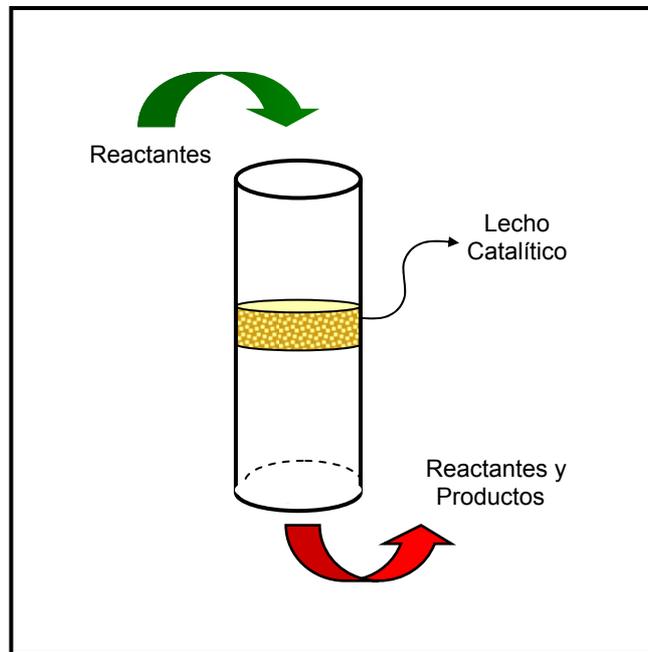
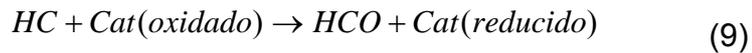


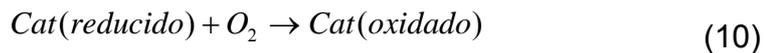
Figura N° 5.- Esquema de un reactor de Lecho Fijo [Levenspiel, 1975]

2.4.2 Reactores de lecho fluidizado.-

Reactor tipo Riser.- Consta de dos reactores independientes; en una primera etapa (Reactor de Reacción) operando bajo condiciones anaeróbicas, se hace interactuar al hidrocarburo con el catalizador en fase gaseosa para generar productos oxidados. Es decir:



En una segunda etapa (Reactor regenerador) el catalizador reducido, es sometido a una reoxidación por el contacto con el oxígeno molecular (Aire u oxígeno).



Luego el catalizador oxidado es transportado nuevamente al primer reactor. Esta tecnología de reactor fluidizado es muy adecuado para las reacciones exotérmicas y a su vez la operación llega a ser segura en si misma debido a que el hidrocarburo y el oxígeno no se alimentan juntos sino de manera separada.

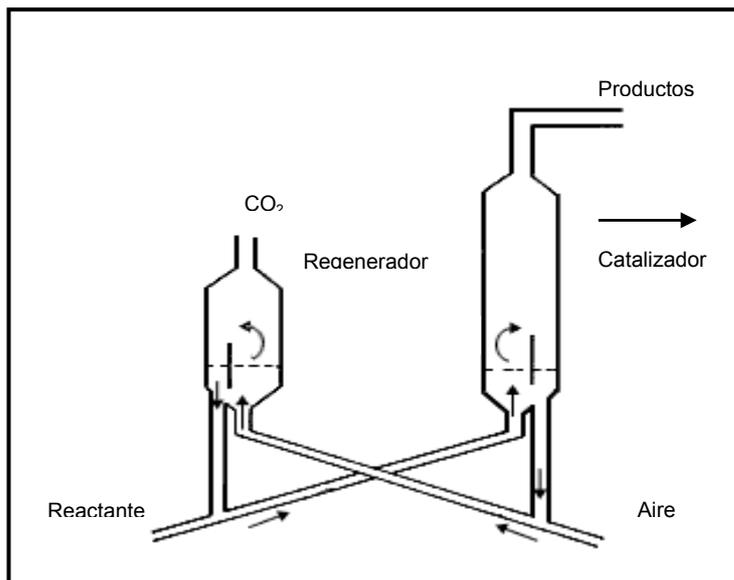


Figura N° 6.- Esquema de un reactor tipo Riser. [Smith, 1991]

Reactor de Dos Zonas.- Este reactor es de tipo redox, donde 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 del hidrocarburo) sin presencia de oxígeno en 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.

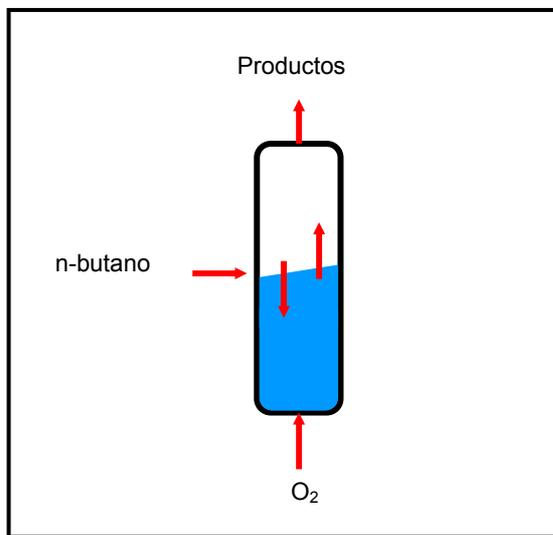


Figura N° 7.- Esquema de un reactor de Dos Zonas. [Smith, 1991]

Este sistema ha resultado ser muy eficiente para la DHOX de n-butano cuando se emplea un catalizador con suficiente capacidad redox, tal como 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. [Soler y col., 1999]

En la Tabla N° 2 se muestran algunos de los resultados obtenidos durante la DHOX de n-butano sobre diferentes sistemas catalíticos propuestos.

Tabla N°2.- Catalizadores propuestos para la DHOX de n-butano

Catalizador	T(°C)	Conversión de butano (%)	Selectividad a butenos (%)	Selectividad a butadieno (%)	Referencia
CoO-MoO ₃	550	30	48	25	Sitnikov y col., 1974
MgO-MoO ₃	630	50	10	44	Stepanov y col., 1981
V-Mg-O	540	56	13	37	Chaar y col., 1987
Bi ₂ O ₃ /MoO ₃	560	10	42	11	Romero y col., 1984
β-Bi ₂ Mo ₂ O ₉ /Al ₂ O ₃	450	32	14	23	Singh y col., 1990
V ₂ O ₅ /SiO ₂	540	23	39	7	Owens y Kung, 1993
Ni-V-Sb/Al ₂ O ₃	630	39	31	42	Rizayev y col., 1994
Sn-V-Sb/Al ₂ O ₃	630	38	31	36	Rizayev y col., 1994
Bi-V-Sb/Al ₂ O ₃	630	36	32	33	Rizayev y col., 1994
V-Mg-O	550	61,9	19,8	23,2	Blasco y col., 1998
V-Mg-O/30% SiO ₂	550	38	27	23	Blanco y Reinoso, 2000
VMgO/Ga	540	42	27	33	Piloneta, L., 1991
VMgO/α-Al ₂ O ₃	540	35	32	31	Piloneta, L., 2001
V-Mg-O/γ-Al ₂ O ₃	540	32	31	30	Piloneta, L., 2001
VMgO/Sepiolita	520	28	31	19	Piloneta, L., 2001
VMgO Mg/V=4/30% SiO ₂	550	24	47	42	Granieri y Cuervo, 2002
VMgO/30% SiO ₂	550	14	54	21	Granieri y Cuervo, 2002
VMgO α-31/30% α-Al ₂ O ₃	530	15	46	36	De Risi y Rosillo, 2003
VMgO/30% α-Al ₂ O ₃	540	17	65	28	Rojas y Padilla, 2003
VMgO	540	33	16	52	Dávila y Ojeda, 2006

El sistema V-Mg-O ha sido el más ampliamente estudiado. Curiosamente, el comportamiento catalítico de este sistema difiere del de otros sistemas como vanadio soportado (V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V-P-O) que catalizan en mayor o menor medida la oxidación de n-butano a anhídrido maléico. Estas diferencias se han atribuido a la diferente naturaleza de la interacción vanadio/soporte, y a la ausencia de especies de oxígeno superficiales activas para la inserción de oxígeno en la cadena hidrocarbonada. Debido a la elevada densidad electrónica en los enlaces tipo π , tanto los butenos como el butadieno pueden considerarse moléculas básicas o nucleofílicas. Por otra parte, el pentóxido de vanadio es ácido, y el óxido de magnesio es básico. Como resultado de la interacción entre ambos, parte de la acidez del V_2O_5 es eliminada, y el catalizador resultante presenta propiedades básicas, por lo que butenos y butadieno se adsorben más débilmente sobre la superficie del catalizador lo que se traduce en una disminución de su reactividad. Sin embargo, sobre sistemas con un mayor grado de acidez (V_2O_5 y V-P-O) cabe esperar una mayor interacción con las olefinas formadas, aumentando el tiempo de residencia de estas moléculas sobre la superficie y, por tanto, la posibilidad de ser posteriormente oxidadas.

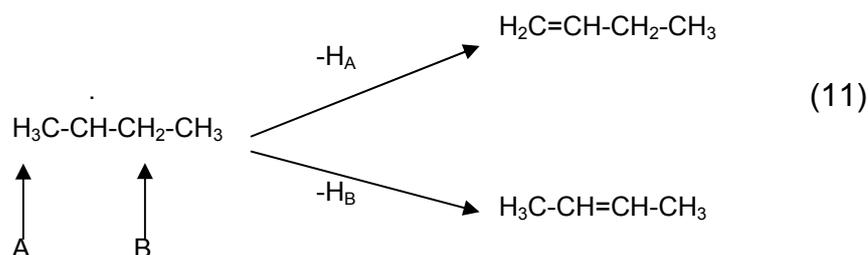
La actividad del V_2O_5 soportado sobre SiO_2 o Al_2O_3 , o no soportado, ha sido correlacionada con la presencia de dobles enlaces $V=O$ que son los principales responsables de la inserción de oxígeno. Sin embargo, en catalizadores de V_2O_5 soportado sobre MgO no se ha detectado la presencia de estas especies, por lo que el carácter diferente del enlace V-O justifica también la ausencia de productos parcialmente oxigenados y la disminución de los rendimientos de óxidos de carbono durante la deshidrogenación oxidativa de n-butano. ^[Owens y Kung]

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

La re-oxidación del catalizador podría ser también un factor importante en las propiedades catalíticas de estos materiales. Sin embargo, ésta es generalmente

muy rápida y por tanto no ejerce un control de la velocidad de reacción. Este es el caso de algunos de los catalizadores más activos y selectivos para la DHOX de alcanos (p. ej. V-Mg-O o VO_x/Al₂O₃) los cuales muestran a las temperaturas de reacción empleadas, velocidades de reoxidación 5-10 veces más altas que las velocidades de reducción. [López Nieto y col., 1997]

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



La abstracción de un hidrógeno en la posición A genera el 1-buteno, mientras que la abstracción de hidrógenos B los 2-butenos (cis- y trans-2-buteno). Una deshidrogenación posterior de los butenos formará el butadieno que también puede formarse por deshidrogenación directa de n-butano. La formación de óxidos de carbono viene por la inserción de un oxígeno perteneciente a la estructura catalítica en la molécula activada. Por otra parte, la disposición del centro activo en el catalizador juega un papel importante en la selectividad del proceso. Se ha demostrado que la presencia de centros ácidos favorecería una mayor interacción del intermedio olefínico con la superficie del catalizador, favoreciendo una mayor selectividad a 2-buteno (a bajas conversiones de n-butano) y CO_x (a altas conversiones de n-butano), [Blasco, 1995] sin embargo la

presencia de centros básicos parece favorecer una desorción rápida de los intermedios olefinicos, con una mayor selectividad a 1-buteno (a bajas conversiones de n-butano) y butadieno (a altas conversiones a n-butano).

Recientemente ^[Rubio y col., 2003] han estudiado la cinética de la DHOX de n-butano sobre un catalizador V-Mg-O en condiciones anaeróbicas. Estos autores concluyen que las especies oxígeno de la red del catalizador se consumen durante la reacción (cambiando el estado de oxidación del catalizador durante los experimentos catalíticos) y proponen un modelo cinético en el que se considera también el estado de oxidación del catalizador. La reducción de las especies de vanadio se ha puesto de manifiesto empleando diferentes técnicas espectroscópicas: EPR ^[Blasco, 1998] o Reflectancia Difusa. ^[Argyle y col., 2004]

Todos estos estudios nos lleva sino en una dirección: la modificación el catalizador. Diseñar un catalizador que favorezca las etapas de deshidrogenación oxidativa de las moléculas y que lleve a la formación de los productos de interés como el butadieno, y que a su vez sea capaz de disminuir las velocidades de las reacciones de oxidación profunda de las parafinas y las olefinas hacia la formación de óxidos de carbono.

2.6 ESTUDIOS REALIZADOS EN LA DHOX DEL N-BUTANO A NIVEL GENERAL

A continuación se presentan algunos estudios realizados en la DHOX del n-butano:

Siew y col. (1990). Emplearon catalizadores de VMgO en la DHOX del n-butano y propano, determinaron que el ortovanadato magnésico es responsable de las propiedades catalíticas. Concluyeron que la fase activa en la DHOX de propano es el pirovanadato de acuerdo a la comparación entre las fases puras de ortovanadato, pirovanadato y metavanadato de magnesio.

Corma y col. (1993). Encontraron que las especies de vanadato formadas luego de la etapa de calcinación dependen del contenido de vanadio que contenga el catalizador. En los catalizadores que presentan bajas cargas de vanadio, se obtienen las mejores selectividades lo cual corresponde con la formación de mayores proporciones de ortovanadato de magnesio $Mg_3(VO_4)_2$; mientras que cuando la carga de vanadio es alta, la selectividad es menor en correspondencia con la formación de mezclas de ortovanadato y de α -pirovanadato de magnesio α - $Mg_2V_2O_7$.

Owens y col. (1993). Estudiaron la DHOX del n-butano empleando catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre sílice, y propusieron un mecanismo similar al de la DHOX del etano. Trabajando con la activación de las moléculas del n-butano mediante las especies de vanadio dispersas $((Si-O)_3=V=O)$ dando lugar a la formación de especies tipo II. La ruptura de los enlaces C-H daría lugar a la formación de especies tipo III, y tras la desorción del alqueno se generarían especies del tipo IV. Las especies de tipo IV se encuentran en un estado reducido, lo cual trae como consecuencia que en estas condiciones los centros activos no están disponibles para producir un mayor grado de oxidación en la molécula hidrocarbonada. Cuando la conversión es superior al 10% la selectividad disminuye considerablemente con el grado de conversión, debido a reacciones secundarias de degradación que transcurren a mayor velocidad que la reacción de deshidrogenación.

Blasco y col. (1995). Estudiaron la DHOX del n-butano empleando catalizadores de vanadio soportado sobre magnesio, hidrotalcita, sepiolita y alúmina. Encontraron que tanto la selectividad hacia las olefinas (C4) como la distribución final de los productos de la reacción están relacionadas con las propiedades ácido-base del catalizador. También establecieron que la selectividad hacia el 1-buteno y el 1,3-butadieno disminuye en el siguiente orden VMgO > VMgO/Hidrotalcita > VMgO/sepiolita > VMgO/Alúmina, mientras que la selectividad hacia el 2-buteno presenta la tendencia opuesta.

Dejz (1995). Propuso el proceso de DHOX que se lleva a cabo mediante un sistema de reacciones compuestas desarrolladas utilizando un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, y con un rango de temperaturas entre 450°C y 580°C. El autor indica que la selectividad del catalizador se incrementa con el aumento de la relación k_1/k_2 , y con la disminución de k_3 . Estos valores varían de acuerdo al catalizador empleado, y se pueden mejorar modificando la composición del catalizador y el método de preparación del mismo; así como también las condiciones de operación influyen sobre la selectividad. La velocidad de la reacción de oxidación de la olefina dependerá del grado de concentración de la misma y del oxígeno presente en la reacción. Ver figura N°3.

López Nieto y col. (1995). Trabajaron con catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre hidrotalcita y mostraron que la selectividad y actividad aumenta con el contenido de vanadio (independientemente del método de preparación utilizado), habiendo un máximo de 30% de pentóxido de vanadio, debido a la presencia de ortovanadato de Mg, con especie V+5 aisladas en coordinación tetraédrica.

Mamedov y col. (1995). Estudiaron la DHOX de alcanos ligeros sobre catalizadores en óxido de vanadio, concluyendo que si las especies de vanadio tetrédrico son más favorables para la DHOX, su actividad intrínseca podría ser modificada cambiando la naturaleza y el número de iones vecinos al centro activo. Aún cuando el mecanismo general para la reacción es el ciclo redox entre las especies V^{5+} y V^{4+} , resalta la relación inversa que se encontró entre la actividad y

la selectividad con respecto a la reducibilidad.

Albonetti y col (1996). Mencionan que el desempeño superior de los catalizadores basados en óxido de vanadio es debido a la actividad específica en la activación del enlace C-H en las parafinas, y en algunos casos a la especificidad en la inserción de oxígeno sobre la molécula activada. En los catalizadores de molibdeno que son activos en la DHOX de alcanos, el vanadio mejora el desempeño catalítico.

Blasco y col. (1997). Establecieron que el carácter básico de un hidrocarburo aumenta con el número de átomos de carbono, y para un número dado de carbono, con el número de dobles enlaces. En el caso de n-butano, a diferencia del etano y propano, la presencia de centros básicos (o la ausencia de centros ácidos) favorecería la desorción de los productos intermedios con lo que se incrementaría la selectividad.

Los óxidos no estequiométricos como el V_2O_5 pueden ser reducidos a V_2O_4 sin cambiar de estructura ya que presentan una gran carga de oxígeno que puede hacerse móvil, y es ese oxígeno estructural el responsable de la oxidación selectiva de alcanos. En presencia de oxígeno gaseoso y de las altas temperaturas usadas en la deshidrogenación de parafinas, puede oxidarse regenerándose nuevamente a V_2O_5 . En esta experiencia se obtuvo que la selectividad a productos de deshidrogenación durante la oxidación de alcanos de cadena corta C_2-C_4 sobre un catalizador V_2O_5 , era mayor a altas conversiones para la DHOX de propano en comparación con la selectividad hacia el etano y el n-butano.

López y col. (1997). Determinaron que el carácter básico de un hidrocarburo aumenta con el número de átomos de carbono; y para un hidrocarburo determinado, con el número de dobles enlaces. Para el n-butano en específico, la presencia de centros básicos (o ausencia de centros ácidos) favorece la desorción de los productos con lo que se incrementaría la selectividad a diferencia de lo que sucede con el etano o con el propano. Se observó que los catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre alúmina son activos y selectivos para la DHOX de

etano y muestran una baja selectividad en la DHOX de n-butano. Sin embargo con la adición de potasio reduce la presencia de centros ácidos Lewis del soporte y modifica las propiedades catalíticas.

Lemonidou (1998), ha estudiado la deshidrogenación oxidativa de n-butano y de butenos sobre un catalizador VMgO, encontrando que la reactividad de los hidrocarburos en presencia del catalizador disminuye siguiendo el orden: 2-buteno > 1-buteno > butano >> butadieno. Los butenos se convierten fácilmente a butadieno con selectividades aproximadas al 64%, mientras que el resto sufre procesos de isomerización o combustión.

López Nieto (1998), Profundizó en el estudio de la DHOX del n-butano hacia sus productos no saturados, utilizando catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre óxido de Magnesio. Concluyó que el método de preparación incide sobre la actividad, selectividad y el tipo de especies formadas en la superficie. La selectividad hacia el 1-buteno y 2-buteno, decrece con la conversión de butano, mientras que la selectividad hacia butadieno inicialmente se incrementa con la conversión de n-butano, mostrándose una conversión máxima del n-butano del 40%.

Por otra parte, tanto el CO como el CO₂ son formados a bajas conversiones de n-butano, pero sus selectividades aumentan a medida que aumenta la conversión. A medida que aumenta la temperatura, las selectividades a olefinas C₄ se incrementan, mientras que la selectividad hacia CO₂ disminuye.

Melo y col (1998), Estudiaron la DHOX del n-butano, 1-buteno y T-2-buteno utilizando catalizadores de vanadio soportado sobre distintos óxidos. Encontraron que la selectividad del proceso depende del carácter ácido-base del catalizador, el cual promueve una mayor o menor actividad de desorción de los intermedios olefínicos adsorbidos, conduciendo de esta forma a una mayor o menor selectividad del proceso de DHOX.

Pantazidis y col (1998). Estudiaron la DHOX de propano, empleando un reactor que opera bajo la técnica de pulsos en ausencia de oxígeno en fase gaseosa, llevando a cabo la reacción a T=500°C. Detectaron que los productos principales de la reacción fueron propeno y óxidos de carbono (CO_x). Se empleó el catalizador VMgO calcinado a T=800°C. Los autores indican que la selectividad hacia el propeno decrece con el aumento de la conversión de propano.

Se realizaron diferentes ensayos variando la cantidad total de pulsos de propano alimentados al reactor, para verificar la variación de la conversión y selectividad del buteno y los óxidos de carbono con respecto a la cantidad de pulsos de reactante alimentado, obteniéndose así los siguientes resultados:

Tabla N°3.- Resultado de los ensayos realizados por Pantazidis y col., 1998. ^[Pantazidis y col., 1998]

Pulsos de C ₃ H ₈	XC ₃ H ₈ (%)	SC ₃ H ₆ (%)	SCO _x (%)
1	26	54	46
900	13	92	8
1800	11	97	3
2700	10	100 ^a	0
3600	14	100 ^a	0
4500	11	100 ^a	0

López Nieto y col. (1999). Estudiaron la DHOX de alcanos sobre catalizadores V-Mg-O y VO_x/Al₂O₃, concluyendo que el comportamiento del catalizador es el resultado de una interacción compleja que involucra diversos factores. Observaron que la reducibilidad de los átomos de vanadio pueden influir en la selectividad de los productos de la DHOX y sugieren que esto puede ser explicado por su efecto en la velocidad del proceso redox que involucra especies de vanadio en el área superficial del catalizador. En la DHOX del n-butano, una temperatura de

reacción alta acelera el intercambio redox en el catalizador generando una mayor selectividad, especialmente en los catalizadores VMgO cuya reducibilidad es más baja que la del VO_x/Al₂O₃.

Shanghai y col. (2003). Estudiaron el efecto del CO₂ sobre el desempeño de la DHOX del n-butano sobre catalizadores VMgO empleando un reactor de lecho fijo convencional. La caracterización del catalizador fue llevada a cabo por tecnologías XRD, TPD, TPR, y BET. Cuando la presión parcial del CO₂ en la alimentación aumenta, y la conversión de n-butano disminuye, entonces la selectividad y el corte de los productos de deshidrogenación de C₄ aumenta. La selectividad hacia estos productos por encima del 70,2% se obtuvo debido a la adición de una cantidad apropiada de CO₂ en la alimentación a 600°C. El alto desempeño catalítico es debido a una competencia de la adsorción molecular entre el O₂ y el CO₂ sobre los sitios activos, los cuales son responsables de una oxidación profunda.

Murgia y col. (2004). Investigaron las propiedades estructurales de las especies dispersas de vanadio sobre γ -Al₂O₃ con la intención de detectar cambios relacionados con la cantidad de vanadio en la DHOX de propano y n-butano. Pruebas de XPS, FTIR y FTIR de piridina absorbida fueron utilizadas para estudiar la naturaleza de las especies de vanadio soportadas, detectandose especies tetraédricas de V⁵⁺ y probablemente V⁴⁺. Para una carga de vanadio superior al 4,3% en peso fueron observadas también especies octaédricas. En la reacción de DHOX de n-butano, la selectividad hacia los productos de la DHOX disminuye en medida que el contenido de vanadio aumenta.

Solsona B. y col. (2004). Prepararon, caracterizaron y probaron catalizadores de óxidos de vanadio y magnesio máxicos y soportados sobre sílice, para la oxidación de propano, n-butano y propileno. Concluyeron que estos catalizadores son activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa de propano y n-butano hacia las correspondientes olefinas. Por lo tanto los catalizadores soportados sobre sílice pueden ser considerados como una alternativa en las reacciones de oxideshidrogenación, especialmente en aquellos que poseen alta relación atómica

Magnesio/Vanadio. Sin embargo, la cantidad de sílice influye en el tipo de vanadatos magnésicos formados, ya que el sílice puede reaccionar parcialmente con el óxido de magnesio para formar silicatos de magnesio y la pérdida parcial de MgO favorece la formación de vanadatos de magnesio, con relaciones atómicas Mg/V más bajas que las formadas en los catalizadores másicos.

Vidal y col. (2004). Estudiaron el efecto del tamaño del cristal en la DHOX de n-butano sobre catalizadores de VMgO. La producción de catalizadores compuestos por óxidos de metales con tamaño de cristales nanométricos ofrece un recurso atractivo para el control del comportamiento catalítico en las reacciones de oxidación selectiva. El comportamiento catalítico del vanadio soportado sobre nanocristales de MgO fue comparado con el vanadio soportado sobre el MgO preparado de forma convencional. Se encontró que los nanocristales dan una mayor selectividad hacia butenos para cargas de 5,15% y 35% en peso arrojando una menor producción de CO, etileno y propileno; ambos catalizadores fueron caracterizados utilizando adsorción de nitrógeno, espectroscopia Raman, XRD, TEM y XANES, para determinar la estructura de vanadio sobre la superficie del óxido de magnesio.

Determinaron que la naturaleza química del soporte, específicamente sus propiedades ácido-base, es la responsable de las diferencias observadas en el comportamiento catalítico, aunque también pudiese ser debido a las diferencias dominantes del $Mg_3(VO_4)_2$.

Volpe y col. (2004). Estudiaron la deshidrogenación oxidativa del n-butano a 520°C empleando un microreactor de lecho fijo, usando óxidos de vanadio soportados sobre USY, NaY, γ -Al₂O₃ y α -Al₂O₃. Las propiedades ácidas de los catalizadores preparados fueron evaluadas en el siguiente orden de acidez: VOX/ γ -Al₂O₃ > VOXM/ α -Al₂O₃ > VOX/USY. Demostraron que el VOX/USY provee mayor selectividad y actividad catalítica, con el VOX/ γ -Al₂O₃ se obtiene una baja actividad y selectividad y otras pruebas catalíticas demostraron inactividad. El desempeño superior del catalizador VOX/USY fue asignado a su carácter ácido.

2.7 ESTUDIOS REALIZADOS EN LA DHOX DEL N-BUTANO EN LA U.C.V.

A continuación se muestran brevemente algunos de los trabajos realizados en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, relacionados con la DHOX de n-Butano:

Blanco y Reinoso (2000). Estudiaron el comportamiento de un catalizador de VMgO soportado sobre sílica para la DHOX del n-butano. Para la serie con relación $Mg/V=4$ y contenidos crecientes de sílica se observa que su adición provoca una disminución en la actividad, y que la selectividad total a hidrocarburos no saturado desciende sensiblemente cuando el contenido supera el 30%.

Briceño (2001). Estudió el efecto de la temperatura en la variación de la conversión y la selectividad a productos deshidrogenados. Observó que a mayor temperatura aumenta la conversión del hidrocarburo, disminuyendo así la selectividad hacia los productos de interés (butenos y butadieno), debiéndose esto a que el catalizador presenta centros ácidos y se observa la formación selectiva de 2-butenos a bajas conversiones del hidrocarburo y óxidos de carbono a altas conversiones. Determinó que a medida que aumenta la concentración de butano en la alimentación, aumenta también la velocidad de reacción, aunque para concentraciones altas (6% y 8%) se evidenció una disminución del mismo, debido al agotamiento del oxígeno molecular. Verificó que la reacción de DHOX de n-butano se lleva a cabo mediante un mecanismo Redox; y señaló que el mecanismo de Mars Van Krevelen es el que predice la cinética de la reacción de DHOX.

Piloneta (2001). Estudió el efecto de la adición de galio y antimonio como promotores y el efecto de los soportes α -alúmina y sepiolita, en las propiedades catalíticas de los catalizadores VMgO en la DHOX del n-butano. En los catalizadores promovidos se encontró que la adición de galio y antimonio no mejora la selectividad hacia los productos de deshidrogenación. Del mismo modo resultó que el catalizador más activo y selectivo hacia olefinas (especialmente

hacia el butadieno) fue el catalizador VMgO soportado con α -alúmina y el contenido del soporte no afectó la distribución final de los productos. La adición de sepiolita no afectó la actividad del catalizador VMgO pero favorece las reacciones de oxidación frente a las de hidrogenación.

Granieri y Cuervo (2002). Estudiaron la DHOX del n-butano para hallar las mejores formulaciones de catalizadores a base de MgVO entre los disponibles, mejorando la precisión operativa de trabajos previos. Establecieron que la selectividad hacia el 1,3 butadieno y compuestos oxigenados aumenta con la temperatura para todos los catalizadores estudiados, mientras que la selectividad total y la selectividad hacia las monolefinas disminuyen. Los catalizadores VMgO soportados sobre α -alúmina resultaron ser los más activos y selectivos en la DHOX del n-butano, destacándose el α -30 con un aumento en la actividad con respecto al catalizador másico y altas selectividades hacia los deshidrogenados, en especial hacia los butenos. Los catalizadores soportados sobre silica mostraron una disminución en la actividad con respecto al catalizador másico y tienen mayor selectividad hacia los compuestos oxigenados, aunque a bajas conversiones (menores al 5%) son muy selectivos hacia los butenos.

De Risi y Rosillo (2003). Estudiaron la influencia que tiene la adición de soportes resistentes a la atrición y de promotores sobre la actividad y selectividad de catalizadores a base de VMgO en la DHOX de n-pentano y n-butano. Encontraron que para el catalizador α -31 en la DHOX del n-butano fue el más activo y presentó mayores valores de conversión, fue más selectivo hacia el butadieno; mientras que el α -30 para los butenos, presentó mayores selectividades totales hacia productos deshidrogenados en comparación con el α -30. Determinaron que el desempeño catalítico de catalizadores promovidos fue inferior al de los soportados.

Rojas y Padilla (2003). Realizaron un estudio del comportamiento del catalizador α -30 (mezcla de VMgO con una relación atómica Mg/V=4 y 30% de α -alúmina)

en la DHOX de n-butano, ante las variaciones de temperatura, tiempos de contacto, para varias composiciones de reactantes y con la adición de agua. Encontraron que la evolución de las selectividades se interpreta en términos de las afinidades a la adsorción de los diferentes productos, asociadas a las basicidades relativas de los productos con respecto a la del catalizador. A pesar de que la composición de agua fue muy pequeña, la conversión presentó una leve tendencia a disminuir debido a la adsorción de moléculas de agua sobre los sitios activos de la superficie del catalizador, por lo que la selectividad hacia butenos se favoreció, al contrario de la selectividad hacia el 1,3-butadieno.

Malaver y Rosato (2004). Estudiaron la DHOX del n-butano con catalizadores de VMgO con diversas concentraciones de promotores como el vanadio y el molibdeno, ante las variaciones de temperatura y tiempo de contacto para una misma relación en composiciones de reactantes. También estudiaron el efecto de las concentraciones de óxido de galio y óxido de molibdeno añadidos como promotores (0,1;0,3;0,6;1) sobre la actividad y selectividad. Demostraron que un incremento de la temperatura de reacción incrementa la conversión, el mismo comportamiento fue observado al aumentar el tiempo de contacto de los reactivos. Sin embargo, al aumentar la conversión de hidrocarburo alimentado la selectividad hacia las olefinas se vio disminuida, mientras que la selectividad hacia diolefinas se incrementó, independientemente del tiempo de contacto. Además, en la serie de catalizadores estudiados se encontró que el catalizador más activo y selectivo fue el catalizador másico base.

Farias y Pedroza (2005). Estudiaron el efecto de la DHOX de corrientes ricas en n-butano sobre catalizadores de VMgO, los cuales fueron promovidos con Molibdeno y Galio a diferentes concentraciones, así como un nuevo método para la preparación de los catalizadores, el cual radica en la variación del método de agitación empleado durante la preparación. Estudiaron el efecto de la concentración molar de óxido de molibdeno añadido como promotor (0,1; 0,3; 0,6; 1) y la concentración molar de galio añadido como promotor (0,1; 0,3; 0,6;

1), sobre la actividad y selectividad del catalizador; variando la temperatura y el tiempo de contacto de los reactantes empleando una concentración molar de $C_4H_{10}/O_2/N_2 = 8/12/80$.

Emplearon un reactor de cuarzo de lecho fijo operado a presión atmosférica. Observaron que el método de preparación de los catalizadores genera una mayor actividad en el catalizador, en comparación con los catalizadores estudiados por Rosato y Malaver (2004). Determinaron que el aumento de la temperatura y del tiempo de contacto incrementa la velocidad de reacción y que al aumentar la conversión del hidrocarburo alimentado disminuye la selectividad hacia las olefinas, mientras que la selectividad hacia las diolefinas se incrementa. Entre los catalizadores estudiados encontraron que el catalizador másico fue el más activo y selectivo.

Dávila y Ojeda (2006). Estudiaron la DHOX de n-butano sobre catalizadores de VMgO másicos y soportados sobre sílice y $\alpha-Al_2O_3$, empleando un nuevo método de preparación para los catalizadores con la finalidad de establecer una comparación con los catalizadores empleados en el Instituto Tecnológico de Química ubicado en la ciudad de Valencia – España; y para analizar el efecto que ejercen las variables operativas sobre el comportamiento y la estabilidad de los catalizadores. Emplearon un reactor de lecho fijo fabricado en cuarzo, variando la temperatura de reacción y el tiempo de contacto. Emplearon catalizadores másicos calcinados a $600^\circ C$ y $700^\circ C$, con la finalidad de comparar a cual de las dos provee los resultados más óptimos. Demostraron que los catalizadores másicos calcinados a $700^\circ C$ mostraron una mejor estabilidad pero una menor actividad que los calcinados a $600^\circ C$. Verificaron que el método de agitación empleado en la preparación de los catalizadores mejora la selectividad de los catalizadores, favoreciendo así la velocidad de reacción para la formación de butadieno y presentaron el mismo comportamiento en comparación a los catalizadores preparados en el ITQ. Los mejores resultados se obtuvieron para el catalizador másico, al presentar una mayor actividad y selectividad total hacia las olefinas. Los catalizadores soportados sobre α -alúmina presentaron mejor actividad y selectividad total que los catalizadores soportados en sílice.

CAPITULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El trabajo experimental de la presente investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Universidad Central de Venezuela. A continuación se realiza una descripción detallada acerca del equipo, los materiales empleados para llevar a cabo la experiencia y se describe la metodología para obtener los resultados experimentales.

3.1 Caracterización de los Catalizadores Empleados

La caracterización físico-química de los catalizadores tiene como objetivo aportar información sobre las características estructurales y texturales de los materiales, y también de las características de los centros activos. A continuación se describe brevemente los métodos de caracterización a emplear:

Absorción Atómica.- certifica la composición global del catalizador. La absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. Estos análisis se realizaron en la Facultad de Ciencias de la UCV.

Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS).- proporciona información acerca de los componentes presentes en un sólido, también de su estado de oxidación y/o el tipo de coordinación. Estos análisis se realizaron en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), ubicado en el estado Miranda.

Difracción de rayos X (DRX).- la aplicación fundamental de este método es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Estos ensayos de caracterización se realizaron en el IVIC.

Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂).- este método permite evaluar el grado de reducibilidad de los iones redox en los materiales, en específico de las especies reducibles en la superficie del catalizador. El método tiene su fundamento en la medida del cambio de peso, asociado con la reducción de especies oxidadas presentes en la muestra cuando ésta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. En los resultados se obtienen un registro de pérdida de peso vs. Temperatura. Esta prueba se llevó a cabo en el laboratorio de Polímeros de la escuela de Ingeniería Química de la UCV.

3.2 Preparación de los Catalizadores.-

Se prepararon tres tipos de catalizadores a base de óxidos de vanadio y magnesio con y sin soportes manteniendo una relación atómica Mg/V=4, el primero fue denominado “base” de comparación y que tan solo contiene los óxidos arriba mencionados. Los dos restantes son soportados sobre óxidos resistentes a la abrasión que constituyen el 30% en peso del catalizador. Dichos óxidos son SiO₂ y α -Al₂O₃. La razón por la que la preparación se limitó a estos tres catalizadores es que en ensayos previos resultaron ser los tres con más probabilidades de llegar a ser el corazón de la tecnología de deshidrogenación oxidativa.

Método de Preparación

Para la preparación se siguió el método desarrollado por el Instituto Tecnológico de Química (ITQ, ubicado en España) con una ligera modificación en el proceso de agitación que se expone a continuación:

Del Catalizador Base (VMgO).-

a).- Preparación de una disolución acuosa de Oxalato de Vanadilo. Se preparó inicialmente una disolución acuosa de ácido oxálico (AO) en agua desionizada, a 70°C y en agitación continua, manteniendo estas condiciones se le añadió poco a poco el Metavanadato Amónico (MVA) en polvo cumpliendo la relación molar de AO/MVA = 3,2. Se agitó hasta disolver todo el Metavanadato Amónico y luego

se dejó reposar a temperatura ambiente. Se obtuvo un color azul-verdoso en la disolución, lo cual indicó la formación del Oxalato de Vanadilo.

b).- Se preparó una disolución acuosa de Acetato de Magnesio (AM) en agua desionizada. Esta disolución se añadió en agitación y a temperatura ambiente a la disolución de Oxalato de Vanadilo, cumpliendo la relación atómica $Mg/V=4$. Se dejó en agitación durante 1 hora.

c).- La mezcla resultante se lleva a $100^{\circ}C$ utilizando una manta de calentamiento bajo agitación continua para evaporar todo el líquido. El sólido obtenido se secó en la estufa a $100^{\circ}C$ durante toda la noche.

Del catalizador Base Soportado ($VMgO/30\%SiO_2$; $MgO/30\% \alpha-Al_2O_3$).

Para este tipo de catalizadores se empleó el método de las soluciones tituladas, debido a que no se obtuvo gran precisión con el método anterior. Se siguió el procedimiento descrito anteriormente con la variante de que las soluciones de Acetato de Magnesio y Oxalato de Vanadilo fueron tituladas antes de ser mezcladas entre sí.

d).- Después de realizar la respectiva titulación se procedió a mezclar ambas soluciones, cumpliendo la relación atómica $Mg/V=4$. Luego se añadió la Sílice (o la α -Alúmina según sea el caso) en la cantidad adecuada para lograr un porcentaje en peso de 30% y se dejó en agitación durante 1 hora. A la mezcla resultante se le eliminó el líquido según el paso descrito en c.

Una vez preparado el catalizador, se procedió a tritularlo y cuartearlo con la finalidad de homogeneizar la composición del mismo, es decir que las especies metálicas se encontraran dispersas de manera uniforme en toda el área del catalizador.

Calcinación de los catalizadores.-

Con la primera carga de catalizador base se utilizó el método Estándar de calcinación a $600^{\circ}C$: se calcinó en aire durante 16h a $600^{\circ}C$, empleando una

rampa de calentamiento de 5°C/minuto. Una vez terminado el tratamiento se tomaron 2 muestras: una se sometió a análisis químico por Absorción Atómica a fin de certificar la composición global, la otra muestra se utilizó para realizar ensayos de Difracción de Rayos X, el cual, si reveló la formación de fases cristalinas comparables al del catalizador preparado en el ITQ. Seguidamente fueron sometidos a los ensayos de actividad y selectividad. La segunda carga de catalizador base fue en cambio calcinada a 700°C y también fue sometida a los análisis arriba mencionados.

Los catalizadores soportados, VMgO(Mg/V=4, SiO₂ 30% peso) y VMgO(Mg/V=4, α-Al₂O₃ 30% peso) fueron calcinados a 600°C. Todos fueron sometidos a los ensayos de caracterización citados en el párrafo anterior. Antes de usarlos para ensayos catalíticos se analizó el espectro DRX (Ver apéndice G), los cuales reflejaron que las fases cristalinas presentes eran las necesarias para que la reacción de DHOX se lleve a cabo.

3.3 Materiales Empleados.-

Los materiales empleados pueden agruparse en dos categorías:

- a. Gases.
- b. Catalizadores.

3.3.1 Gases.-

Todos los gases fueron suministrados por la empresa **PRAXAIR VENEZUELA, S.A.** en cilindros de alta presión.

Tabla N° 4.- Especificación de los gases empleados en la DHOX del n-butano.

Hidrógeno (H ₂); para Cromatografía FID, (5% de pureza)
Nitrógeno (N ₂); para gas de arrastre y Cromatografía, (4.5% de pureza)
n-Butano (C ₄ H ₁₀); reactante de la DHOX.
Aire Sintético 80% N ₂ , 20% O ₂ ; para la Oxidación del catalizador y Cromatografía, (4.7 % de pureza)

3.3.2 Catalizadores.-

En la tabla siguiente se especifican los catalizadores a emplear en la metodología experimental:

Tabla N° 5.- Catalizadores empleados en la DHOX del n-butano.

Catalizadores Base			
Identificación	T calcinación (°C)	Relación Atómica Mg/V	Precursor
VMgO	600	4/1	Oxalato de Vanadilo
VMgO	700	4/1	Oxalato de Vanadilo
Catalizadores Soportados			
Identificación	Relación Atómica Mg/V		Soporte
VMgO/30% SiO ₂	4/1		30% SiO ₂
VMgO/30%α-Al ₂ O ₃	4/1		30%α-Al ₂ O ₃

3.4 Equipo Experimental.-

El sistema empleado para llevar a cabo las pruebas de laboratorio estuvo integrado principalmente por los siguientes elementos: sistema catalítico, una válvula de 6 vías, y un cromatógrafo de gas.

3.4.1 Sistema Catalítico.-

El sistema catalítico esta conformado principalmente por un tubo de cuarzo catalítico, un horno y un casco.

Tubo de cuarzo catalítico.-

El micro-reactor tubular de lecho fijo es un tubo capilar de cuarzo, que tiene 6mm de diámetro, 1mm de espesor y 31cm de largo, la función principal del mismo es servir como espacio físico para que se lleve a cabo la reacción DHOX del n-butano y albergar el lecho catalítico.

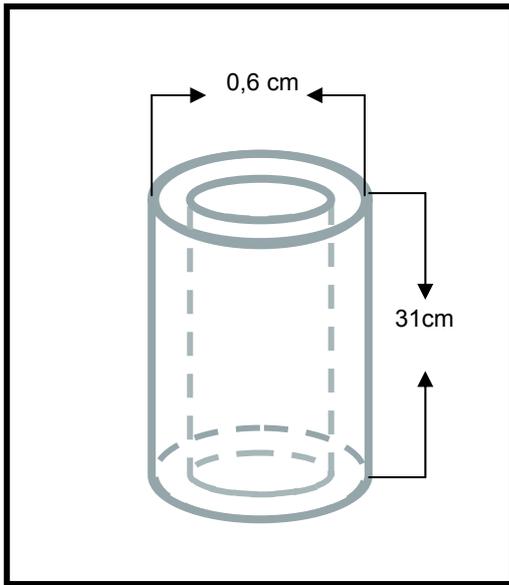


Figura N° 8.- Esquema del reactor tubular sin lecho catalítico

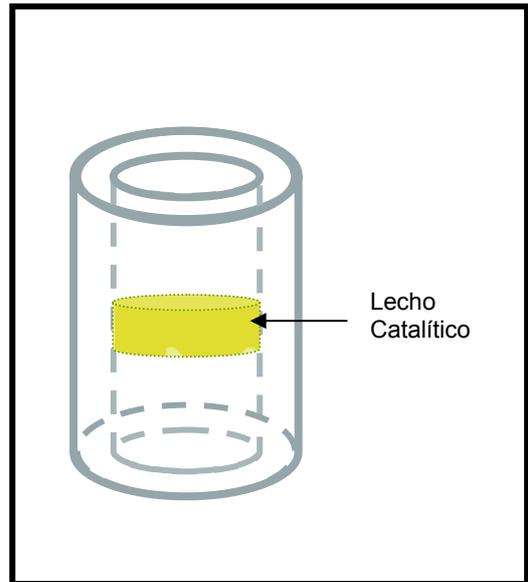


Figura N° 9.- Esquema del reactor tubular con lecho catalítico

Horno.-

Es un cilindro macizo de acero inoxidable tipo 316 que posee 4 cm de diámetro, 8 cm de altura y actúa como una cámara de calentamiento. Posee una perforación de mayor diámetro en el centro para colocar 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 por una fuente de poder.

Este horno suministra el calor necesario para llevar a cabo la reacción de DHOX y el procedimiento de oxidación del catalizador a la temperatura requerida. La temperatura de reacción se mide directamente con una termocupla de Cromel-Alúmina colocada de manera transversal a la pared interna del horno. La señal

recogida es analizada por un controlador marca Nesler modelo Omega. A su vez para asegurar que estamos trabajando a la temperatura de reacción requerida se coloca una termocupla externa adherida al lado del lecho del catalizador.

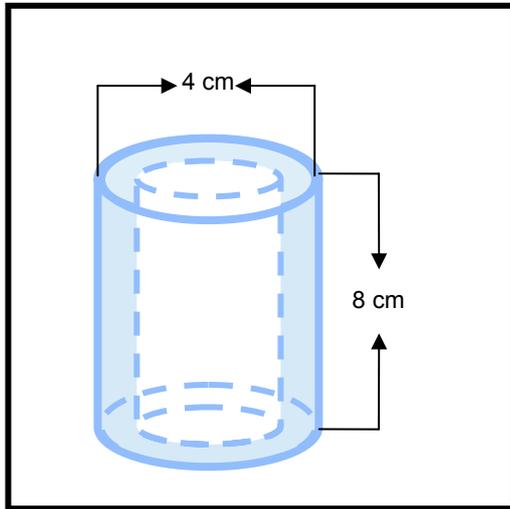


Figura N°10.-Esquema del horno.

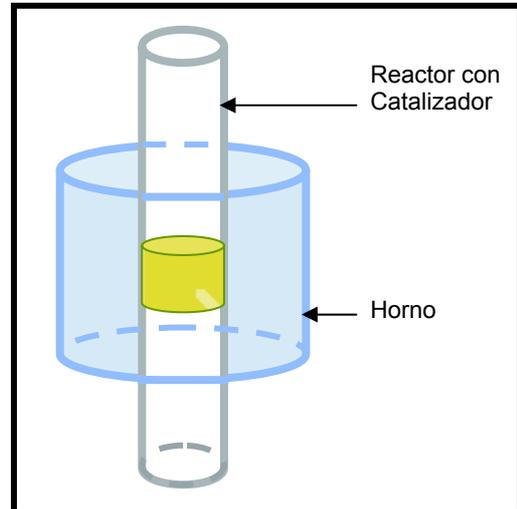


Figura N° 11.- Esquema del horno con el reactor tubular.

Casco.-

Es un cilindro de latón comercial que posee 14,5 cm de diámetro, 15 cm de altura, que actúa como cubierta externa y en cuyo interior se encuentra el horno aislado con lana de vidrio. Además, posee dos etapas circulares con perforaciones de 7 cm de diámetro cada una, siendo la del fondo fija y la superior móvil.

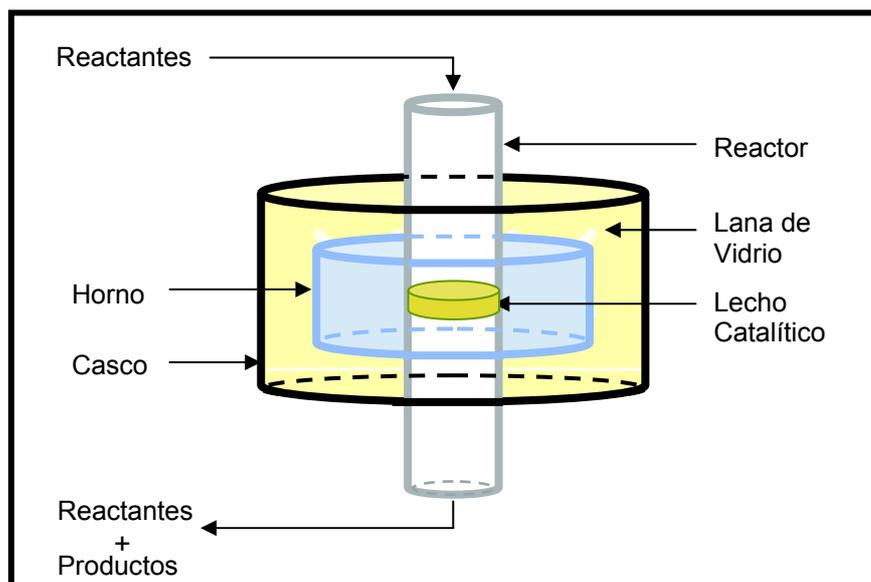


Figura N° 12.- Diagrama del sistema catalítico

3.4.2 Válvula de 6 vías.-

Es una válvula fabricada en acero inoxidable que posee forma circular, y que se encarga de transportar un volumen fijo de n-Butano al micro-reactor usando una corriente de inerte (N_2) como gas de arrastre. Esta válvula de 6 vías es accionada por medio de una palanca de acero inoxidable y contiene un rizo donde se almacena una cantidad determinada de n-butano.

La misma posee dos posiciones fundamentales: Posición “ON” (Ver figura N°13), en la cual la cantidad de n-butano almacenada en el rizo (capacidad de 1 cc) se extrae por un orificio que permite el transporte del volumen fijo n-butano hacia el micro-reactor. Cuando la válvula se encuentra en esta posición, se impide el paso del gas de arrastre al micro-reactor. En la posición “OFF” (Ver figura N°14), la válvula permite el libre transporte del gas de arrastre (N_2) hacia el sistema catalítico e impide el paso del n-butano al mismo.

Para almacenar el volumen fijo de n-Butano en el rizo de la válvula, se abre la Válvula dosificadora (V-08), (ver figura N° 16), una vez lleno el rizo con la cantidad deseada de n-butano, se cierra la válvula V-08.

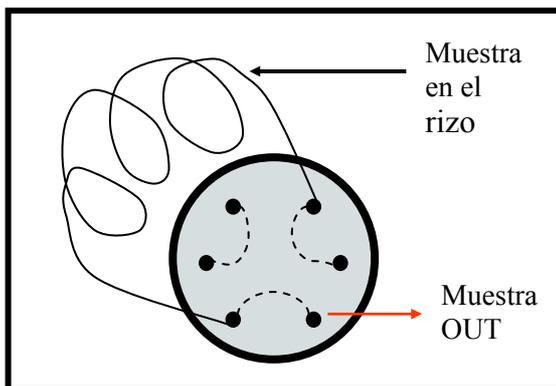


Figura N° 13.- Esquema de la posición ON de la válvula de 6 vías.

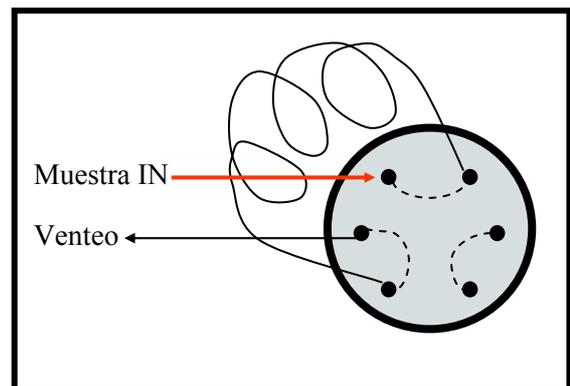


Figura N° 14.- Esquema de la posición OFF de la válvula de 6 vías.

3.4.3 Cromatógrafo de Gas.-

Para el análisis cualitativo y cuantitativo de los gases se cuenta con un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo HP4890D, equipado con dos detectores: uno katarométrico (TCD) para la identificación de productos oxigenados (vapor de agua, CO y CO₂) y otro de llama (FID). El cromatógrafo está provisto una columna HP-PLOT/Al₂O₃ de 50m x 15 µm Film Thickness Hewlett Packard part N° 19095P-S25, La cual permite analizar los compuestos orgánicos a una temperatura máxima de operación de 120°C.

Adicionalmente el cromatógrafo de gases se conecto a un computador con una interfaz gráfica para obtener los análisis de los gases de manera electrónica. Los resultados de los análisis se recogieron a través del programa HP339A, generando la información gráfica que se denomina cromatograma.

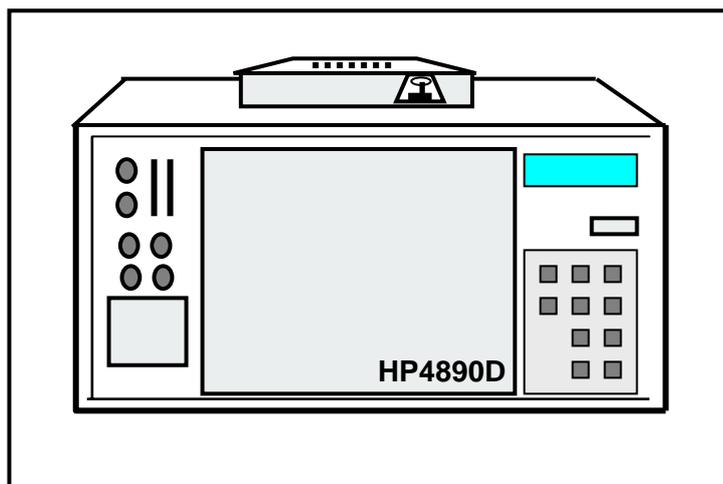


Figura N° 15.- Esquema del cromatógrafo de gas.

3.5 Funcionamiento del Sistema Catalítico.-

Antes de detallar la metodología empleada para realizar las pruebas experimentales, es necesario indicar que previamente se realizaron una serie de pruebas exploratorias con la finalidad de evaluar el buen funcionamiento del sistema experimental. En un principio se trabajó con el Cromatógrafo de gas Hewlett Packard (HP) modelo 5840 A, sin embargo después de solventar una serie de fallas que presentaba al final se dañó la fuente de poder y no se pudo reparar, por lo cual entra en la experiencia el cromatógrafo de gas marca Hewlett Packard modelo HP4890D.

Las pruebas obtenidas durante las primeras experiencias, antes de cambiar el cromatógrafo, demostraron una misma tendencia sin embargo, se notaba cierta imprecisión en los resultados, por lo cual se empieza la modificación del equipo experimental; al tener un mayor control sobre las variables que controlan la experiencia, se han de obtener resultados más precisos.

Entre las variables a controlar se tiene el flujo de arrastre (N_2) el cual solo se controlaba con la presión de descarga de la bombona (V-02), es por ello que la corriente de nitrógeno se conectó a un controlador de flujo másicos de marca AALBORG modelo AFC2600D (FC-01), en donde se introducen los valores de los flujos de alimentación a la unidad de control para así ser controlados a través de válvulas automáticas. Adicional para garantizar la temperatura de reacción se colocó una termocupla en la superficie del reactor, donde se encontraba el lecho catalítico, con el fin de garantizar la temperatura a la cual se requería ocurriera la reacción.

Al cambiar el cromatógrafo al sistema original, el mismo generaba una señal muy alta, dicha perturbación era generada por la contaminación de las conexiones de plástico entre el gas de arrastre y el sistema; es por ello que como una última modificación se cambiaron dichas conexiones de plástico por conexiones de cobre de 1/16 pulg.

A continuación se describe de manera breve el funcionamiento del sistema catalítico donde se llevo a cabo la reacción DHOX del n-butano en medio anaeróbico:

Inicialmente se oxigeno el catalizador contenido en el micro-reactor mediante la inyección continua de aire sintético (Flujo entre 20-30 cc/min) al sistema de reacción, con la finalidad de lograr el máximo estado de oxidación. Este procedimiento se llevo a cabo elevando la temperatura del horno a una tasa de 5°C/min hasta llegar a la temperatura de calcinación correspondiente a cada catalizador (T=600° C ó T=700°C, al momento de llegar a dicha temperatura se mantuvo el proceso de oxigenación durante 3 hrs.

Una vez que ha finalizado el procedimiento de oxigenación del catalizador, se disminuyo la temperatura del horno hasta 550°C y se procedió a llevar a cabo la DHOX del n-butano. El n-butano contenido en un cilindro de alta presión, se alimento por pulsos al micro-reactor catalítico; y la inyección continua del gas de arrastre (N₂) facilito el transporte de los reactantes y productos a través del sistema catalítico. Dentro del micro-reactor, se produce una reacción catalítica heterogénea que genera los siguientes productos: Etano, etileno propano, propileno, iso-butano, trans-2-buteno, 1-buteno, cis-2-buteno, butadieno, CO, CO₂ y vapor de agua. Es importante indicar que el etano, etileno propano, propileno e iso-butano son productos de craqueo.

2.5 DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL N-BUTANO

La reacción de deshidrogenación oxidativa de n-butano presenta algunas particularidades que la diferencian de la de alcanos de cadena más corta. Al ser más reactiva que las moléculas de etano y propano (debido a que posee más carbonos secundarios para reaccionar), la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas de reacción menores. La reactividad de 1-buteno y de los 2-butenos es mayor que la de las olefinas C₂-C₃, ya que presentan la particularidad de que de ellos se puede obtener una diolefina (butadieno), lo que representa una cierta estabilidad respecto a la estabilidad del propileno, por tanto, el empleo de n-butano puede generar un mayor grado de deshidrogenación. Sin embargo, el máximo rendimiento de productos de deshidrogenación está limitado por las reacciones de degradación de los mismos, ya que los butenos y el butadieno son mucho más reactivos que el butano.

En los últimos años, la deshidrogenación oxidativa de n-butano para la obtención de butenos y butadienos ha recibido una mayor atención y se han propuesto como catalizadores diversos sistemas basados fundamentalmente en óxidos mixtos de unos pocos elementos metálicos: Mo, Co, Ni, Bi, Mg y V.

En la Figura N° 16 se muestra el Diagrama de Flujo representativo del sistema catalítico.....

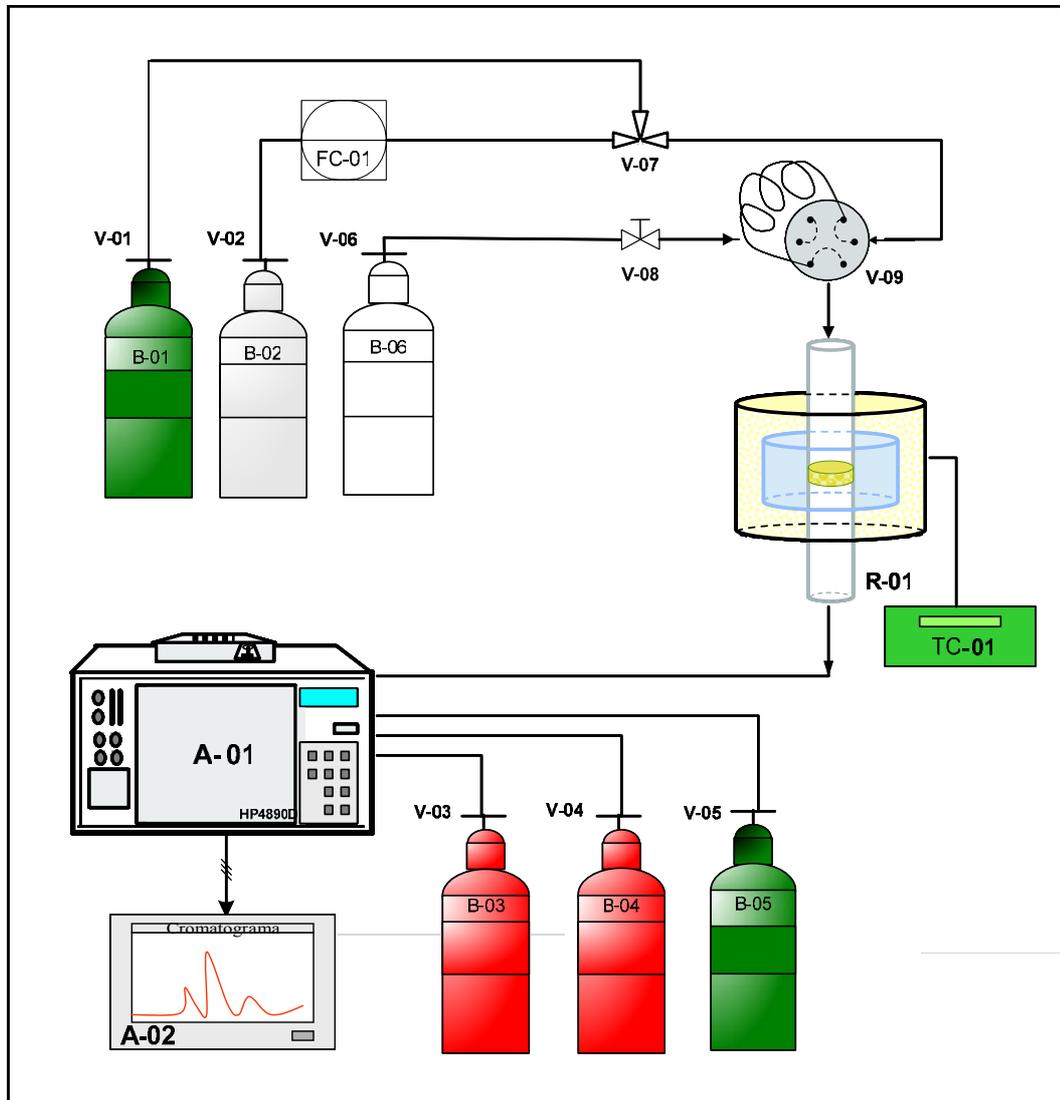


Figura N° 16.- Esquema del sistema catalítico.

Leyenda:

B: Bombonas; V: Válvulas

B-01: Aire; (V-01)

B-02: Nitrógeno; (V-02)

B-03: Hidrógeno del carrier del cromatógrafo; (V-03)

B-04: Hidrógeno para la llama del FID; (V-04)

B-05: Aire sintético para la llama del FID; (V-05)

B-06: n-butano; (V-06)

- V-07: Válvula de 3 vías
- V-08: Válvula Dosificadora
- V-09: Válvula de 6 vías
- R-01: Sistema Catalítico
- A-01: Cromatógrafo de Gas
- A-02: Computadora
- TC-01: Controlador de Temperatura
- FC-01: Controlador de Flujo.

El proceso de DHOX del n-butano se lleva a cabo mediante las siguientes condiciones de operación:

Tabla N° 6.- Condiciones de operación del proceso de DHOX del n-Butano.

Variables de operación	Valor
Temperatura de reacción (°C)	550
Masa del catalizador (g)	0,2
Tiempo de contacto ($g_{cat} \text{ min/mol}_{total}$)	60
Caída de presión en el reactor (Psi)	8,5

3.6 Procedimiento Experimental.-

Para realizar una prueba catalítica empleando un nuevo catalizador, se sigue un plan experimental que consta de los siguientes pasos:

- 5.6.1 Tratamiento del catalizador fresco.
- 5.6.2 Montaje del lecho catalítico.
- 5.6.3 Oxidación del catalizador.
- 5.6.4 Proceso de DHOX de n-butano.
- 5.6.5 Desmontaje del lecho catalítico.

3.6.1 Tratamiento del catalizador fresco.-

El catalizador debe poseer un tamaño de partícula adecuado para evitar el posible taponamiento de alguna de las conexiones del equipo experimental. Para obtener una distribución uniforme en el tamaño de las partículas de un catalizador determinado entre 250-600 μm , es necesario aplicar una serie de operaciones físicas que involucran el pastillaje (prensado), la molienda, el tamizado y el secado. Esto corresponde al tamaño de partículas de 425 μm sugerido por **Van Den Bleek (1969)**.

Para llevar a cabo el tratamiento del catalizador fresco hay que tomar en cuenta ciertas consideraciones (Ver apéndice A).

3.6.2 Montaje del lecho catalítico.-

Consiste en introducir el catalizador en el micro-reactor, siguiendo una serie de pasos que se pueden verificar en el apéndice A.

3.6.3 Oxidación del Catalizador.-

Consiste en llevar 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. Para visualizar el Procedimiento de Oxidación ver apéndice A.

A continuación se presenta la Figura N° 17, en la cual se puede observar gráficamente el mecanismo para la oxidación del catalizador.

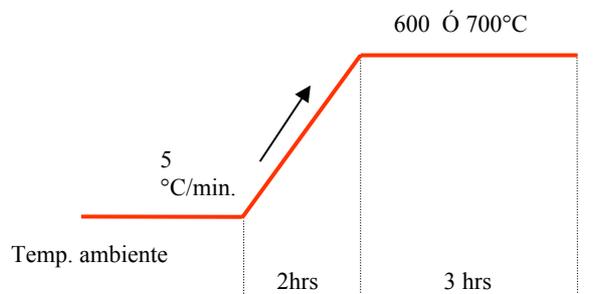


Figura N° 17.- Rampa de calentamiento para la oxidación del catalizador.

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

Para la realización de las pruebas catalíticas; se detallan los pasos para generar las condiciones óptimas de temperatura y flujo tanto para el encendido y apagado del cromatógrafo como para llevar a cabo la reacción de DHOX del n-butano. Ver apéndice A.

3.6.5 Desmontaje del lecho catalítico.-

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

3.7 Pruebas catalíticas a realizar.-

Primero se realizaron una serie de pruebas con el catalizador base, y estudiando dichos resultados se llegó a la conclusión de realizar las siguientes pruebas experimentales que se muestran a continuación:

- 1.** Comenzando con el catalizador base oxigenado (T_{Calcinación}: 600°C) se cargaron 0.2 gr. siguiendo el procedimiento establecido. En ambiente de nitrógeno se llevó a la temperatura de 550°C, momento en el cual se establecieron las condiciones de reacción (tiempo de contacto sobre base de flujo total de 6 g_{cat} min/mol_{total}). Periódicamente se inyectaron pulsos de n-butano, la inyección de pulsos se suspendió en el pulso 36, luego se reoxidó el catalizador para realizar la segunda reducción del mismo, retirando el catalizador coquificado en el pulso 36. El catalizador coquificado se envió para hacerle las pruebas de TPR.
- 2.** A continuación se cargó una segunda muestra de catalizador y se repitió el procedimiento, la muestra fue reducida hasta el pulso 26 pero en lugar de retirar el catalizador se oxidó de nuevo según el protocolo establecido. Una vez oxidado se retiró el catalizador, el cual fue enviado a caracterizar para elaborar las pruebas TPR.

3. Luego se volvió a cargar el reactor con catalizador nuevo, se llevó a cabo la reacción con inyecciones de butano y se suspendió esta reacción en el pulso 16. Al final de la reacción el catalizador fue enviado a caracterizar con TPR.
4. Se volvió a cargar el reactor con catalizador nuevo, se llevo a cabo la reacción de DHOX con inyecciones de n-butano y se suspendió la misma en el pulso 3. Se retiro el catalizador y se envió para realizar las pruebas de TPR.
5. Se realizo un balance de productos deshidrogenados y oxígeno de red consumido.
6. Se repitieron los pasos 1 al 5, trabajando con el catalizador VmgO calcinado a $T=700^{\circ}\text{C}$, con una temperatura de reacción de 550°C .
7. Se repitieron los pasos 1 al 5, trabajando con el catalizador VmgO soportado con 30% de sílice, con una temperatura de reacción de 550°C .
8. Se repitieron los pasos 1 al 5, trabajando con el catalizador VmgO soportado con 30% de α -Alúmina, con una temperatura de reacción de 550°C .

Tabla N°7.- Pruebas Catalíticas realizadas durante el proceso de DHOX del n-Butano.

Catalizador	Tc (°C)	Ident.	Prueba Catalítica Realizada	Análisis Realizado
	Tr (°C)			
VMgO	600	B16	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado.	TPR, XPS
			2.- Reducido 1 vez hasta el pulso 26, retirado oxigenado.	
	550		3.- Reducido 1 vez hasta el pulso 16, retirado coquificado.	
	4.- reducido 1 vez hasta el pulso 3, retirado coquificado.			
VMgO	700	B17	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado.	TPR, XPS
			2.- Reducido 1 vez hasta el pulso 26, retirado oxigenado.	
	550		3.- Reducido 1 vez hasta el pulso 16, retirado coquificado.	
			4.- reducido 1 vez hasta el pulso 3, retirado coquificado.	
VMgO/30% SiO ₂	600	S16	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado.	TPR, XPS
			2.- Reducido 1 vez hasta el pulso 26, retirado oxigenado.	
	550		3.- Reducido 1 vez hasta el pulso 16, retirado coquificado.	
			4.- reducido 1 vez hasta el pulso 3, retirado coquificado.	
VMgO/30% α-Al ₂ O ₃	600	A16	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado.	TPR, XPS
			2.- Reducido 1 vez hasta el pulso 26, retirado oxigenado.	
	550		3.- Reducido 1 vez hasta el pulso 16, retirado coquificado.	
			4.- reducido 1 vez hasta el pulso 3, retirado coquificado.	
VMgO/30% α-Al ₂ O ₃	600	A16	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 16, retirado coquificado.	TPR, XPS
	530			

Tc: Temperatura de calcinación

Tr: Temperatura de reacción

CAPITULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la DHOX del n-butano, empleando los siguientes catalizadores preparados a base de VMgO: másico calcinados a 600°C, másico calcinados a 700°C, soportados en 30% de peso en α -alúmina y soportados en 30% en peso de sílice calcinados a 600°C.

4.1.- VERIFICACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD Y VARIACIÓN DE LA CONVERSIÓN DEL N-BUTANO PARA CADA CATALIZADOR EMPLEADO.

Se realizaron 3 ensayos para un mismo catalizador a una temperatura de 550°C y se empleó una nueva carga de catalizador para cada experiencia. En cada ensayo el catalizador fue extraído del reactor en los siguientes pulsos: 3, 16 y 26.

Este ensayo se realizó también con los catalizadores B16, B17 y S16 (Ver apéndice I). Como el comportamiento es muy similar, solo se coloca la gráfica correspondiente al catalizador A16, referido a una masa total de catalizador.

En la Figura N° 18 se logra apreciar que la conversión del butano disminuye a medida que aumenta la cantidad de pulsos de n-butano alimentados al reactor. Esta tendencia se debe a que a medida que se van inyectando pulsos de butano, se va consumiendo el oxígeno reticular presente en el catalizador; por lo cual disminuye gradualmente la actividad de los centros activos del catalizador, bajando así la concentración de los productos generados. Para los tres ensayos realizados se verifica que la mayor conversión se alcanza en el pulso 1, ya que la superficie del catalizador en ese pulso es más rica en oxígeno, formándose así una mayor cantidad de butadieno y de CO_x.

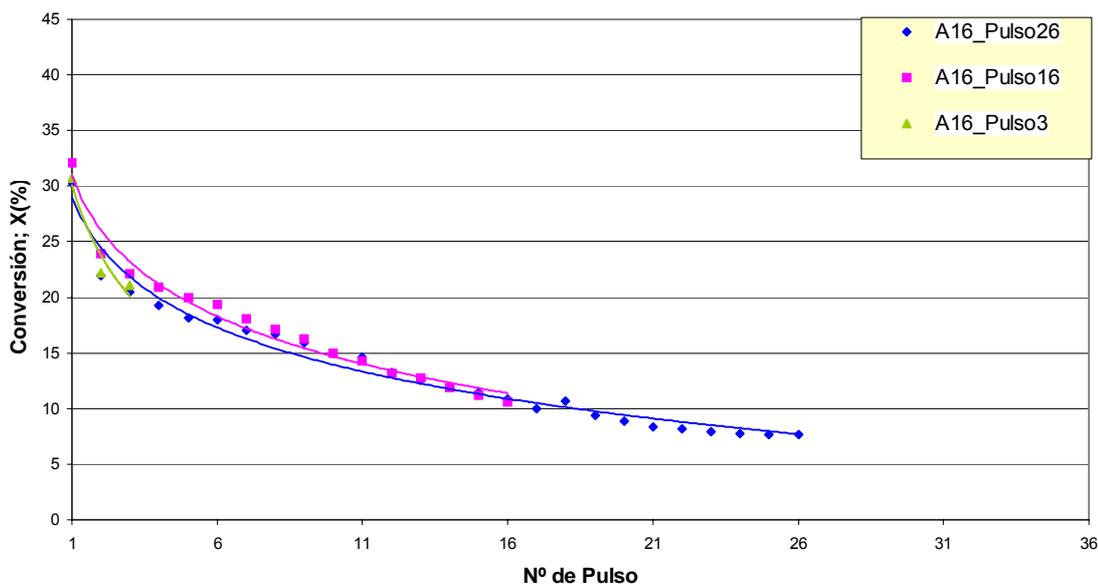


Figura N° 18: Variación de la conversión de n-butano a 550°C con respecto al número de pulsos para el catalizador A16 extraído en los pulsos 3, 16 y 26.

Se verifica que a partir del pulso número 2 la conversión de butano entre pulso y pulso va disminuyendo en un grado mucho menor, en comparación con la conversión alcanzada entre el pulso 1 y el pulso 2. Este comportamiento se debe a que en un primer pulso se agota el oxígeno superficial disponible y en los pulsos siguientes el oxígeno debe provenir del interior de la red. Otra causa podría ser la posible deposición de coque en la superficie del catalizador lo cual impide el contacto del reactante con los sitios activos (Creaser y col., 1998). Estos autores sostienen que la coquificación es un factor importante del control de la velocidad de reacción, ya que impide que el hidrocarburo entre en contacto con el oxígeno disponible en la superficie del catalizador.

Se obtuvo reproducibilidad entre las tres pruebas realizadas, ya que las tres curvas están casi superpuestas una con las otras y presentan la misma tendencia; a su vez todos los catalizadores presentan una conversión de butano máxima en el primer pulso.

En el pulso 26 no se logró consumir la cantidad total de oxígeno disponible en el catalizador, es decir, quedó oxígeno en el mismo después de ser retirado. Esta hipótesis se comprueba con el balance de oxígeno realizado y las pruebas de

caracterización XPS, las cuales determinan que para este pulso solo parte del Vanadio se encuentra en especies V^{+4} , es decir que a medida que transcurre la reacción se va disminuyendo el estado de oxidación del catalizador. (Ver apéndices D y F).

4.2.- COMPARACION DE LA CONVERSIÓN OBTENIDA PARA CADA UNO DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS.

A continuación se hace la comparación de la conversión de n-butano sobre los cuatro catalizadores empleados, a una temperatura de reacción de 550°C. Los resultados que se muestran a continuación son los obtenidos en la primera reducción de cada catalizador hasta el pulso 36.

a.- Comparación sobre la base de una misma cantidad de fase activa.

Los resultados se muestran en la Figura N° 19. La tendencia obtenida en los resultados corresponde al esperado, es decir, la conversión del butano disminuye a medida que aumenta el número de pulsos de n-butano alimentados al reactor.

La máxima conversión alcanzada para el primer pulso de los cuatro ensayos realizados corresponde al catalizador másico soportado sobre α -Alúmina (40,0%), sin embargo, el catalizador soportado en sílice está en el mismo orden (39,7%), siguiéndole la conversión alcanzada por el catalizador másico calcinado a 600°C; y la menor conversión corresponde al catalizador másico calcinado a 700°C. Estos resultados indican que los catalizadores soportados son los que aportan los mejores resultados en comparación con los catalizadores másicos, es necesario hacer notar que a partir del pulso numero 2 la conversión del catalizador soportado sobre sílice fue superior a la del catalizador soportado sobre α -Alúmina.

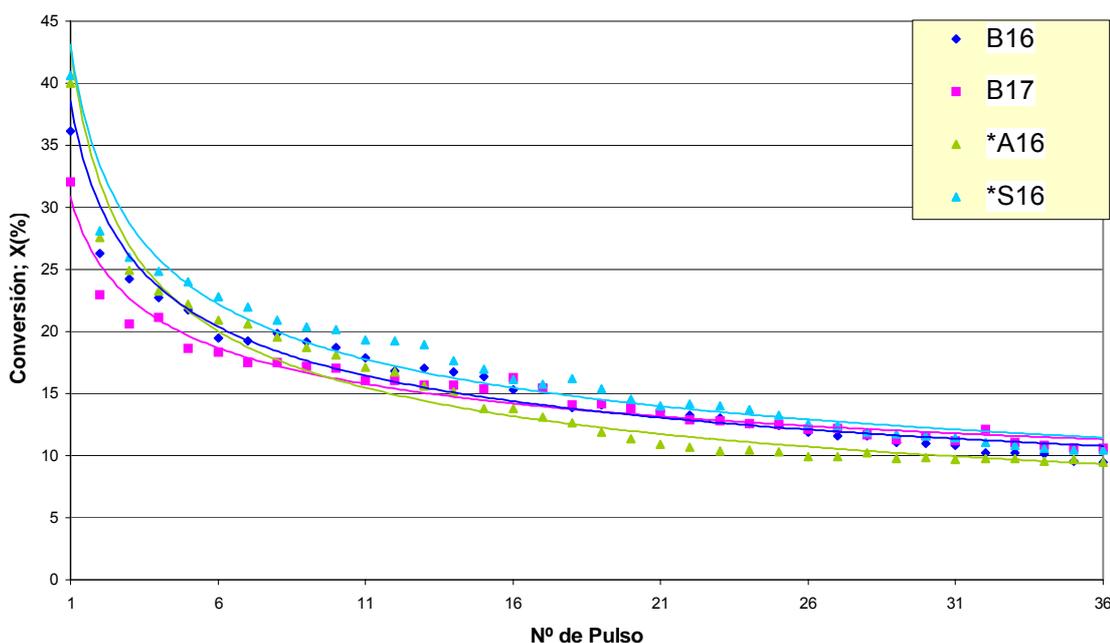


Figura N° 19: Comparación de la conversión de n-butano entre los catalizadores B16, B17, S16 y A16; referidos a una misma cantidad de fase activa.

La razón por la cual la conversión de los catalizadores soportados es mayor que la alcanzada en los catalizadores máscicos, para una misma cantidad de fase activa, es debido a que el soporte causa que la fase activa del catalizador se distribuya en una capa delgada, generando un mayor número superficial de centros activos accesibles, es decir, mientras más amplia sea la superficie del catalizador, entonces habrá mayor accesibilidad al oxígeno del mismo. Ahora para tratar de explicar el porqué el catalizador soportado sobre sílice presenta una mayor conversión durante la mayor parte de la experiencia, pudiera ser que la acidez del soporte induce cambios en las fases cristalinas que se forman en la superficie, diferentes en alguna medida a las que se forman sobre un soporte neutro como la α - Al_2O_3 .

b.- Comparación con igual masa total de catalizador.

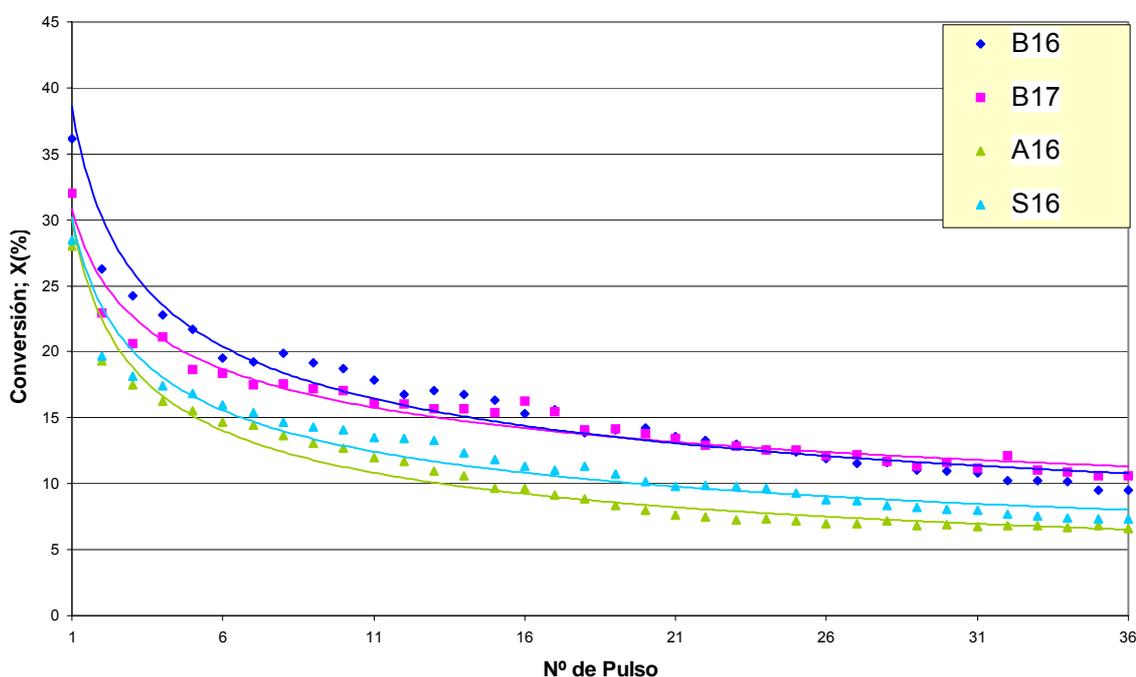


Figura N° 20: Comparación de la conversión de n-butano entre los catalizadores B16, B17, S16 y A16, referidos a una masa total de catalizador.

En la Figura N° 20 se aprecia que la tendencia obtenida en los resultados experimentales corresponde con el comportamiento esperado, es decir, la conversión de butano disminuye a medida que aumenta el número de pulsos alimentados al reactor.

La mayor conversión alcanzada en el primer pulso corresponde a la del catalizador másico calcinado a 600°C (39,8%), siendo menor en los soportados durante todo el intervalo de pulsos alimentados. Este resultado se puede explicar debido al menor contenido de fase activa en los catalizadores soportados, tal cual se deduce de la figura N° 19. Esta tendencia corresponde con los resultados obtenidos por **Armas y col. (2003)**, quien afirma que el soporte agregado a un catalizador de VMgO, ocasiona una notable disminución en la actividad cuando se le compara con el catalizador VMgO sin soportar, lo cual se atribuye a la naturaleza de las fases cristalinas formadas además de la cantidad de fase activa.

4.3 COMPARACIÓN DE LAS CONVERSIONES OBTENIDAS EN EL CATALIZADOR SOPORTADO SOBRE α -Al₂O₃ A 530°C Y A 550°C.

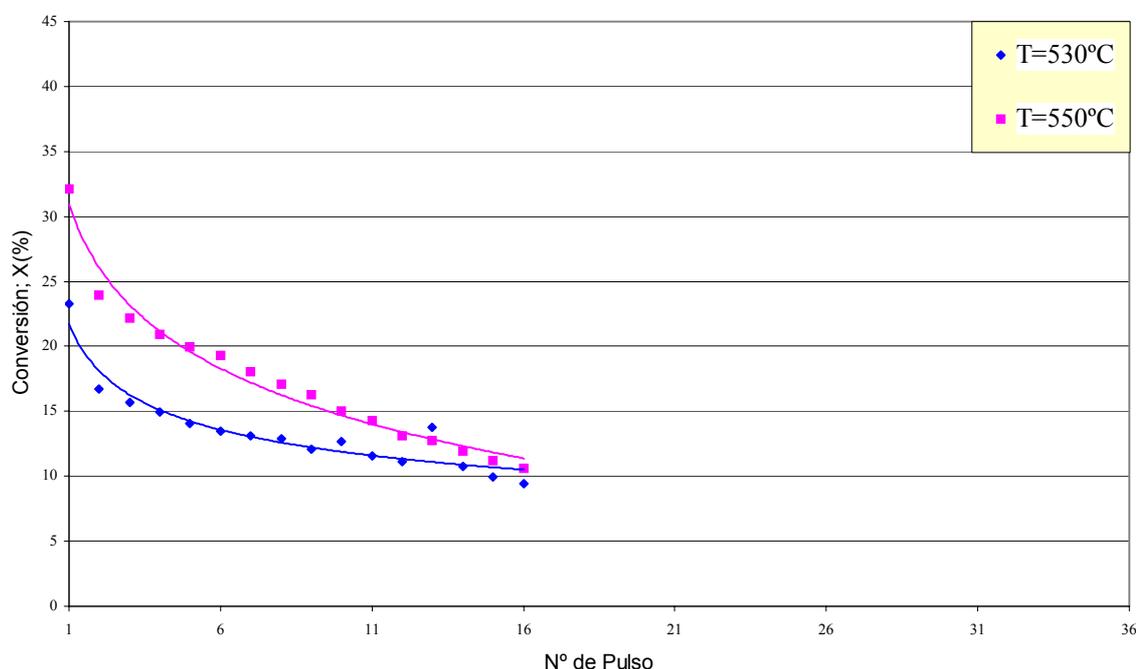


Figura N° 21: Comparación de la conversión en función del número de pulsos, para el catalizador A16 a 530°C y a 550°C.

En la Figura N° 21 se visualiza que la mayor conversión se alcanza en el primer pulso de n-butano alimentado al reactor. También se observa que la conversión del n-butano disminuye con el aumento del número de pulsos de reactante alimentado, como era de esperar se alcanza una mayor conversión a 550°C que a 530°C. Estos resultados confirman que la conversión del reactante depende de la temperatura de reacción.

La diferencia entre ambas conversiones se hace menor a medida que aumenta el número de pulsos y tienden a estabilizarse en un valor determinado de conversión desde el pulso 16 en adelante.

4.4.- ANÁLISIS DE LA SELECTIVIDAD DE LOS PRODUCTOS GENERADOS EN LA DHOX, PARA CADA UNO DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS.

El análisis de la Selectividad se hace en función del número de pulsos de n-butano alimentados al reactor. Para las experiencias de la DHOX se realizó a la temperatura de 550°C. Los resultados que se muestran a continuación son los que arrojaron la primera reducción de cada catalizador hasta el pulso 36.

a. Análisis de Selectividad con respecto al número de pulsos de n-butano alimentados al reactor para el catalizador másico calcinado a 600°C

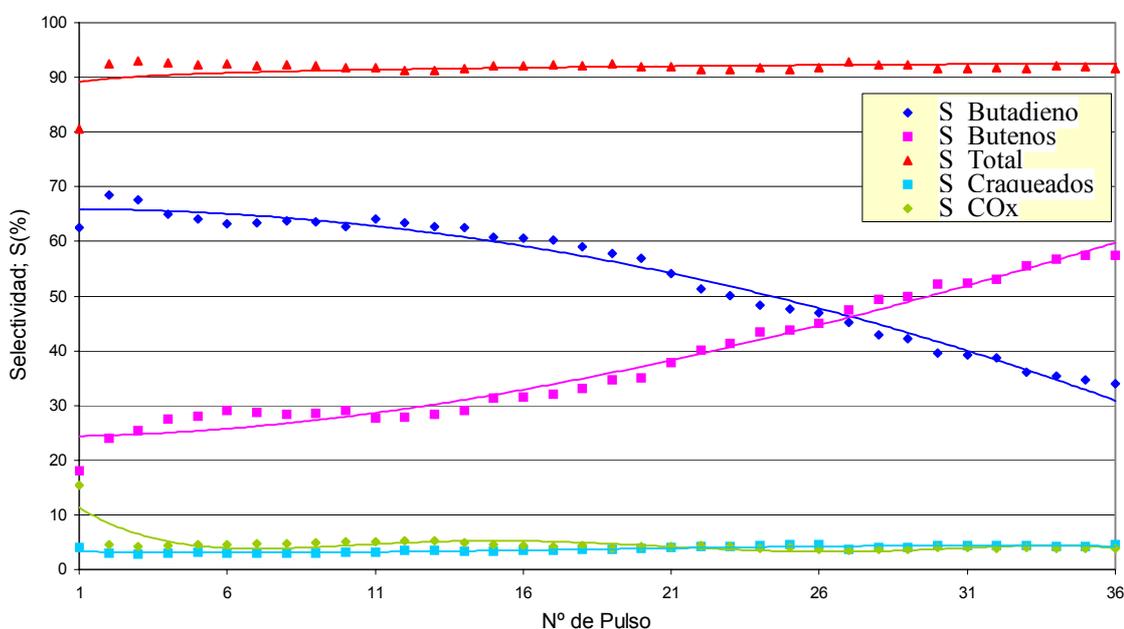


Figura N° 22: Selectividad de productos obtenidos en la DHOX empleando el catalizador B16.

En la Figura N° 22 se observa que el catalizador es selectivo en mayor grado hacia el butadieno y hacia los butenos cuando se compara con los productos de craqueo y los óxidos de carbono. Desde el pulso 1 hasta el pulso 27, se aprecia que la selectividad hacia el butadieno es mayor que la selectividad hacia los butenos disminuyendo la selectividad del primero progresivamente con el aumento de los pulsos de n-butano alimentados al reactor.

La disminución progresiva de la selectividad hacia el butadieno se debe a que inicialmente existe una cantidad de oxígeno máxima en la superficie del catalizador, y esta presencia abundante de oxígeno facilita la sustracción de 4 átomos de hidrógeno de la molécula del butano formando directamente el butadieno. A medida que el oxígeno presente en la superficie del catalizador se va agotando (disminuyendo el estado de oxidación del catalizador), disminuye la formación de butadieno directamente desde la molécula de butano y se favorece la formación de butenos.

La selectividad de los óxidos de carbono disminuye a medida que aumenta el número de pulsos, esto se debe a que la disponibilidad de oxígeno del catalizador disminuye con el aumento de los pulsos de reactante. En el pulso 1 se obtiene la mayor selectividad hacia los óxidos de carbono, a consecuencia de que la superficie del catalizador es rica en oxígeno, pero a partir del pulso 2 esta selectividad disminuye y se mantiene casi constante a valores muy bajos.

La selectividad hacia los productos de craqueo es la más baja en todo el intervalo de pulsos trabajados, manteniéndose prácticamente constante. Siempre se generan productos de craqueo debido a que los butenos son compuestos muy reactivos que generan otras especies de hidrocarburos.

b.- Análisis de Selectividad con respecto al número de pulsos de n-butano alimentados al reactor, para el catalizador másico calcinado a 700°C.

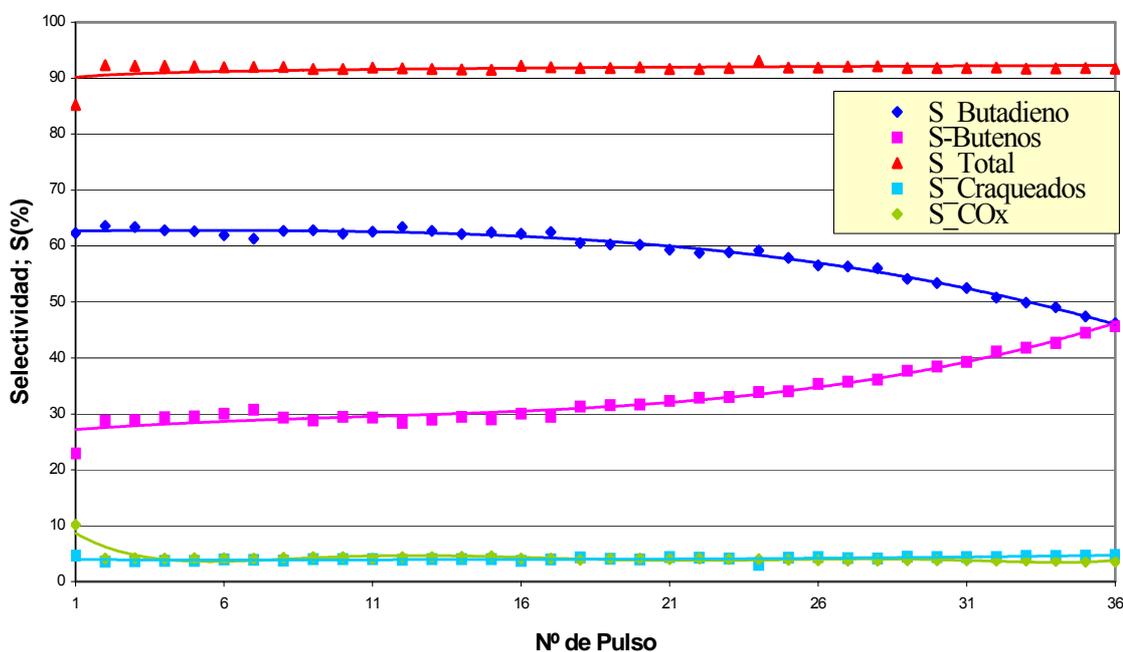


Figura N° 23: Selectividad de productos obtenidos en la DHOX empleando el catalizador B17.

En la Figura N° 23 se logra apreciar para este catalizador que la selectividad hacia el butadieno siempre fue la mayor en comparación con los demás productos obtenidos en la DHOX, para el número de pulsos trabajados. La selectividad hacia el butadieno disminuyó progresivamente con el aumento del número de pulsos de n-butano alimentados al reactor, pero esta selectividad nunca fue menor a la selectividad hacia los butenos. No obstante se observa claramente la tendencia al cruce, el corrimiento al punto de cruce se debe a que este catalizador es menos activo. Por lo tanto alcanza el estado de oxidación al que se produce el cruce a un número mayor de pulsos, cabe acotar que a medida que aumenta el número de pulsos inyectados disminuye el estado de oxidación del catalizador, disminuyendo con ello la selectividad hacia el butadieno.

La selectividad hacia los óxidos de carbono disminuye a medida que aumenta el número de pulsos, esto se debe a que el oxígeno presente en la superficie del catalizador se va agotando con el aumento de los pulsos de reactante.

Los productos de craqueo presentan una selectividad constante en todo el intervalo de pulsos trabajados, y es inferior al 10%. Este comportamiento es similar a los resultados obtenidos en el catalizador másico calcinado a 600°C.

c.- Análisis de Selectividad con respecto al número de pulsos de n-butano alimentados al reactor, para el catalizador másico soportado con 30% en peso de α -Al₂O₃ y calcinado a 600°C.

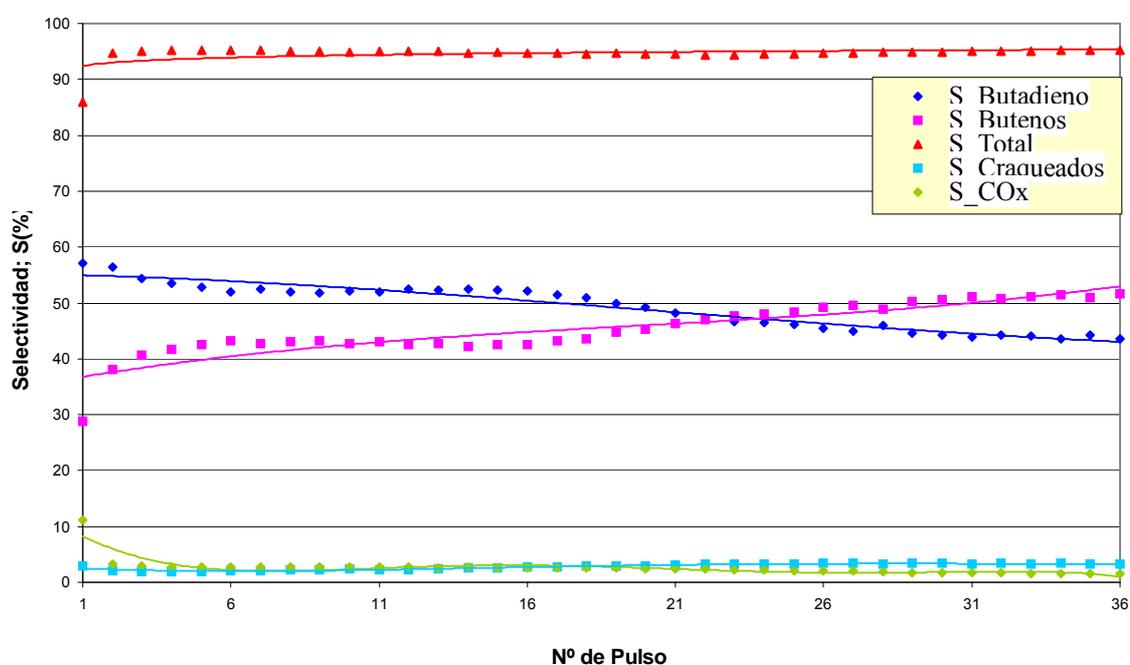


Figura N° 24: Selectividad de productos obtenidos en la DHOX empleando el catalizador A16.

De acuerdo a los resultados que se aprecian en la Figura N° 24, se verifica que la selectividad hacia el butadieno es mayor que la selectividad hacia el resto de los productos de la DHOX de n-butano, desde el pulso 1 hasta el pulso 24. A partir del pulso 25 en adelante la selectividad hacia los butenos es mayor.

Los productos de craqueo presentan una selectividad muy baja durante todo el intervalo de trabajo, en comparación con el resto de los productos de la DHOX; presentando el mismo comportamiento que los catalizadores discutidos anteriormente.

d.- Análisis de Selectividad con respecto al número de pulsos de n-butano alimentados al reactor, para el catalizador másico soportado con 30% en peso de sílice y calcinado a 600°C.

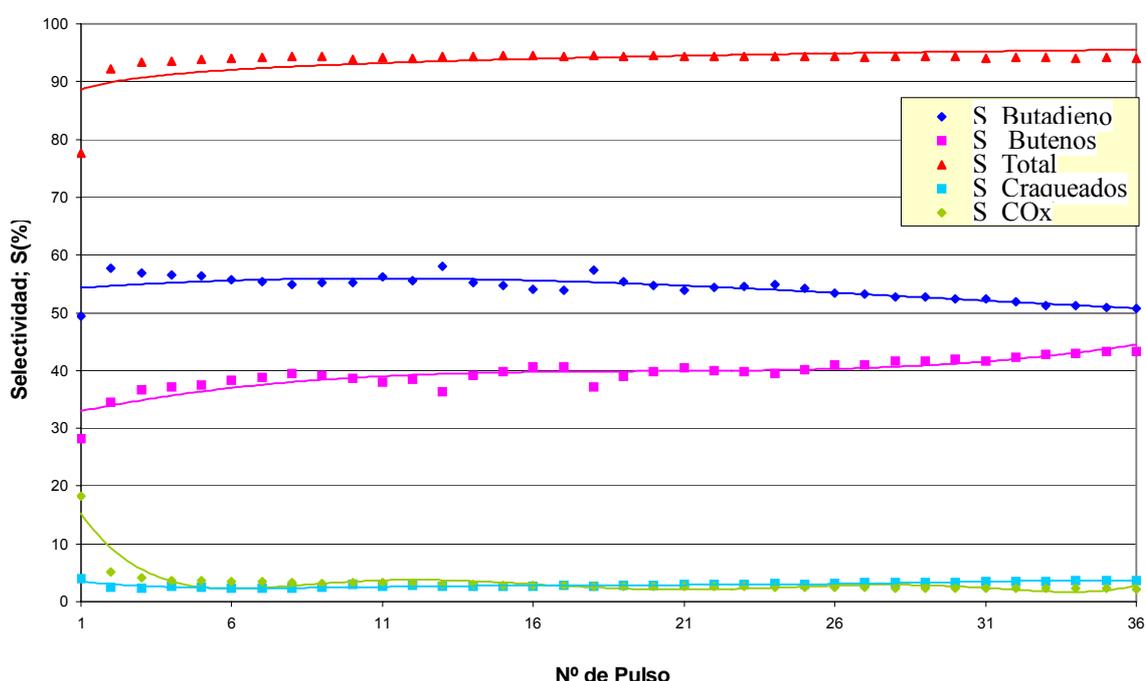


Figura N° 25: Selectividad de productos obtenidos en la DHOX empleando el catalizador S16.

En la Figura N° 25 se visualiza que durante todo el intervalo de trabajo la selectividad hacia el butadieno es más alta en comparación con la selectividad hacia el resto de los productos.

Se puede apreciar que aun para el pulso 36, la selectividad del butadieno no se cruza con la de los butenos a diferencia de lo observado sobre otros catalizadores. Se nota que la selectividad hacia el butadieno varía muy poco durante el

transcurso de la experiencia y siempre es superior al 50%. Esto indica que el catalizador soportado en sílice presenta una selectividad al butadieno apreciable.

En cuanto a la selectividad hacia los óxidos de carbono y los productos de craqueo, son de baja magnitud al ser comparados con la selectividad hacia los butenos, este comportamiento es el que se presenta en todas las experiencias

4.5.- COMPARACION DE LA SELECTIVIDAD HACIA EL BUTADIENO SOBRE TODOS LOS CATALIZADORES UTILIZADOS.

En este punto se comparan las selectividades hacia el butadieno de los catalizadores B16, B17, A16 y S16, llevando a cabo la DHOX de n-butano a 550°C. Los resultados son los que se obtienen en la primera reducción de cada catalizador hasta el pulso 36.

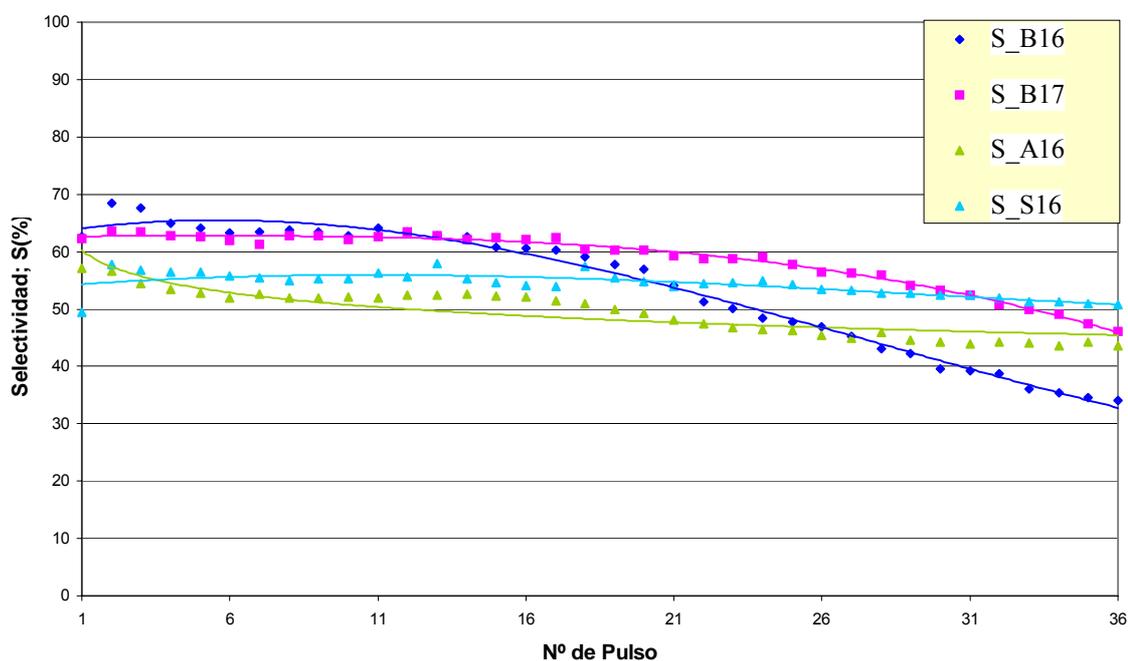


Figura N° 26: Comparación de las selectividades hacia el butadieno entre los catalizadores B16, B17, S16 y A16.

En la Figura N° 26 se puede apreciar que la selectividad de los catalizadores másicos presentan una mayor pendiente a medida que va disminuyendo la

selectividad hacia el butadieno, mientras que en los catalizadores soportados la selectividad se mantiene casi constante durante la experiencia.

Durante los primeros 15 pulsos inyectados la selectividad hacia el butadieno se mantuvo constante en todos los catalizadores, sin embargo en los siguientes pulsos los catalizadores másicos muestran una disminución de selectividad mas acentuada que los soportados. Este comportamiento se debe a que en catalizadores soportados la accesibilidad al oxígeno de la red es mejor, manteniendo el estado de oxidación de los centros activos en valores más apropiados.

Se verifica que los soportados son más estables y presentan una selectividad casi constante hacia el butadieno, sin embargo es el catalizador soportado sobre sílice el que arroja una selectividad mayor durante todo el intervalo de pulsos alimentados.

4.6.- VARIACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA UN MISMO CATALIZADOR REDUCIDO 2 VECES.

En la Figura N° 27 se muestra la variación de la actividad en función del número de pulsos y de los ciclos de oxidación. Una carga nueva de catalizador es sometida a un proceso de reducción durante 36 pulsos de n-butano, seguidamente el mismo es oxigenado para volver a activar la fase activa y así realizar una segunda reducción hasta 36 pulsos; en este momento es retirado del reactor y culmina la experiencia.

Esta experiencia fue realizada sobre cada uno de los catalizadores, llevando a cabo la reacción de DHOX de n-butano a una temperatura de 550°C. Este ensayo se realizó también con los catalizadores B16, B17 y S16; y debido a que el comportamiento es muy similar, solo se coloca la gráfica correspondiente al catalizador A16. (Ver apéndice I, para visualizar el resto de las gráficas).

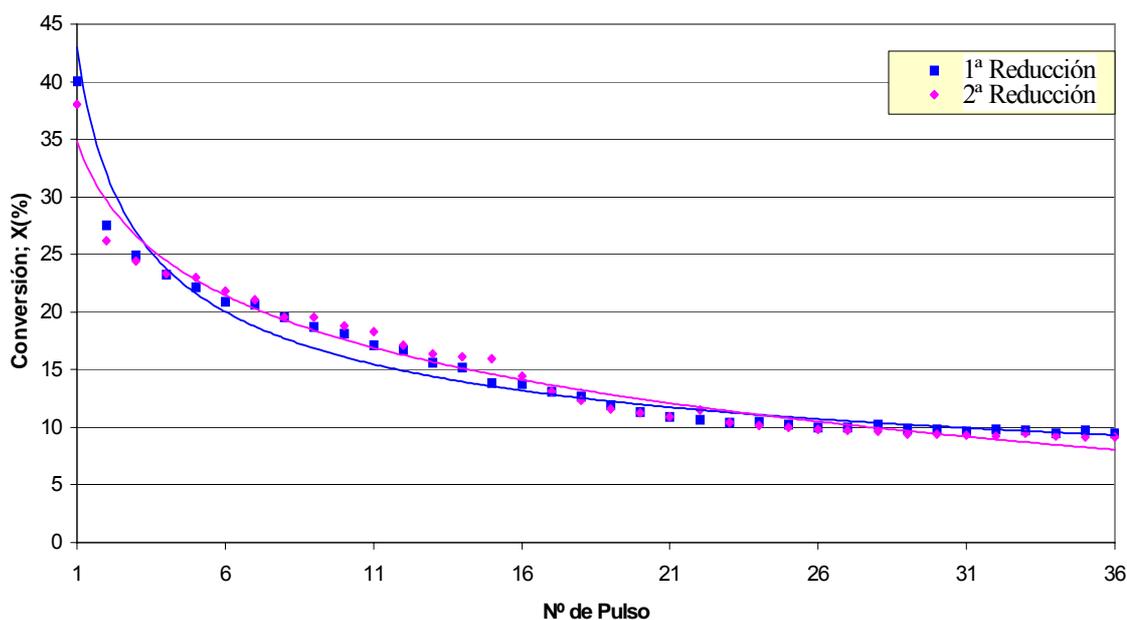


Figura Nº 27: Variación de la conversión de n-butano en función del número de pulsos para A16, reducido 2 veces.

Se puede apreciar que para ambos ensayos se cumple la tendencia esperada, es decir, la conversión del n-butano disminuye con el aumento del número de pulsos de reactante inyectados al reactor. Se verifica que existe una notable diferencia entre la conversión alcanzada entre el pulso 1 y la alcanzada en el pulso 2; pero desde el pulso 2 hasta el pulso 36 la conversión alcanzada entre pulso y pulso disminuye más gradualmente. La explicación de este fenómeno se debe a que inicialmente existe un control mixto en la reacción de DHOX, en el cual interviene la cantidad de oxígeno presente en el catalizador y la difusión del oxígeno dentro de la estructura cristalina del mismo; pero a partir del pulso número 2, el proceso comienza a ser controlado por la difusión del oxígeno dentro de la estructura cristalina del catalizador. También puede estar influyendo durante el proceso la deposición de coque en la superficie, ya que éste crea una barrera entre los centros activos presentes y el reactante.

Se observa que la conversión alcanzada en el primer pulso es mayor en la primera reducción que en la segunda reducción. Esto se debe a que al reoxidar nuevamente

el catalizador se genera un cambio en las fases o estructuras cristalinas del catalizador, generando la desactivación de algunos centros activos. [Blasco y col., 1995] Esta pequeña diferencia existente entre las conversiones alcanzadas para el primer pulso en los dos ensayos realizados, desaparece a partir del segundo pulso. Donde las conversiones alcanzadas para ambos ensayos poseen valores muy similares, y como se observa en la Figura N° 27, casi se superponen una con la otra.

El catalizador extraído en el pulso 36 posee oxígeno disponible tanto para el ensayo correspondiente a la primera reducción, como para la segunda reducción. Esto se comprueba mediante el balance de oxígeno y los análisis de XPS realizados (ver apéndice F), los cuales indican que en el catalizador extraído pulso 36, se encontraron especies de V^{+4} y V^{+5} .

Otro aspecto que afianza el hecho de que en el pulso 36 el catalizador aún posee oxígeno disponible, es el trabajo realizado por **Pantazidis y col. (1998)**; ya que estos autores trabajaron bajo condiciones similares, pero empleando propano como reactante y llevando a cabo la reacción de DHOX a una temperatura de 500°C. Comprobaron que la cantidad de oxígeno presente en el catalizador, se agotó después de inyectar 2700 pulsos de propano al reactor; lo cual por analogía indica que para agotar la cantidad total de oxígeno presente en el catalizador, se deben inyectar una cantidad mayor a 1000 pulsos de n-butano.

4.7.- VARIACIÓN DEL OXÍGENO DISPONIBLE EN EL CATALIZADOR EN FUNCION DEL NÚMERO DE PULSOS, PARA UN MISMO CATALIZADOR.

A continuación se compara de la cantidad de oxígeno disponible en el catalizador en función del número de pulsos por los ensayos realizados sobre un mismo catalizador, cuando la reacción de DHOX de n-butano se lleva a cabo a 550°C. En cada experiencia el catalizador fue extraído del reactor en los pulsos: 3, 16 y 26.

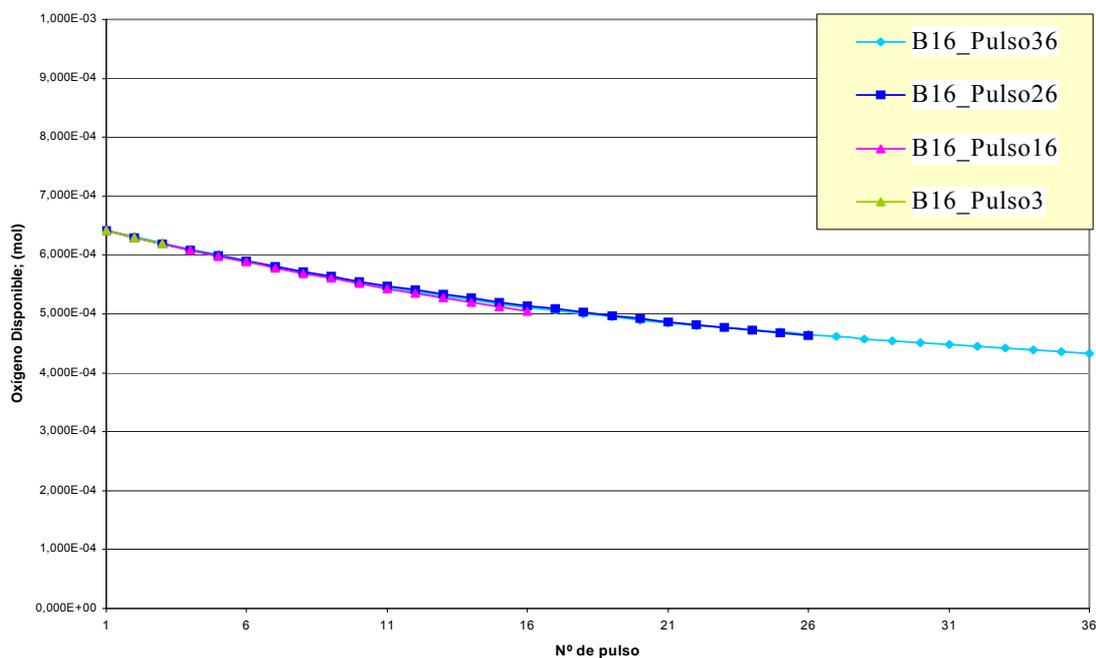


Figura N° 28: Comparación de la cantidad de oxígeno disponible en el catalizador B16; retirado en el pulso 3, 16 y 26.

Los resultados experimentales obtenidos corresponden con la tendencia esperada, es decir, la cantidad de oxígeno disponible en el catalizador disminuye a medida que aumenta el número de pulsos de n-butano alimentados al reactor y por ende disminuye el estado de oxidación del catalizador, detalle que se comprueba con los análisis XPS realizados. Los análisis determinan que para el pulso 3 parte del Vanadio se encuentra en especies V^{+4} mientras que para el pulso 36 las especies de V^{+4} se encuentran en mayor cantidad junto a las especies V^{+5} , es decir que es menor el estado de oxidación del catalizador en el pulso 36. (Ver apéndice F).

Se obtuvo un alto grado de reproducibilidad entre los cuatro experimentos realizados, debido a que las gráficas representadas en la Figura N° 28 se superponen prácticamente una con las otras. La cantidad de oxígeno disponible

presente en el catalizador al final de cada experimento presenta el siguiente comportamiento: B16_pulso 36<B16_pulso26<B16_pulso 16<B16_pulso 3.

El hecho de que en el experimento realizado hasta el pulso 36 exista oxígeno disponible en el catalizador, coincide con los resultados obtenidos por Pantazidis y col. (1998); e indica que para agotar la cantidad total de oxígeno disponible en el catalizador es necesario realizar pruebas catalíticas para un número de pulsos mayor a 36.

4.8.- COMPARACION DEL OXÍGENO DISPONIBLE EN CADA CATALIZADOR EN FUNCION DEL NÚMERO DE PULSOS.

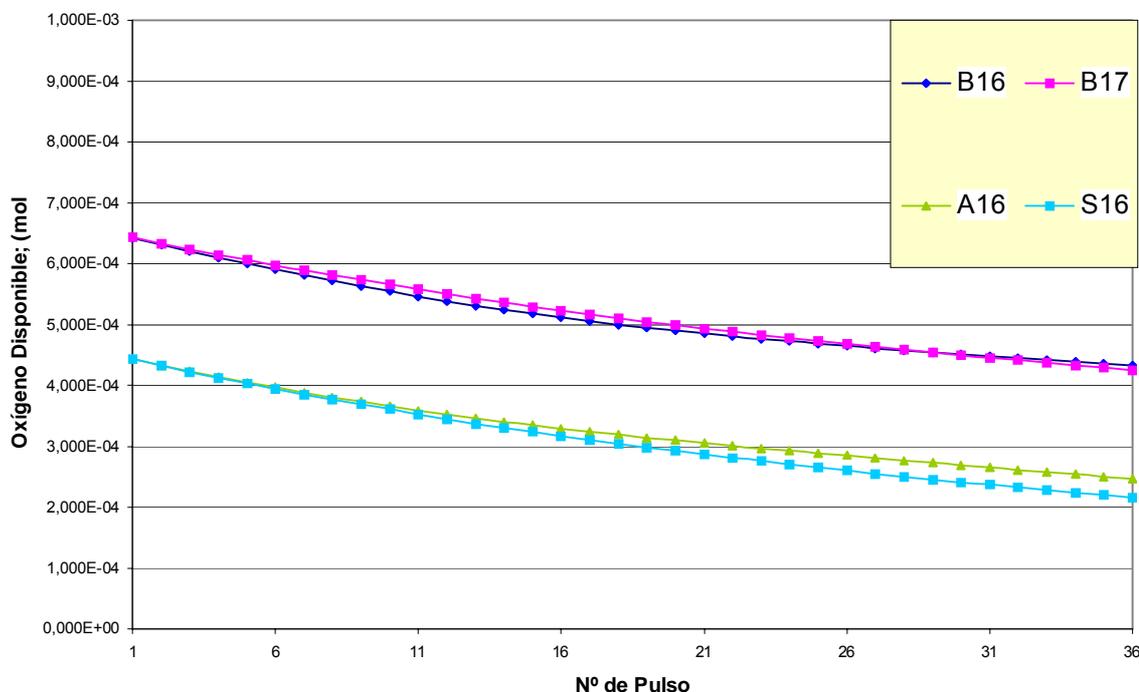


Figura N° 29: Comparación de la cantidad de oxígeno disponible sobre cada uno de los catalizadores utilizados.

En la Figura N° 29 se muestra la cantidad de oxígeno disponible en el catalizador, sobre los ensayos realizados con los catalizadores B16, B17, A16 Y S16, llevando a cabo la reacción de DHOX a una temperatura de 550°C, hasta el pulso 36.

Puede observarse que los resultados obtenidos coinciden con las tendencias esperadas, es decir, la cantidad de oxígeno disponible en los catalizadores disminuye con el aumento del número de pulsos de n-butano alimentados al reactor.

El oxígeno disponible en los catalizadores máscicos es mayor al oxígeno disponible para los catalizadores soportados. Este comportamiento es lógico, ya que la masa de la fase activa contenida en los catalizadores soportados es 30%

menor a la masa de la fase activa correspondiente a los catalizadores másicos. Esta fase activa es la que posee el oxígeno correspondiente a cada catalizador. Por lo tanto, el oxígeno disponible en los catalizadores soportados es menor al de los catalizadores másicos, debido a que la masa activa de la fase activa de los primeros es menor a la de los últimos.

La cantidad de oxígeno disponible para el catalizador soportado sobre sílice siempre es menor a la cantidad de oxígeno disponible para el soportado sobre alfa alúmina empleado. Esto es debido a que la sílice posee un área superficial mayor y a consecuencia hay una mejor distribución de la fase activa, por lo cual, el oxígeno presente en el catalizador tendrá una menor resistencia para desplazarse hacia la superficie del catalizador.

Para cada uno de los catalizadores empleados se verifica que en el pulso 36 existía oxígeno disponible, por lo cual se puede afirmar que estos resultados también se comparan con los obtenidos por Pantazidis y col. (1998).

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones derivadas de los análisis realizados a los resultados experimentales obtenidos:

- ✓ A medida que disminuye el estado de oxidación del catalizador, disminuye la actividad del mismo y la selectividad hacia el butadieno.
- ✓ Se verificó que la conversión de butano disminuye con el aumento del número de pulsos del reactante, alcanzando la mayor conversión en el primer pulso.
- ✓ A partir del segundo pulso de reactante alimentado, la disminución de la conversión no es tan pronunciada en comparación a la disminución de la conversión existente entre los pulsos 1 y 2.
- ✓ Sobre la base de una misma cantidad de fase activa, se obtuvo mayores conversiones en los catalizadores soportados, siguiendo el siguiente orden: XS16>XA16>B16>B17.
- ✓ Sobre una igual masa total de catalizador, las conversiones alcanzadas empleando los catalizadores máxicos fueron mayores, siguiendo el siguiente orden: XB16> XB17> XS16>XA16.
- ✓ La conversión obtenida en el ensayo realizado a 550°C fue mayor a la alcanzada a 530 °C.
- ✓ La selectividad hacia el butadieno disminuye con respecto al aumento del número de pulsos de n-butano alimentados al reactor, mientras que la selectividad hacia los butenos aumenta.

- ✓ La selectividad hacia los óxidos de carbono es máxima en un primer pulso, luego se mantiene constante en valores bajos.
- ✓ La selectividad hacia los productos de craqueo es la más baja de todos los productos, manteniéndose casi constante durante todo el intervalo de pulsos trabajados.
- ✓ En los catalizadores soportados la selectividad hacia el butadieno se mantiene constante, siendo la mayor estabilidad la del catalizador S16.
- ✓ La conversión alcanzada en la primera reducción del catalizador es mayor a la conversión obtenida en la segunda reducción.
- ✓ Se determinó que para agotar la cantidad de oxígeno total disponible debe llevarse a cabo la DHOX alimentado una cantidad de pulsos superior a 36.
- ✓ El oxígeno disponible en los catalizadores másicos siempre es mayor al oxígeno disponible en los catalizadores soportados, durante todo el intervalo de pulsos alimentados.

RECOMENDACIONES

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

- ✓ Llevar a cabo el trabajo experimental bajo un sistema de automatización para la inyección de pulsos del reactante, con la finalidad de ampliar la cantidad del número de pulsos alimentados y así poder establecer una mejor comparación con los resultados obtenidos por otros investigadores.

- ✓ Realizar estudios en los cuales se lleven a cabo más de dos reducciones para un mismo catalizador y así realizar un estudio más profundo del grado de desactivación de los centros activos presentes en la fase activa.

- ✓ Realizar estudios experimentales en los cuales la cantidad másica de la fase activa sea igual, tanto en los catalizadores soportados como en los másicos, con el objetivo de establecer una comparación más precisa en cuanto a actividad y estabilidad.

BIBLIOGRAFÍA

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.

Armas, N., López Nieto, J.M., Papa, J., Solsona, B. Y Briceño, A., (2003). “Kinetics and Mechanism of the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane Over a SiO₂ – Supported VMgO Catalyst”. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*. Vol. 26, págs 117-126.

Blanco, C. y Reinoso, N., (2000). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre catalizadores V-Mg/SiO₂”. Trabajo Especial de Grado. UCV.

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

Blasco, T., Concepción P., López Nieto, J.M. and Pérez Pariente, J., (1995). “Influence Acid-Base Carácter of Supported Vanadium Catalyst on their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation on n-Butane”. *Journal of Catalysis* 157, 271-282.

Blasco, T., Galli, A., J.M., López Nieto, J.M. y Trifiró, F. (1997). “Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n-Butane on VO_x/Al₂O₃ Catalyst”. *Journal of Catalysis*, N° 169.

Briceño, A. (2001). “Mecanismo y Cinética de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador VMg/SiO₂”. Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

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”.

Concepción, P., Galli, A., López Nieto, J.M., Dejoz, A. And Vásquez, M.I.,(1996). “On the Influence of the Acid-Base Carácter of Catalystst on the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes”. Topics in Catalysis 3, 451-460.

Corma, A., López Nieto, J.M. and Paredes, N., (1993). “Preparations of VMgO Catalysts: Nature of Active Species Precursors” Applied Catálisis A: General, 104, 161-174.

Corma, A., López Nieto, J.M., Paredes, N., Pérez, M., Shen, Y., Gao, H. And Suib, S.L., (1992). “Studies in Surface Science and Catálisis”. Applied Catálisis A., 72, 213.

Creaser, D., Andersson, B., Hudgins, R.R., y Silverston, P.L., (1998). “Transient Kinetic Analysis of the Oxidative Dehydrogenation of Propane”. Journal of Catalysis, 182. Págs 264-269.

Cuervo, N. y Granieri, S., (2002). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores VMgO Promovidos y Soportados”. Trabajo Especial de Grado. UCV.

Dávila, K. y Ojeda, D., (2006). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores Másicos y Soportados de Óxidos de Vanadio y Magnesio. Preparación, Comprobación y Comparación de su Comportamiento”. Trabajo Especial de Grado. UCV.

Dejoz, A., (1995). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores de Óxido de Vanadio soportado”. Universidad de Valencia. España.

Dejoz A., López Nieto, J.M., Melo, F. y Vásquez, M.I. (1997). “Kinetic Study of the Oxidation of n-Butane on Vanadium Oxide Supported on Al/Mg Mixed Oxide”. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, N° 36.

De Risi, L. y Rosillo, C., (2003). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y n-Pentano sobre Catalizadores VMgO Soportados y Promovidos”. Trabajo Especial de Grado. UCV.

Emmett, P. (1954). “Catálisis, Fundamental Principal”. Vol. 1, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York.

Farias y Pedroza (2005). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano en contacto directo con oxígeno sobre catalizadores de óxido de magnesio y vanadio promovidos con molibdeno y galio”. Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

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.

Levenspiel, O. (1975). “Ingeniería de las Reacciones Químicas”. Editorial Reverté. Barcelona-España. Págs. 505-560, 591-593.

López Nieto, J.M., Coenraads, R., Dejoz, A. And Vásquez, M.I., (1997). “The Role of Metal Oxides as Promoters of $V_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane”. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 110, 443-452.

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.

Mamedov, E.A. and Córtes-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.

Mc Ketta, John (1978). “Enciclopedia of Chemical Processing and Design”. Vol 14. United State of America: Marcel Dekker.

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.

Murgia, V., Sham, E., Gottifredi, J.C., y Farfan Torres, E.M. (2004). “Oxidative Dehydrogenation of Propane and n-Butane over Alumina supported”. Simposio de Cartagena Colombia.

Owens, L., Kung, H.H. (1993). “Journal Catalyst”.

Pantazidis, A., Bucholz, S.A., Zhanthoff, H.W., Schuurman, Y. Y Mirodatos, C. “A Tap Reactor Investigation of the Oxidative Dehydrogenation of Propane Over a VMgO Catalyst” (1998). Catalysis Today 40, págs. 207-214.

PDVSA GAS. “Venezuela Gas Natural”. (2001). Pág. 25-26, 29. Publicación de la Industria Petrolera. N°6.

Perry, R., (1996). “Manual del Ingeniero Químico”. 6ta. Edición. Mc Graw-Hill. México. Tomo II, 4-13, 4-41.

Piloneta, L., (2001). “Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores VMgO Soportados y VMgO Promovidos con Galio y Antimonio”. Trabajo Especial de Grado. UCV.

Shanghai, Ge., Changhou, L., Shouchen, Z., y Zihua, L. (2003). “Effect of Carbon Dioxide on the Reaction performance of Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over VMgO Catalyst”. Chemical Engineering Journal, N° 94, pág 121-126.

Sien Hew Sam, D., Soenen, V. y Volta, J.C., (1990). “Oxidative Dehydrogenation of Propane over VMgO Catalyst”. Journal of Catalysis, N° 123, pág 417-435.

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.

Solsona, B., Dejoz, A., Vásquez, M.I., Márquez, F. y López Nieto, J.M. (2001). “SiO₂ – supported vanadium magnesium mixed oxides as selective catalyst for the oxydehydrogenation of short Caín alkanes”. Applied Catalysis A., N° 208, pág 99-110.

Smith, J.M. (1991). “Ingeniería de la Cinética Química”. McGraw Hill, México.

Rojas M., Padilla A. (2003). “Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre un catalizador de Óxido de Magnesio y Vanadio soportado sobre 30% en peso de α -Al₂O₃. Estudio detallado del efecto de las variables operativas”. Trabajo Especial de Grado. UCV.

Rosato, G., Malaver R. (2004). “Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre un catalizador de Óxido de Magnesio y Vanadio VMgO promovidos con Molibdeno y Galio. Efecto de la concentración del promotor”. Trabajo Especial de Grado. UCV.

Vidal, R. y Hohm , K.L. (2003). “Effect of Cristal size on Oxidative Dehydrogenation of Butane on VMgO Catalyst”. Journal of Catalysis, N° 221. Pág 127-136.

Volpe, M., Toneto, G., y De Lasa, H. (2004). “Butane Dehydrogenation on Vanadium supported Catalyst Ander Oxygen free atmosphere”. Applied Catalysis A.

APÉNDICE A.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**3.6.1 Tratamiento del catalizador fresco.-**

- a. Pesar 1,00 gr de catalizador fresco en una balanza analítica.
- b. Colocar la masa de catalizador fresco en una pieza para empastillaje.
- c. Aplicar una carga de 5 Ton de peso durante 2 min a la pieza de empastillaje que contiene el catalizador fresco empleando una prensa.
- d. Retirar el catalizador en forma de pastilla de la pieza para empastillaje y trituirarlo en un mortero de ágata.
- e. Tamizar el catalizador trituirado usando los tamices moleculares Sieve N°30 (600 μ m) y N°60 (250 μ m) respectivamente.
- f. Colocar las partículas retenidas en el tamiz Sieve N° 60 (250 μ m) en un vidrio de reloj y secarlo en la estufa durante 24 horas.
- g. Pesar 0,20 gramos en la balanza analítica del catalizador seco e introducirlo en el micro-reactor para formar el lecho catalítico.

3.6.2 Montaje del lecho catalítico.-

- a. Se coloca una capa de lana de vidrio de aproximadamente $\frac{1}{4}$ cm en un extremo del micro-reactor.
- b. Se llena una porción del microreactor con carburundum entre la capa de lana de vidrio y cierto extremo en el centro del micro-reactor.
- c. Se agrega una capa de lana de magnesia de aproximadamente $\frac{1}{4}$ cm, para evitar que el carburundum se mezcle con el catalizador.
- d. Se agregan los 0.2 gramos de catalizador, de manera tal que el catalizador se ubique exactamente en el centro del micro-reactor.
- e. Se coloca otra capa de lana de magnesia de aproximadamente $\frac{1}{4}$ cm, para evitar que el catalizador se mezcle con el carburundum que se va a colocar en el otro extremo.
- f. Se rellena el resto del espacio interior del micro-reactor con carburundum.
- g. Por último se coloca otra capa de lana de vidrio de aproximadamente $\frac{1}{4}$ cm en el otro extremo del micro-reactor.

3.6.3 Oxidación del Catalizador.-

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

- a. Verificar que el sistema R-01 no esté conectado al cromatógrafo, para evitar que el cromatógrafo se quemara por acción del aire.
- b. Colocar la válvula V-07 en posición para transporte de aire.
- c. Abrir la válvula V-01 de la bombona de aire sintético.
- d. Se aumenta la temperatura del horno del reactor $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta llegar a 600°C o 700°C (según sea el caso), manteniendo esta temperatura durante 3 horas empleando el controlador de temperatura TC-01.

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

Antes que todo se ajustan las variables del controlador de temperatura (TC-01) del micro-reactor de manera tal que se mantenga la temperatura en 550°C .

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

Encendido del Cromatógrafo:

- a. Colocar la válvula V-07 en posición para el transporte de Nitrógeno.
- b. Abrir la válvula de la bombona de Nitrógeno (V-2) y realizar una purga durante 5 min al reactor antes de conectarlo al cromatógrafo.
- c. Conectar el micro-reactor (R-01) al cromatógrafo de gas (A-01).
- d. Abrir la válvula de la bombona de Nitrógeno para el cromatógrafo (V-3)
- c. Encender el cromatógrafo de gas HP5840-A
- d. Se calibran los parámetros y flujos del cromatógrafo, de manera tal que se alcancen las condiciones necesarias para realizar las pruebas experimentales. Para ello se han de abrir las bombonas de hidrógeno (B-03, B04) y aire (B-05).
- e. Al terminar de controlar los flujos, se presiona el botón de ignición y se verifica que la llama este encendida.

- f. Se envía desde el computador hasta el cromatógrafo el Método de Control, contenido en el programa “HP 4890”. Esto se hace para que se alcancen las condiciones necesarias en el cromatógrafo para el análisis de las muestras y así obtener los resultados cromatográficos.
- g. Se espera aproximadamente 30 min. para que el sistema alcance condiciones estacionarias.
- h. Una vez alcanzadas las condiciones estacionarias, se abre la válvula de la bombona de n-Butano (V-06).
- i. Se abre la válvula (V-08) que surte de n-Butano a la válvula de 6 vías (V-09). Esta válvula llena al rizo de la válvula de 6 vías, el cual tiene una capacidad de 1 cc.
- j. Luego de haber transcurrido 1 minuto se cierra la válvula V-08.
- k. Antes de inyectar el n-butano, se envía la adquisición del Método de Control contenido en el programa “HP 4890”. Esto se realiza con la finalidad de preparar al cromatógrafo el fin de numerar cada prueba.
- l. Luego se procede a inyectar el pulso de n-butano al micro-reactor, colocando la válvula de 6 vías (V-09), en posición para el transporte de n-Butano. Al mismo tiempo que se pulsa el botón start del integrador.
- m. Cuando transcurre el tiempo de 30 segundos, se cierra la misma. Se espera que el programa suministre el reporte del análisis cromatográfico.
- n. Luego se continúa con la inyección de n-butano al sistema repitiendo procedimiento experimental desde el paso g hasta el paso k.
- o. El procedimiento culmina cuando se alcance el objetivo deseado.
- p. En caso de continuar la evaluación con otro catalizador se desmonta el lecho catalítico, sino se procede a oxidar el catalizador usado siguiendo los pasos de oxigenación (3.6.3).

Apagado del Cromatógrafo:

- a. Se manda el Método Frió stand by.
- b. Cerrar las válvulas del cromatógrafo.
- c. Cerrar la bombona de aire sintético (B-05) y el Hidrógeno (B-04).
- d. Esperar que bajen las temperaturas del cromatógrafo para apagarlo.
- e. Cerrar la válvula de Hidrógeno del cromatógrafo (B-03).

3.6.5 Desmontaje del lecho catalítico.-

- a. Desconectar el micro-reactor del sistema (R-01).
- b. Se extrae y se desecha la lana de vidrio colocada en los extremos del micro-reactor así como también el carburundum.
- c. Se extraen y se desechan las capas de lana de magnesia que están situadas entre el carburundum y el catalizador.
- d. Se extrae el catalizador y se traspasa a un recipiente debidamente identificado con n-hexano.
- e. Se lava el micro-reactor con agua y jabón, y posteriormente se seca con aire comprimido y se mete a la estufa durante 5 min. En caso de utilizar otro catalizador se cura el reactor con Ácido nítrico.

APÉNDICE B.- CÁLCULOS DE SELECTIVIDAD Y CONVERSIÓN

En la siguiente sección se muestran las ecuaciones y cálculos que fueron empleados para obtener los resultados deseados.

1. Cálculo del Flujo molar de gas reactante:

$$\tau = \frac{W_{cat}}{\dot{F}} \quad (12)$$

Donde:

τ : tiempo de contacto entre el reactante y el catalizador ($(g_{cat} / moles_{totales} \cdot min^{-1})$)

W_{cat} : masa del catalizador (g)

\dot{F} : flujo molar del gas reactante (mol / min)

$$\tau = 50 g_{cat} / moles_{totales} \cdot min^{-1}$$

Para una masa de catalizador de 0,2 g:

$$\dot{F} = \frac{0,2000 g_{cat}}{50 g_{cat} / (moles_{totales} \cdot min^{-1})}$$

$$F = 4 \cdot 10^{-2} moles_{totales} \cdot min^{-1}$$

2. Cálculo de la conversión del butano:

$$X_{But} = \left(1 - \frac{A_{But}}{A_{Total}} \right) \cdot 100 \quad (13)$$

Cálculo tipo para B16 Reducido hasta el pulso 16, primer pulso:

$$X_{But} = \left(1 - \frac{(177320352) pA \cdot s}{(313594798) pA \cdot s} \right) \cdot 100 = 43,5\%$$

Donde:

X_{But} : conversión de Butano (%)

A_{But} : área cromatográfica del butano ($pA \cdot s$)

A_{Total} : área cromatográfica de todos los compuestos que intervienen en la DHOX de n-butano (reactivos+productos) ($pA \cdot s$)

3. Cálculo de la selectividad hacia el butadieno:

$$S_{But} = \left(\frac{A_{Butad}}{A_{Total}} \right) \cdot 100 \quad (14)$$

Donde:

S_{Butad} : selectividad hacia el butadieno (%)

A_{Butad} : área cromatográfica del butadieno ($pA \cdot s$)

Cálculo tipo para B16 Reducido hasta el pulso 16, primer pulso:

$$S_{But} = \left(\frac{90659545}{313594798} \right) \cdot 100 = 66,5\%$$

4. Cálculo de la selectividad hacia los butenos:

$$S_{Butenos} = \left(\frac{A(1-buteno) + A(T-2buteno) + A(cis-2buteno)}{A_{Total}} \right) \cdot 100 \quad (15)$$

Donde:

$S_{Butenos}$: selectividad hacia los butenos (%)

$A(1-buteno)$: área cromatográfica del 1-buteno ($pA \cdot s$)

$A(T-2buteno)$: área cromatográfica del trans-2buteno ($pA \cdot s$)

$A(cis-2buteno)$: área cromatográfica del cis-2buteno ($pA \cdot s$)

Cálculo tipo para el catalizador B16 reducido hasta el pulso 16, primer pulso:

$$S_{Butenos} = \left(\frac{(8594799 + 5074567 + 5651394)}{313594798} \right) \cdot 100 = 14,2\%$$

5. Cálculo de la selectividad total:

$$S_{total} = (S_{Butad} + S_{Butenos}) \quad (16)$$

Donde:

S_{Total} : selectividad total (%)

Cálculo tipo para el catalizador base reducido hasta el pulso 16 (primer pulso):

$$S_{total} = (66,5\% + 14,2\%) = 80,7\%$$

6. Cálculo de la conversión del n-butano en los catalizadores soportados, tomando como base la misma masa de fase activa de los catalizadores másicos:

$$X^{\bullet} = \frac{X_{But}}{0,7} \quad (17)$$

Donde:

X^* : Conversión del butano para el catalizador soportado, con una masa de fase activa igual a la de los catalizadores másicos.

$$X^* = \frac{32,13\%}{0,7} = 45,9\%$$

APÉNDICE C.- TABLA DE RESULTADOS

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

Nomenclatura empleada en las tablas:

X: Conversión de n-butano (%)

X°: Conversión de n-butano para los catalizadores soportados, con misma masa de fase activa que los catalizadores máxicos (%)

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

S_{etileno}: Selectividad hacia el etileno (%)

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

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

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

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

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

TABLA N°8: B16 Reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	43,46	13,82	3,95	1,52	3,72	6,31	4,15	66,53
2	29,11	4,77	2,27	1,44	6,29	9,11	6,67	69,46
3	27,20	4,66	2,22	1,20	6,88	9,77	7,64	67,63
4	26,10	4,37	2,27	1,75	6,98	9,53	7,38	67,72
5	24,44	4,45	2,21	1,61	7,47	9,96	7,84	66,46
6	24,33	4,58	3,05	1,64	7,29	9,31	7,47	66,66
7	23,30	4,71	2,64	1,43	7,06	9,01	7,21	67,94
8	22,26	4,46	2,60	1,68	7,67	9,29	7,71	66,59
9	21,07	4,31	2,41	1,45	8,08	9,44	7,98	66,34
10	20,46	4,54	2,67	1,68	8,21	9,33	8,03	65,54
11	19,18	4,31	2,25	1,33	8,62	9,53	8,28	65,67
12	18,87	4,60	2,45	1,56	8,57	9,42	8,16	65,24
13	17,36	4,27	2,58	1,59	9,08	9,91	8,68	63,89
14	17,02	4,22	2,24	1,76	9,26	9,95	8,81	63,75
15	16,80	4,15	2,33	1,62	8,65	9,45	8,20	65,60
16	15,38	3,83	2,22	1,55	9,82	10,75	9,40	62,44
17	15,16	4,15	2,30	1,86	10,14	10,65	9,48	61,41
18	14,75	4,00	2,30	1,96	10,35	10,55	9,53	61,30
19	14,60	3,89	2,32	1,89	10,35	10,84	9,61	61,10
20	13,57	3,93	2,36	1,85	11,06	11,62	10,29	58,90
21	12,88	4,00	2,18	2,16	11,44	11,91	10,58	57,72
22	12,32	3,94	2,39	2,12	11,71	12,53	10,99	56,31
23	12,21	3,98	2,39	2,16	12,02	12,39	11,14	55,92
24	11,57	3,91	2,39	2,25	12,47	13,09	11,61	54,28
25	11,54	3,87	2,43	2,29	12,61	12,90	11,62	54,28
26	11,27	3,95	2,45	2,32	12,94	13,08	11,57	53,69

TABLA N°9: B16 Reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	42,20	14,28	3,39	1,58	3,66	6,98	4,29	65,82
2	30,26	5,29	3,04	1,54	5,76	9,23	6,55	68,59
3	28,51	5,07	2,51	1,49	6,18	9,63	6,93	68,19
4	27,33	5,14	2,47	1,48	6,43	9,69	7,12	67,67
5	25,89	4,92	2,41	1,47	6,70	9,90	7,36	67,23
6	24,70	4,96	2,51	1,48	6,95	9,95	7,55	66,60
7	24,16	4,98	2,41	1,49	7,11	9,75	7,55	66,71
8	23,40	4,98	2,81	1,48	7,29	9,61	7,62	66,21
9	22,89	4,90	2,74	1,53	7,40	9,45	7,63	66,35
10	21,83	4,96	2,84	1,50	7,69	9,55	7,81	65,64
11	21,59	4,80	2,97	1,53	7,84	9,13	7,74	65,99
12	20,49	4,87	2,59	1,57	8,12	9,40	7,99	65,45
13	20,23	4,69	3,01	1,61	8,28	9,24	8,01	65,16
14	19,61	4,75	2,95	1,65	8,50	9,23	8,11	64,82
15	18,77	4,56	2,87	1,69	8,99	9,71	8,57	63,62
16	18,31	4,65	2,35	1,73	9,04	9,42	8,45	64,35

TABLA N°10: B16 Reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	42,39	14,86	4,74	1,92	3,57	6,01	4,27	64,64
2	30,41	6,28	3,60	1,74	5,71	8,07	6,34	68,27
3	28,27	5,97	3,59	2,02	6,13	8,34	6,66	67,30

TABLA N°11: B16 Reducido 2 veces hasta el pulso 36 (Primera Reducción).

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	39,80	15,45	2,99	1,00	3,62	9,25	5,16	62,53
2	28,89	4,61	1,97	0,95	4,98	11,86	7,13	68,50
3	27,76	4,22	1,93	0,93	5,33	12,41	7,61	67,57
4	25,68	4,46	2,02	0,94	6,22	12,97	8,40	64,99
5	24,24	4,63	2,21	0,95	6,44	13,04	8,60	64,14
6	24,36	4,54	2,09	0,93	6,91	13,26	8,98	63,28
7	23,49	4,76	2,10	0,94	7,21	12,63	8,93	63,43
8	23,21	4,77	2,10	0,92	7,36	12,18	8,84	63,83
9	22,42	4,84	2,13	0,93	7,53	12,15	8,92	63,50
10	21,44	5,01	2,23	0,95	7,79	12,20	9,11	62,71
11	21,44	5,03	2,18	0,95	7,86	11,13	8,69	64,16
12	21,24	5,26	2,51	0,98	7,91	11,16	8,72	63,46
13	19,22	5,24	2,52	1,03	8,33	11,17	8,94	62,77
14	18,41	4,98	2,31	1,04	8,38	11,63	9,11	62,55
15	16,25	4,58	2,27	1,11	9,00	12,58	9,73	60,73
16	15,35	4,34	2,41	1,15	9,29	12,40	9,79	60,62
17	14,73	4,23	2,21	1,26	9,54	12,50	9,94	60,33
18	13,92	4,34	2,19	1,41	9,90	12,88	10,25	59,03
19	12,93	3,87	2,18	1,48	10,47	13,48	10,72	57,79
20	13,24	4,24	2,19	1,64	10,93	13,34	10,80	56,86
21	11,92	4,13	2,25	1,73	11,54	14,63	11,68	54,05
22	11,02	4,38	2,32	1,85	12,02	15,69	12,42	51,31
23	10,72	4,24	2,34	1,93	12,35	15,81	13,23	50,11
24	9,36	3,88	2,34	2,01	12,54	17,91	12,92	48,40
25	10,06	4,01	2,44	2,16	13,08	17,11	13,52	47,69
26	9,54	3,69	2,25	2,21	13,47	17,51	14,02	46,85
27	9,93	3,58	2,06	1,62	14,35	18,30	14,85	45,24
28	9,12	3,70	2,24	1,73	15,07	18,80	15,46	42,99
29	8,91	3,68	2,21	1,88	13,95	19,55	16,46	42,28
30	8,66	4,00	2,26	2,08	14,90	20,23	17,01	39,52
31	7,56	4,05	2,24	2,13	15,35	19,58	17,45	39,20
32	7,81	3,88	2,26	2,12	15,81	19,63	17,62	38,68
33	7,57	3,94	2,20	2,23	18,06	19,70	17,82	36,04
34	8,23	3,78	2,00	2,13	17,61	21,37	17,68	35,43
35	7,56	3,80	1,98	2,24	17,68	21,76	17,94	34,59
36	7,46	3,88	2,23	2,37	17,64	21,87	18,02	34,00

TABLA N°12: B16 Reducido 2 veces hasta el pulso 36 (Segunda Reducción), retirado coquificado.

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	36,68	13,03	3,14	1,32	4,60	8,85	5,29	63,76
2	26,07	4,72	2,92	1,09	6,33	10,97	7,27	66,70
3	24,74	4,72	2,08	1,54	6,72	11,51	7,77	65,66
4	24,04	4,81	2,13	1,13	6,69	11,12	7,54	66,58
5	22,79	4,43	1,58	1,21	7,25	11,70	8,10	65,73
6	23,07	5,03	2,59	1,14	7,05	11,03	7,81	65,36
7	22,72	4,94	1,70	1,24	7,25	10,87	7,91	66,09
8	22,49	5,15	2,66	1,15	7,25	10,55	7,80	65,43
9	21,56	4,97	2,40	1,14	7,50	10,60	7,93	65,45
10	20,84	5,06	2,48	1,12	7,49	10,50	7,90	65,44
11	20,25	5,22	2,36	1,14	7,44	10,00	7,70	66,15
12	19,37	4,89	2,18	1,16	7,75	10,35	8,03	65,65
13	19,19	4,95	2,20	1,16	8,09	10,29	8,18	65,12
14	18,49	4,88	2,20	1,19	8,36	10,23	8,32	64,82
15	17,46	4,73	2,39	1,25	8,78	10,48	8,66	63,71
16	17,35	5,13	2,60	1,39	9,02	11,33	9,00	61,52
17	14,98	4,29	2,14	1,46	9,68	11,74	9,66	61,04
18	13,82	4,11	2,08	1,56	10,37	12,53	10,32	59,02
19	13,79	4,18	2,09	1,64	10,62	11,83	10,16	59,48
20	13,18	4,18	2,09	1,74	11,07	11,88	10,40	58,64
21	13,24	3,97	1,96	1,79	11,17	11,76	10,39	58,95
22	11,49	4,16	2,08	1,99	12,25	13,30	11,60	54,61
23	10,43	3,99	2,10	2,09	12,84	14,27	12,32	52,38
24	10,23	4,00	2,24	2,21	13,21	14,33	12,49	51,51
25	9,55	3,84	2,19	2,32	13,60	15,76	13,10	49,19
26	9,28	3,07	1,97	2,46	14,15	15,60	13,56	49,18
27	8,58	3,45	2,19	2,51	14,32	17,02	13,97	46,55
28	9,06	3,45	2,22	2,59	14,63	15,13	13,48	48,48
29	8,91	3,22	2,28	2,70	14,87	15,52	13,77	47,64
30	8,57	3,01	2,24	2,74	15,09	16,04	14,08	46,81
31	8,23	2,81	2,16	2,74	15,21	17,47	14,53	45,09
32	8,46	2,79	2,19	2,78	15,50	16,39	14,50	45,84
33	8,35	2,63	2,11	2,70	15,40	16,97	14,44	45,75
34	8,13	2,57	2,20	2,77	15,67	17,43	14,79	44,58
35	8,14	2,48	2,03	2,78	15,76	17,61	14,90	44,44
36	8,25	2,43	2,12	2,74	15,94	16,22	14,48	46,07

TABLA N°13: B17 Reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	36,72	10,11	2,96	1,44	6,55	9,98	6,81	62,14
2	26,29	4,02	2,19	1,47	7,80	12,74	8,64	63,14
3	23,99	4,15	2,15	1,48	7,95	12,85	8,78	62,64
4	22,81	4,11	2,37	1,42	8,08	12,67	8,88	62,46
5	22,47	4,11	2,20	1,42	7,99	12,21	8,74	63,32
6	21,20	4,10	2,45	1,38	8,25	12,27	8,99	62,55
7	20,16	4,18	2,54	1,32	8,40	12,22	9,13	62,20
8	19,90	4,17	2,49	1,36	8,46	11,92	9,10	62,50
9	19,92	4,10	2,51	1,32	8,37	11,64	8,93	63,12
10	18,95	4,22	2,57	1,33	8,50	11,52	8,97	62,90
11	18,29	4,18	2,49	1,25	7,96	11,14	8,48	64,49
12	18,32	4,41	2,65	1,30	8,78	11,05	8,97	62,84
13	17,74	4,32	2,62	1,31	9,06	11,26	9,31	62,13
14	16,94	4,01	2,78	1,31	9,31	11,27	9,50	61,82
15	16,79	4,18	2,76	1,32	9,42	11,11	9,37	61,84
16	16,42	4,10	2,83	1,32	9,55	10,96	9,46	61,78
17	16,57	4,35	2,58	1,34	9,56	10,66	9,31	62,18
18	16,00	4,09	2,82	1,38	9,77	10,80	9,48	61,67
19	15,53	4,18	2,85	1,42	9,98	10,84	9,60	61,14
20	15,79	4,24	2,39	1,46	9,90	10,62	9,45	61,95
21	14,89	3,94	2,79	1,47	10,33	10,79	9,74	60,94
22	14,90	4,17	2,65	1,54	10,35	10,67	9,59	61,03
23	14,94	3,88	2,59	1,70	11,13	11,86	10,55	58,29
24	13,53	3,72	2,22	1,78	11,50	12,49	10,99	57,30
25	13,08	3,82	2,21	1,86	11,69	12,45	11,08	56,89
26	13,07	3,73	2,15	1,95	11,79	12,28	11,01	57,08

TABLA N°14: B17 Reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	34,09	9,95	2,22	1,42	7,11	9,84	7,13	62,31
2	23,41	4,06	1,94	1,52	8,22	12,90	9,13	62,23
3	21,49	4,00	1,99	1,68	8,55	13,15	9,43	61,20
4	20,50	4,09	2,36	1,49	8,57	13,03	9,48	60,99
5	20,10	4,16	2,11	1,49	8,43	12,41	9,22	62,18
6	19,40	4,15	2,39	1,44	8,57	12,48	9,34	61,63
7	17,73	3,90	1,93	1,48	9,05	13,11	9,99	60,54
8	17,69	4,09	2,46	1,40	8,84	12,46	9,63	61,12
9	17,41	4,04	2,29	1,39	8,86	12,35	9,64	61,44
10	16,86	4,24	2,69	1,41	9,04	12,10	9,71	60,81
11	15,81	4,02	2,68	1,38	9,27	12,47	9,95	60,24
12	15,33	4,00	2,66	1,34	9,47	12,32	10,06	60,15
13	15,69	4,35	2,59	1,36	9,37	11,82	9,74	60,76
14	15,15	4,31	2,64	1,36	9,53	11,84	9,90	60,43
15	15,13	4,26	2,61	1,42	9,41	11,90	9,86	60,54
16	14,47	4,07	2,82	1,39	9,71	11,73	9,99	60,30

TABLA N°15: B17 Reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	28,87	11,31	4,53	2,36	5,34	10,24	6,73	59,48
2	23,41	4,74	2,94	2,05	6,33	13,64	8,60	61,69
3	22,35	4,99	2,86	1,98	6,26	12,65	8,19	63,06

TABLA N°16: B17 Reducido 2 veces hasta el pulso 36 (Primera Reducción).

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	36,12	10,14	3,10	1,54	6,32	9,96	6,67	62,28
2	25,55	4,11	2,01	1,56	7,66	12,61	8,48	63,58
3	24,22	4,17	2,07	1,54	7,67	12,63	8,56	63,36
4	22,76	4,16	2,17	1,50	7,86	12,70	8,83	62,79
5	21,73	4,19	2,24	1,47	7,99	12,59	8,93	62,60
6	20,54	4,16	2,49	1,44	8,27	12,57	9,17	61,90
7	19,25	4,11	2,47	1,40	8,57	12,67	9,48	61,30
8	19,87	4,22	2,37	1,40	8,39	11,86	9,07	62,69
9	19,73	4,36	2,64	1,39	8,41	11,52	8,91	62,77
10	18,75	4,38	2,65	1,36	8,73	11,58	9,18	62,13
11	18,81	4,15	2,62	1,36	8,55	11,58	9,17	62,57
12	19,17	4,37	2,53	1,34	8,50	11,00	8,87	63,39
13	18,00	4,40	2,63	1,34	8,89	10,99	9,06	62,69
14	17,22	4,43	2,69	1,33	9,14	11,03	9,29	62,09
15	17,25	4,50	2,69	1,34	9,15	10,72	9,17	62,43
16	16,14	4,12	2,30	1,37	9,58	10,95	9,52	62,17
17	16,71	4,14	2,58	1,36	9,08	11,14	9,22	62,47
18	15,09	3,86	2,86	1,44	9,98	11,45	9,91	60,51
19	14,43	4,14	2,55	1,51	10,22	11,32	10,01	60,25
20	14,24	4,14	2,31	1,64	10,41	11,25	10,04	60,21
21	13,56	4,01	2,70	1,67	10,64	11,47	10,19	59,32
22	13,30	4,12	2,45	1,80	10,91	11,55	10,41	58,75
23	13,02	4,02	2,41	1,74	11,04	11,51	10,44	58,83
24	12,55	3,98	2,76	0,19	11,42	11,75	10,72	59,17
25	12,39	3,86	2,48	1,79	11,54	11,74	10,75	57,84
26	11,90	3,79	2,44	1,91	11,95	12,27	11,14	56,50
27	11,57	3,76	2,24	1,95	12,23	12,26	11,27	56,29
28	11,59	3,77	2,16	1,94	12,46	12,29	11,38	56,00
29	11,02	3,78	2,31	2,12	12,95	12,89	11,88	54,07
30	10,99	3,81	2,28	2,11	13,30	13,09	12,08	53,33
31	10,81	3,80	2,26	2,15	13,65	13,33	12,35	52,46
32	10,23	3,74	2,18	2,22	14,12	14,08	12,92	50,73
33	10,26	3,73	2,29	2,30	14,44	14,23	13,16	49,85
34	10,13	3,69	2,23	2,35	14,83	14,48	13,38	49,04
35	9,53	3,57	2,22	2,40	15,29	15,27	13,88	47,37
36	9,50	3,54	2,26	2,50	15,57	15,75	14,25	46,14

TABLA N°17: B17 Reducido 2 veces hasta el pulso 36 (Segunda Reducción), retirado coquificado.

Pulso	X	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	32,02	9,66	2,07	1,32	6,87	11,41	7,48	61,19
2	22,96	3,10	1,92	1,26	9,04	15,35	9,82	59,52
3	20,60	2,98	1,77	1,19	9,13	16,04	10,96	57,93
4	21,13	2,96	2,02	1,27	8,78	14,78	10,04	60,16
5	18,64	3,08	2,07	1,24	9,58	15,19	10,71	58,13
6	18,34	2,96	2,01	1,12	9,70	14,75	10,69	58,77
7	17,53	3,16	1,84	1,19	9,99	14,97	10,83	58,03
8	17,54	3,24	1,97	1,16	10,00	14,25	10,66	58,72
9	17,20	3,30	2,19	1,17	9,97	14,08	10,60	58,70
10	17,03	3,39	2,23	1,16	10,03	13,67	10,54	58,97
11	16,09	3,36	2,21	1,16	10,29	13,85	10,81	58,31
12	16,03	3,47	2,26	1,17	10,33	13,54	10,63	58,60
13	15,68	3,47	2,27	1,15	10,41	13,30	10,68	58,71
14	15,68	3,51	2,29	1,14	10,57	12,88	10,51	59,10
15	15,36	3,57	2,30	1,15	10,70	12,73	10,48	59,07
16	16,26	3,46	2,48	1,14	10,16	12,08	10,14	60,54
17	15,44	3,72	2,38	1,18	10,48	12,06	10,31	59,89
18	14,09	3,48	2,32	1,14	11,15	12,64	10,83	58,46
19	14,16	3,62	2,37	1,12	10,89	12,47	10,83	58,70
20	13,76	3,63	2,42	1,21	11,38	12,41	10,83	58,12
21	13,41	3,64	2,42	1,25	11,35	12,39	10,74	58,21
22	12,91	3,67	2,48	1,29	11,61	12,60	10,97	57,38
23	12,83	3,67	2,48	1,29	11,59	12,35	10,89	57,72
24	12,57	3,69	2,50	1,34	11,68	12,43	10,96	57,41
25	12,52	3,71	2,52	1,34	11,73	12,19	10,87	57,64
26	12,13	3,66	2,48	1,37	11,89	12,30	11,02	57,27
27	12,20	3,76	2,16	1,43	12,01	12,14	10,99	57,51
28	11,69	3,68	2,09	1,45	12,23	12,37	11,20	56,98
29	11,32	3,62	2,51	1,52	12,44	12,71	11,46	55,73
30	11,61	3,68	2,04	1,55	12,42	12,20	11,22	56,90
31	11,18	3,64	2,13	1,62	12,67	12,43	11,49	56,03
32	12,14	3,83	2,57	1,63	12,25	11,82	10,96	56,94
33	11,02	3,68	2,03	1,72	13,09	12,67	11,72	55,10
34	10,86	3,68	2,20	1,79	13,32	12,62	11,87	54,53
35	10,61	3,61	2,16	1,82	13,65	12,87	12,14	53,74
36	10,61	3,69	2,11	1,91	13,82	12,90	12,23	53,35

TABLA N°18: A16 Reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	30,26	43,22	11,70	2,88	1,20	5,82	11,88	7,01	59,51
2	21,96	31,38	3,71	1,69	1,00	7,74	14,96	9,61	61,29
3	20,45	29,21	3,52	1,92	0,97	8,22	15,49	10,16	59,71
4	19,29	27,56	3,57	1,82	1,58	8,57	15,54	10,41	58,52
5	18,18	25,97	3,45	1,73	1,08	8,99	15,52	10,69	58,54
6	18,01	25,73	3,57	1,81	1,22	9,04	15,04	10,60	58,71
7	17,02	24,32	3,50	1,82	0,98	9,57	14,76	10,79	58,57
8	16,67	23,81	3,47	1,81	1,18	9,59	14,53	10,75	58,66
9	15,89	22,70	3,34	1,97	1,06	9,98	14,28	10,86	58,51
10	14,97	21,39	3,21	1,72	1,37	10,50	14,00	11,04	58,15
11	14,64	20,91	3,35	1,78	1,08	10,63	13,81	11,06	58,29
12	13,28	18,97	3,19	1,79	1,16	11,36	13,87	11,41	57,22
13	12,55	17,93	3,11	1,82	1,27	11,80	13,99	11,66	56,36
14	11,92	17,02	3,03	1,81	1,31	12,25	13,86	11,89	55,84
15	11,42	16,31	2,95	1,76	1,34	12,64	14,06	12,08	55,19
16	10,88	15,54	2,87	1,75	1,60	13,02	14,10	12,30	54,35
17	10,01	14,31	2,92	1,85	1,54	13,67	14,72	13,03	52,25
18	10,67	15,24	3,35	1,90	1,58	14,76	15,58	13,61	49,23
19	9,34	13,35	2,70	1,73	1,59	14,53	15,37	13,52	50,56
20	8,84	12,63	2,60	1,74	1,68	15,04	15,70	14,00	49,23
21	8,32	11,89	2,49	1,83	1,74	15,42	16,07	14,49	47,97
22	8,18	11,68	2,44	1,71	1,81	15,76	16,22	14,70	47,37
23	7,89	11,27	2,31	1,75	1,82	16,03	16,41	14,85	46,82
24	7,76	11,08	2,21	1,75	1,87	16,30	16,61	14,84	46,43
25	7,63	10,91	2,15	1,71	1,89	16,50	16,73	14,95	46,07
26	7,63	10,90	2,06	1,68	1,92	16,59	16,68	15,04	46,03

TABLA N°19: A16 Reducido hasta el pulso 16, retirado coquificado.

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	32,13	45,90	12,44	2,85	1,21	5,72	11,57	6,69	59,52
2	23,92	34,17	4,46	2,18	1,09	7,67	14,25	9,80	60,54
3	22,14	31,63	4,24	2,10	1,03	8,16	14,64	9,40	60,42
4	20,88	29,83	4,30	2,11	1,06	8,52	14,79	9,58	59,65
5	19,99	28,55	4,15	2,08	1,05	8,92	14,53	9,72	59,53
6	19,33	27,61	4,11	1,94	1,06	9,45	13,99	9,77	59,68
7	18,06	25,80	4,05	2,07	1,08	9,71	14,00	10,06	59,02
8	17,09	24,42	3,97	2,09	1,13	10,08	13,67	10,22	58,84
9	16,27	23,24	3,75	2,09	1,17	10,53	13,51	10,39	58,56
10	15,01	21,45	3,70	2,16	1,27	11,01	13,46	10,94	57,46
11	14,27	20,39	3,62	2,23	1,39	11,51	13,23	11,20	56,81
12	13,13	18,76	3,47	2,27	1,52	12,07	13,46	11,66	55,56
13	12,73	18,19	3,50	2,40	1,69	12,79	13,46	11,81	54,34
14	11,91	17,01	3,37	2,44	1,82	13,21	13,88	12,30	52,97
15	11,16	15,95	3,30	2,43	1,92	13,63	14,44	12,73	51,55
16	10,59	15,13	3,19	2,34	2,03	14,19	14,88	13,18	50,19

TABLA N°20: A16 Reducido hasta el pulso 3, retirado coquificado.

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	30,71	43,87	11,68	2,85	1,23	5,70	11,91	6,91	59,72
2	22,22	31,75	4,25	1,88	0,95	7,68	14,88	9,52	60,83
3	21,07	30,10	4,91	2,12	1,05	7,97	15,18	9,82	58,95

TABLA N°21: A16 Reducido 2 veces hasta el pulso 36 (Primera Reducción).

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	28,02	40,03	11,11	2,03	0,85	6,05	14,75	8,05	57,16
2	19,30	27,58	3,25	1,34	0,74	8,20	19,13	10,82	56,51
3	17,47	24,96	2,94	1,28	0,69	9,20	19,51	12,00	54,38
4	16,27	23,24	2,82	1,21	0,72	9,74	19,84	12,17	53,50
5	15,53	22,18	2,77	1,23	0,73	10,09	19,87	12,52	52,79
6	14,63	20,90	2,74	1,36	0,75	10,53	19,76	12,90	51,96
7	14,44	20,63	2,76	1,24	0,77	10,79	19,08	12,84	52,52
8	13,67	19,53	2,77	1,40	0,78	11,24	18,78	13,06	51,98
9	13,08	18,69	2,79	1,38	0,81	11,61	18,42	13,14	51,85
10	12,69	18,12	2,81	1,49	0,85	11,99	17,67	13,08	52,11
11	11,98	17,11	2,72	1,44	0,86	12,78	17,19	13,12	51,91
12	11,71	16,72	2,74	1,40	0,90	12,80	16,71	12,98	52,47
13	10,93	15,62	2,58	1,49	0,93	13,16	16,41	13,07	52,37
14	10,62	15,18	2,68	1,56	1,02	13,39	15,86	12,94	52,55
15	9,68	13,83	2,59	1,54	1,05	13,70	15,80	13,07	52,26
16	9,63	13,76	2,61	1,61	1,13	13,91	15,51	13,09	52,14
17	9,18	13,11	2,57	1,58	1,19	14,22	15,64	13,30	51,50
18	8,86	12,66	2,59	1,63	1,26	14,51	15,49	13,62	50,91
19	8,32	11,89	2,50	1,53	1,31	14,88	15,85	13,96	49,96
20	7,96	11,37	2,47	1,61	1,37	15,24	16,06	14,04	49,21
21	7,65	10,93	2,45	1,63	1,46	15,59	16,37	14,39	48,12
22	7,47	10,67	2,39	1,72	1,50	15,86	16,50	14,61	47,42
23	7,26	10,37	2,29	1,73	1,55	16,19	16,67	14,89	46,67
24	7,33	10,47	2,24	1,71	1,62	16,28	16,68	14,99	46,49
25	7,19	10,27	2,13	1,67	1,64	16,49	16,77	15,10	46,20
26	6,97	9,96	2,03	1,67	1,68	16,80	16,94	15,43	45,45
27	6,97	9,96	1,98	1,69	1,73	16,85	17,26	15,54	44,97
28	7,17	10,25	1,90	1,64	1,68	16,72	16,91	15,19	45,95
29	6,85	9,79	1,80	1,62	1,72	17,20	17,36	15,70	44,59
30	6,89	9,84	1,75	1,59	1,78	17,34	17,43	15,82	44,28
31	6,78	9,68	1,68	1,49	1,77	17,41	17,74	16,00	43,91
32	6,85	9,79	1,65	1,60	1,78	17,45	17,46	15,88	44,18
33	6,83	9,76	1,60	1,55	1,77	17,56	17,53	15,95	44,03
34	6,67	9,52	1,54	1,57	1,79	17,73	17,65	16,11	43,62
35	6,81	9,73	1,52	1,57	1,76	17,53	17,46	15,94	44,21
36	6,62	9,45	1,47	1,55	1,76	17,83	17,62	16,21	43,56

TABLA N°22: A16 Reducido 2 veces hasta el pulso 36 (Segunda Reducción), retirado coquificado.

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	26,60	38,00	9,28	1,86	0,74	6,62	14,82	8,63	58,06
2	18,32	26,17	3,11	1,43	0,70	8,87	18,09	10,91	56,89
3	17,09	24,41	2,98	1,44	0,80	9,44	18,45	11,71	55,18
4	16,32	23,31	3,02	1,48	0,78	9,82	18,28	11,88	54,73
5	16,09	22,99	2,97	1,44	0,76	10,11	17,92	11,94	54,85
6	15,27	21,82	3,01	1,50	0,75	10,37	17,78	12,25	54,34
7	14,74	21,05	3,00	1,46	0,76	10,76	17,22	12,29	54,51
8	13,72	19,60	3,03	1,50	0,78	11,35	16,64	12,32	54,39
9	13,72	19,60	3,03	1,50	0,78	11,35	16,64	12,32	54,39
10	13,16	18,79	3,05	1,53	0,80	11,80	15,98	12,39	54,44
11	12,79	18,27	2,99	1,51	0,84	12,01	15,62	12,55	54,48
12	11,99	17,13	3,01	1,57	0,86	12,54	15,39	12,50	54,12
13	11,49	16,41	2,93	1,54	0,89	12,90	14,96	12,49	54,29
14	11,27	16,10	2,90	1,61	0,92	13,06	14,67	12,49	54,35
15	11,16	15,95	2,86	1,52	0,82	12,02	14,52	11,78	56,48
16	10,10	14,42	2,70	1,63	1,00	13,87	14,59	12,80	53,40
17	9,19	13,13	2,67	1,67	1,14	14,53	14,50	13,20	52,29
18	8,62	12,31	2,62	1,65	1,36	14,95	14,53	13,50	51,39
19	8,10	11,57	2,58	1,68	1,19	15,37	14,61	13,61	50,96
20	7,85	11,22	2,55	1,68	1,28	15,71	14,79	13,84	50,15
21	7,66	10,95	2,46	1,69	1,35	15,90	14,88	14,10	49,61
22	8,07	11,53	2,39	1,68	1,45	15,52	14,56	13,92	50,49
23	7,27	10,39	2,26	1,64	1,55	16,38	15,16	14,52	48,49
24	7,11	10,15	2,18	1,62	1,67	16,63	15,37	14,75	47,77
25	7,02	10,02	2,13	1,62	1,52	16,93	15,57	14,96	47,27
26	6,86	9,81	2,01	1,59	1,55	17,14	15,72	15,07	46,92
27	6,82	9,74	1,92	1,55	1,56	17,38	15,77	15,10	46,72
28	6,76	9,65	1,86	1,55	1,59	17,39	15,97	15,22	46,42
29	6,56	9,37	1,80	1,53	1,59	17,60	16,07	15,33	46,09
30	6,60	9,43	1,76	1,53	1,61	17,69	16,16	15,49	45,76
31	6,55	9,35	1,69	1,51	1,61	17,76	16,09	15,61	45,73
32	6,48	9,25	1,64	1,51	1,64	17,86	16,13	15,71	45,52
33	6,62	9,46	1,57	1,51	1,78	17,64	16,02	15,94	45,54
34	6,46	9,23	1,55	1,48	1,61	17,99	16,22	15,91	45,24
35	6,41	9,16	1,52	1,45	1,62	18,11	16,26	16,01	45,03
36	6,41	9,16	1,47	1,45	1,62	18,04	16,24	15,97	45,20

TABLA N°23: S16 Reducido hasta el pulso 26 y retirado oxigenado.

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	23,52	33,60	9,99	3,07	0,67	9,34	15,95	11,34	49,65
2	18,60	26,58	5,35	1,82	0,68	10,41	16,70	12,16	52,89
3	17,07	24,39	5,28	2,35	0,68	11,02	17,25	12,62	50,80
4	16,86	24,08	4,97	1,80	0,71	11,41	16,60	12,69	51,82
5	16,35	23,36	4,97	2,07	0,98	11,53	16,92	12,72	50,82
6	15,79	22,56	4,80	2,03	0,79	11,96	16,64	12,90	50,87
7	14,96	21,37	4,15	1,86	0,79	12,42	16,44	12,98	51,36
8	15,33	21,90	4,86	1,88	0,94	12,38	16,37	12,89	50,68
9	14,88	21,26	4,42	1,86	0,83	12,55	15,91	12,67	51,76
10	14,90	21,28	4,84	1,93	1,34	12,64	16,09	12,80	50,36
11	14,78	21,12	4,55	1,93	0,85	12,54	15,41	12,44	52,29
12	14,52	20,75	4,92	1,99	0,82	12,92	15,82	12,74	50,79
13	14,61	20,87	4,56	1,94	0,87	12,78	15,16	12,32	52,36
14	14,89	21,28	6,52	1,72	0,76	12,25	14,71	11,93	52,11
15	14,68	20,98	5,08	2,10	0,78	13,25	15,33	12,45	51,01
16	14,37	20,53	4,95	1,87	0,76	13,62	15,42	12,24	51,13
17	13,41	19,16	4,08	1,82	0,85	13,35	15,41	12,34	52,14
18	13,70	19,57	4,76	1,94	0,88	13,56	15,65	12,65	50,57
19	13,56	19,37	4,52	1,90	0,90	13,43	15,24	12,44	51,56
20	12,88	18,40	4,51	1,92	0,91	13,98	15,56	12,97	50,16
21	13,49	19,27	4,84	1,90	1,07	13,49	14,58	12,59	51,54
22	13,04	18,62	4,83	1,97	0,93	14,11	15,25	13,21	49,70
23	12,96	18,52	4,75	1,80	0,96	14,09	15,02	12,92	50,45
24	12,41	17,73	3,64	1,94	1,08	14,77	14,90	13,14	50,52
25	12,39	17,70	4,82	1,96	0,96	14,61	15,44	13,65	48,56
26	11,96	17,08	4,19	1,91	1,02	14,47	15,07	13,60	49,73

TABLA N°24: S16 Reducido hasta el pulso 16 y retirado coquificado.

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	24,66	35,23	11,79	2,74	1,28	9,11	11,08	9,97	54,01
2	18,02	25,74	4,25	2,02	0,97	11,10	13,56	11,37	56,73
3	17,01	24,30	3,52	1,73	0,86	11,41	13,70	12,12	56,66
4	15,63	22,32	3,51	1,80	0,99	11,36	14,29	12,32	55,72
5	15,39	21,98	3,52	1,78	1,01	11,67	14,23	12,33	55,46
6	14,81	21,16	3,32	1,84	1,00	11,88	14,32	12,37	55,27
7	14,16	20,23	3,43	1,99	1,09	11,84	14,63	12,53	54,49
8	13,98	19,98	3,42	2,02	1,11	12,03	14,24	12,48	54,70
9	13,62	19,45	3,24	1,99	1,12	12,09	14,17	12,50	54,89
10	13,38	19,12	3,41	2,03	1,18	12,12	13,92	12,40	54,93
11	13,00	18,57	3,32	2,21	1,20	12,04	13,87	12,35	55,01
12	12,85	18,36	3,38	2,06	1,25	12,10	13,63	12,22	55,37
13	12,72	18,18	3,37	2,31	1,26	12,03	13,19	12,05	55,79
14	11,69	16,70	3,24	2,13	1,33	12,36	14,05	12,53	54,36
15	11,77	16,82	3,31	2,07	1,39	12,39	13,49	12,49	54,86
16	11,82	16,89	3,27	2,24	1,38	12,22	13,09	12,05	55,75

TABLA N°25: S16 Reducido hasta el pulso 3 y retirado coquificado.

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	25,57	36,52	10,87	2,56	0,97	8,69	11,34	9,12	56,45
2	19,53	27,90	3,43	0,86	0,60	7,56	18,88	9,73	58,94
3	17,64	25,20	3,60	1,70	0,85	10,54	14,15	11,39	57,76

TABLA N° 26: S16 Reducido 2 veces hasta el pulso 36 (Primera Reducción).

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	28,44	40,63	18,32	2,97	1,02	8,69	10,73	8,84	49,43
2	19,68	28,11	5,16	1,83	0,73	10,66	12,89	11,00	57,74
3	18,18	25,97	4,22	1,68	0,66	11,24	13,69	11,71	56,80
4	17,40	24,85	3,69	1,54	1,17	11,40	13,91	11,81	56,47
5	16,81	24,02	3,72	1,67	0,75	11,50	14,01	11,89	56,46
6	15,99	22,84	3,54	1,59	0,76	11,86	14,27	12,19	55,78
7	15,38	21,97	3,44	1,60	0,79	12,02	14,47	12,33	55,35
8	14,64	20,91	3,31	1,57	0,81	12,33	14,55	12,51	54,92
9	14,29	20,41	3,16	1,60	0,81	12,22	14,51	12,41	55,28
10	14,11	20,15	3,26	1,64	1,29	12,20	14,16	12,25	55,19
11	13,53	19,34	3,28	1,71	0,88	12,01	13,91	12,00	56,22
12	13,45	19,21	3,13	1,71	1,12	12,36	13,97	12,16	55,55
13	13,26	18,94	3,01	1,77	0,86	11,84	13,07	11,44	58,00
14	12,33	17,62	2,96	1,65	0,96	12,78	14,07	12,34	55,24
15	11,86	16,94	2,87	1,66	0,97	13,10	14,23	12,52	54,65
16	11,29	16,13	2,78	1,62	0,99	13,40	14,41	12,75	54,04
17	11,06	15,79	2,82	1,71	1,06	13,31	14,36	12,89	53,85
18	11,35	16,22	2,73	1,69	0,99	12,37	13,13	11,65	57,44
19	10,74	15,35	2,73	1,78	1,07	13,19	13,54	12,23	55,46
20	10,16	14,51	2,61	1,77	1,08	13,47	13,73	12,64	54,71
21	9,82	14,02	2,59	1,87	1,12	13,68	13,93	12,86	53,95
22	9,90	14,15	2,65	1,84	1,16	13,63	13,67	12,65	54,40
23	9,82	14,03	2,65	1,77	1,20	13,70	13,55	12,53	54,60
24	9,62	13,74	2,48	1,87	1,22	13,54	13,47	12,53	54,89
25	9,30	13,29	2,57	1,79	1,25	13,96	13,53	12,65	54,25
26	8,79	12,56	2,48	1,82	1,28	14,51	13,87	12,67	53,38
27	8,71	12,45	2,49	1,96	1,33	14,35	13,88	12,69	53,29
28	8,34	11,91	2,37	1,90	1,34	14,49	14,24	12,98	52,68
29	8,23	11,75	2,31	1,95	1,37	14,55	14,13	12,93	52,77
30	8,09	11,56	2,40	1,90	1,42	14,65	14,21	13,07	52,35
31	8,00	11,42	2,38	2,08	1,45	14,69	14,01	13,00	52,39
32	7,72	11,03	2,27	2,00	1,47	14,91	14,16	13,28	51,90
33	7,58	10,83	2,31	2,03	1,53	15,05	14,33	13,48	51,27
34	7,40	10,57	2,25	2,10	1,53	15,17	14,23	13,53	51,19
35	7,31	10,44	2,25	1,98	1,59	15,28	14,34	13,65	50,91
36	7,30	10,43	2,23	2,06	1,63	15,34	14,30	13,68	50,76

TABLA N°27: S16 Reducido 2 veces hasta el pulso 36 (Segunda Reducción), retirado coquificado.

Pulso	X	X°	S_{Cox}	S_{etileno}	S_{Iso-C4}	S_{T=2C4}	S_{I=C4}	S_{C=2C4}	S_{Butadieno}
1	24,78	35,40	10,98	2,73	0,97	9,35	11,61	9,53	54,83
2	18,61	26,58	3,47	1,63	0,73	10,75	13,02	11,04	59,35
3	16,72	23,88	3,22	1,54	0,70	11,47	13,98	11,78	57,32
4	15,63	22,33	2,99	1,64	0,71	11,89	14,67	12,29	55,81
5	15,47	22,10	3,02	1,58	0,80	11,86	14,67	12,30	55,77
6	14,72	21,03	2,98	1,71	0,82	12,12	14,88	12,54	54,95
7	14,78	21,11	2,96	1,38	0,98	11,96	14,67	12,32	55,74
8	14,12	20,17	2,78	1,66	1,23	12,04	14,78	12,40	55,11
9	13,80	19,71	2,85	1,68	0,92	12,19	14,69	12,41	55,26
10	13,26	18,95	2,85	1,65	0,89	12,38	14,88	12,55	54,80
11	13,23	18,90	2,84	1,75	0,91	12,46	14,42	12,34	55,29
12	13,15	18,78	2,94	1,70	0,94	12,32	14,29	12,20	55,60
13	13,01	18,59	2,78	1,57	1,06	12,33	13,91	12,03	56,32
14	12,40	17,71	2,96	1,75	0,97	12,45	14,07	12,15	55,65
15	11,95	17,07	2,68	1,82	0,99	12,76	14,02	12,27	55,45
16	11,90	17,00	2,64	1,83	1,23	12,65	13,86	12,11	55,68
17	12,15	17,36	2,65	2,13	1,10	12,42	13,27	11,69	56,75
18	11,94	17,05	2,86	1,92	1,58	12,28	12,94	11,87	56,54
19	11,77	16,82	2,89	1,67	1,04	12,01	12,67	11,24	58,48
20	10,94	15,64	2,72	1,78	1,11	13,05	13,45	12,00	55,89
21	10,39	14,84	2,61	1,76	1,09	13,36	13,75	12,45	54,99
22	9,97	14,25	2,48	1,74	1,12	13,60	14,02	12,62	54,43
23	9,94	14,20	2,53	1,75	1,15	13,75	14,03	12,37	54,42
24	8,78	12,54	2,40	1,72	1,16	14,05	15,45	13,24	51,98
25	9,50	13,57	2,54	1,78	1,19	13,83	14,00	12,48	54,19
26	9,41	13,44	2,58	1,77	1,22	13,78	14,05	12,56	54,04
27	9,16	13,08	2,57	1,80	1,25	13,90	14,10	12,70	53,69
28	8,94	12,77	2,54	1,83	1,28	14,01	14,25	12,82	53,26
29	8,84	12,63	2,54	1,86	1,29	14,10	14,01	12,80	53,41
30	8,82	12,60	2,54	1,77	1,33	14,11	13,91	12,77	53,56
31	8,63	12,33	2,52	1,87	1,34	14,19	13,93	12,84	53,31
32	8,38	11,97	2,47	1,86	1,37	14,35	13,89	12,99	53,07
33	8,48	12,11	2,51	1,85	1,41	14,32	13,78	12,93	53,20
34	8,19	11,71	2,45	1,83	1,42	14,45	13,77	13,07	53,02
35	8,15	11,65	2,46	1,96	1,48	14,53	13,93	13,16	52,47
36	7,90	11,28	2,39	1,96	1,48	14,77	13,97	13,07	52,35

APENDICE D.- BALANCE DEL OXÍGENO DISPONIBLE EN EL CATALIZADOR

En la siguiente sección se muestran las ecuaciones y cálculos que fueron empleados para obtener el oxígeno disponible en el catalizador. A su vez se indican cada una de las suposiciones que se realizaron para llegar al resultado.

1. Cálculo del Oxígeno presente en el catalizador VMgO con y sin soporte:

Las fases presentes en el catalizador másico son MgO y V₂O₅

$$m(\text{VMgO}) = m(\text{V}_2\text{O}_5) + m(\text{MgO}) = m_{\text{cat}} \quad (18)$$

En los catalizadores sin soportar se tiene;

$$m_{\text{cat}} = m_{\text{activa}} \quad (19)$$

Se tienen las siguientes relaciones molares:

$$\frac{2n_{\text{MgO}}}{n_{\text{V}_2\text{O}_5}} = 4 \quad (20)$$

Seguidamente se expresa la Ec. (20) en función de moles:

$$m = n \times PM \quad (21)$$

$$\frac{2n_{\text{MgO}}}{n_{\text{V}_2\text{O}_5}} = \frac{2m_{\text{MgO}} / PM_{\text{MgO}}}{m_{\text{V}_2\text{O}_5} / PM_{\text{V}_2\text{O}_5}} = 4$$

$$\frac{2m_{\text{MgO}} \times PM_{\text{V}_2\text{O}_5}}{m_{\text{V}_2\text{O}_5} \times PM_{\text{MgO}}} = 4$$

$$m_{\text{MgO}} = \frac{2m_{\text{V}_2\text{O}_5} \times PM_{\text{MgO}}}{PM_{\text{V}_2\text{O}_5}} \quad (22)$$

Se sustituye la ecuación (22) en la ecuación (18), resultando:

$$m(\text{VMgO}) = m_{V_2O_5} + \frac{2m_{V_2O_5} \times PM_{MgO}}{PM_{V_2O_5}} = m_{activa} \quad (23)$$

$$m_{V_2O_5} \left(1 + \frac{2 \times PM_{MgO}}{PM_{V_2O_5}} \right) = m_{activa}$$

Se despeja la masa de $m_{V_2O_5}$;

$$m_{V_2O_5} = \frac{m_{activa}}{\left(1 + \frac{2 \times PM_{MgO}}{PM_{V_2O_5}} \right)} \quad (24)$$

$$m_{V_2O_5} = \frac{0,2g}{\left(1 + \frac{2 \times 66g/mol}{172g/mol} \right)} = 0,1132g$$

$$PM_{MgO} = 66g/mol$$

$$PM_{V_2O_5} = 172g/mol$$

Seguidamente se determinan los moles de V_2O_5

$$n_{V_2O_5} = \frac{m_{V_2O_5}}{PM_{V_2O_5}}$$

Sustituyendo;

$$n_{V_2O_5} = \frac{0,1132g}{172g/mol} = 6,58 \cdot 10^{-4} mol$$

Donde:

m : masa (g)

n : moles (mol)

PM : peso molecular (g/mol)

Los moles del oxígeno total presente en los catalizadores máxicos son:

$$nV_2O_5 = \text{Número de átomos de } O^-$$

$$nO^-_{Total} = 6,58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Esto es debido a que el oxígeno presente en el V_2O_5 es el oxígeno lábil de la reacción, es decir, es el único oxígeno que se consume en la reacción de DHOX.

El cálculo es el mismo para los catalizadores soportados, la única diferencia es que la masa de la fase activa es un 30%, se tiene:

$$m_{cat}^* = 0,7 \cdot m_{cat} = m_{activa}^* \quad (25)$$

Sustituyendo se tiene;

$$m_{activa}^* = 0,7 \cdot (0,2 \text{ g}) = 0.14 \text{ g}$$

$$m_{V_2O_5}^* = \frac{m_{activa}^*}{\left(1 + \frac{2 \times PM_{MgO}}{PM_{V_2O_5}}\right)}$$

Donde:

$m_{V_2O_5}^*$: masa de V_2O_5 presentes en los catalizadores soportados (g)

m_{activa}^* : masa activa del catalizador soportado (g)

La masa total de oxígeno presente en los catalizadores soportados es:

$$m_{V_2O_5}^* = \frac{0,14 \text{ g}}{\left(1 + \frac{2 \times 66 \text{ g/mol}}{172 \text{ g/mol}}\right)} = 0,0792 \text{ g}$$

$$n_{V_2O_5} = \frac{0,0792g}{172g/mol} = 4,60 \cdot 10^{-4} mol$$

$$nO^*_{Total} = nV_2O_5$$

Donde:

$nO^{\bar{}}_{Total}$: moles de oxígeno presentes en los catalizadores sin soporte (mol)

nO^*_{Total} : moles de oxígeno presentes en los catalizadores soportados (mol)

2. Cálculo de la cantidad de n-butano alimentada en cada pulso:

$$n_A = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1atm \cdot 0,001l}{0,082atm \cdot l/mol \cdot K \cdot 298K} = 4,09 \cdot 10^{-5} \quad (26)$$

Donde:

n_A : moles de n-butano alimentados al reactor (mol)

P : presión del laboratorio (atm)

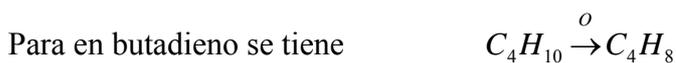
V : volumen del butano en el Lup de la válvula de 3 vías (l)

R : constante de los gases ideales (atm*l/mol*K)

T : temperatura a la cual ingresa el butano al reactor, ambiente (K)

3. Cálculo del oxígeno consumido en la DHOX:

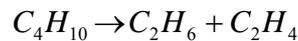
Las reacciones que consumen oxígeno durante la reacción son:



Los resultados de los productos de CO_x se generan en una área en los cromatogramas, es decir no tenemos una relación entre el CO y el CO_2 , por lo cual se realizara un promedio de consumo entre ambas reacciones, resultando;

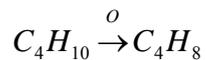


Las reacciones de craqueo no consumen el oxígeno presente en el catalizador, según la siguiente reacción:



Se tiene que el oxígeno consumido genera solamente butenos, butadieno, CO_x y agua.

Ahora se debe determinar el oxígeno que se consume por cada reacción;



$$n_{C_4H_8} = n_A \times X_A \times S_A$$

Donde:

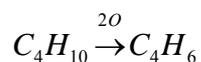
X_A : Conversión del butano (adim)

S_i : Selectividad hacia el compuesto i (%)

Donde por cada molécula que se produjo de $n_{C_4H_8}$, se consume un átomo de Oxígeno durante la reacción.

$$n_{C_4H_8} = nO^=$$

Igualmente para el butadieno:



$$n_{C_4H_6} = n_A \times X_A \times S_A \quad (27)$$

Donde por cada molécula que se produjo de $n_{C_4H_6}$, se consumen dos átomos de Oxígeno durante la reacción.

$$nO^{\bar{}} = 2n_{C_4H_6}$$

Para los CO_x se tiene;



$$n_{CO_x} = n_A \times X_A \times S_A \quad (28)$$

$$nO^{\bar{}} = 11n_{CO_x}$$

Entonces se expresan los moles consumidos de $O^{\bar{}}$ en función de los moles consumidos durante la reacción, siendo el oxígeno total consumido en cada pulso la suma de los moles de butenos, butadieno, CO_x y agua.

$$O_{=(TConsumido)} = n_{C_4H_8} + 2n_{C_4H_6} + 11n_{CO_x} \quad (29)$$

Donde:

$O_{=(TConsumido)}$: moles totales de oxígeno consumido en un pulso n (mol)

4. Cálculo del oxígeno disponible en cada pulso:

Cálculo de la cantidad de oxígeno disponible en cada pulso

$$O^{Disp} = O^{=Disponible} - O^{=TConsumido} \quad (30)$$

Donde:

$nO_{Total} = O_{Disponible}$; donde los moles totales en el catalizador, son los moles disponibles para reaccionar en un primer pulso.

O_{Disp}^* : cantidad de oxígeno disponible en el pulso n (mol)

$O_{Disponible}$: cantidad de oxígeno disponible en el pulso n-1 (mol)

En los siguientes pulsos: $O_{Disponible} = O_{Disp}^*$

APÉNDICE E- RESULTADOS OBTENIDOS DEL BALANCE DE OXÍGENO

TABLA N°28: B16 Reducido hasta el pulso 36 (1ª y 2ª Reducción).

Pulso	O ₂ Consumido (1ª Reducción)	O ₂ Disponible (1ª Reducción)	O ₂ Consumido (2ª Reducción)	O ₂ Disponible (2ª Reducción)
1	5,095E-05	6,071E-04	4,345E-05	6,146E-04
2	2,502E-05	5,820E-04	2,238E-05	5,922E-04
3	2,349E-05	5,585E-04	2,117E-05	5,710E-04
4	2,171E-05	5,368E-04	2,078E-05	5,502E-04
5	2,055E-05	5,163E-04	1,932E-05	5,309E-04
6	2,049E-05	4,958E-04	2,000E-05	5,109E-04
7	1,998E-05	4,758E-04	1,976E-05	4,912E-04
8	1,979E-05	4,560E-04	1,960E-05	4,716E-04
9	1,915E-05	4,369E-04	1,866E-05	4,529E-04
10	1,839E-05	4,185E-04	1,811E-05	4,348E-04
11	1,770E-05	4,008E-04	1,780E-05	4,170E-04
12	1,723E-05	3,836E-04	1,673E-05	4,002E-04
13	1,664E-05	3,669E-04	1,658E-05	3,837E-04
14	1,573E-05	3,512E-04	1,589E-05	3,678E-04
15	1,350E-05	3,377E-04	1,481E-05	3,530E-04
16	1,259E-05	3,251E-04	1,393E-05	3,390E-04
17	1,200E-05	3,131E-04	1,228E-05	3,268E-04
18	1,132E-05	3,018E-04	1,110E-05	3,157E-04
19	1,020E-05	2,916E-04	1,114E-05	3,045E-04
20	1,058E-05	2,810E-04	1,060E-05	2,939E-04
21	9,334E-06	2,717E-04	1,055E-05	2,834E-04
22	8,604E-06	2,631E-04	9,032E-06	2,743E-04
23	8,250E-06	2,548E-04	8,024E-06	2,663E-04
24	7,004E-06	2,478E-04	7,829E-06	2,585E-04
25	7,538E-06	2,403E-04	7,147E-06	2,513E-04
26	6,995E-06	2,333E-04	6,661E-06	2,447E-04
27	7,202E-06	2,261E-04	6,187E-06	2,385E-04
28	6,565E-06	2,195E-04	6,603E-06	2,319E-04
29	6,378E-06	2,131E-04	6,373E-06	2,255E-04
30	6,205E-06	2,069E-04	6,026E-06	2,195E-04
31	5,419E-06	2,015E-04	5,663E-06	2,138E-04
32	5,528E-06	1,960E-04	5,840E-06	2,080E-04
33	5,292E-06	1,907E-04	5,713E-06	2,023E-04
34	5,696E-06	1,850E-04	5,494E-06	1,968E-04
35	5,209E-06	1,798E-04	5,477E-06	1,913E-04
36	5,132E-06	1,746E-04	5,587E-06	1,857E-04

TABLA N°29: B16 Reducido hasta el pulso 26.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	5,319E-05	6,048E-04
2	2,542E-05	5,794E-04
3	2,345E-05	5,559E-04
4	2,214E-05	5,338E-04
5	2,070E-05	5,131E-04
6	2,068E-05	4,924E-04
7	2,011E-05	4,723E-04
8	1,884E-05	4,535E-04
9	1,771E-05	4,358E-04
10	1,728E-05	4,185E-04
11	1,609E-05	4,024E-04
12	1,600E-05	3,864E-04
13	1,438E-05	3,720E-04
14	1,406E-05	3,580E-04
15	1,396E-05	3,440E-04
16	1,239E-05	3,316E-04
17	1,232E-05	3,193E-04
18	1,189E-05	3,074E-04
19	1,169E-05	2,957E-04
20	1,076E-05	2,850E-04
21	1,019E-05	2,748E-04
22	9,632E-06	2,651E-04
23	9,547E-06	2,556E-04
24	8,933E-06	2,467E-04
25	8,888E-06	2,378E-04
26	8,687E-06	2,291E-04

TABLA N°30: B16 Reducido hasta el pulso 16.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	5,241E-05	6,056E-04
2	2,684E-05	5,787E-04
3	2,506E-05	5,537E-04
4	2,404E-05	5,297E-04
5	2,251E-05	5,071E-04
6	2,144E-05	4,857E-04
7	2,100E-05	4,647E-04
8	2,026E-05	4,444E-04
9	1,976E-05	4,247E-04
10	1,884E-05	4,058E-04
11	1,850E-05	3,873E-04
12	1,760E-05	3,697E-04
13	1,716E-05	3,526E-04
14	1,665E-05	3,359E-04
15	1,571E-05	3,202E-04
16	1,549E-05	3,047E-04

TABLA N°31: B16 Reducido hasta el pulso 3.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	5,315E-05	6,048E-04
2	2,808E-05	5,768E-04
3	2,560E-05	5,512E-04

TABLA N°32: B17 Reducido hasta el pulso 36 (1ª y 2ª Reducción).

Pulso	O₂ Consumido (1ª Reducción)	O₂ Disponible (1ª Reducción)	O₂ Consumido (2ª Reducción)	O₂ Disponible (2ª Reducción)
1	4,330E-05	6,147E-04	3,332E-05	6,247E-04
2	2,332E-05	5,914E-04	1,759E-05	6,071E-04
3	2,221E-05	5,692E-04	1,557E-05	5,915E-04
4	2,091E-05	5,483E-04	1,611E-05	5,754E-04
5	2,003E-05	5,282E-04	1,415E-05	5,613E-04
6	1,906E-05	5,092E-04	1,390E-05	5,474E-04
7	1,777E-05	4,914E-04	1,337E-05	5,340E-04
8	1,846E-05	4,729E-04	1,348E-05	5,205E-04
9	1,867E-05	4,543E-04	1,325E-05	5,073E-04
10	1,771E-05	4,365E-04	1,320E-05	4,941E-04
11	1,761E-05	4,189E-04	1,241E-05	4,816E-04
12	1,812E-05	4,008E-04	1,245E-05	4,692E-04
13	1,706E-05	3,838E-04	1,218E-05	4,570E-04
14	1,634E-05	3,674E-04	1,223E-05	4,448E-04
15	1,644E-05	3,510E-04	1,202E-05	4,328E-04
16	1,485E-05	3,361E-04	1,273E-05	4,200E-04
17	1,560E-05	3,205E-04	1,222E-05	4,078E-04
18	1,396E-05	3,066E-04	1,093E-05	3,969E-04
19	1,332E-05	2,933E-04	1,109E-05	3,858E-04
20	1,300E-05	2,803E-04	1,074E-05	3,750E-04
21	1,247E-05	2,678E-04	1,047E-05	3,646E-04
22	1,211E-05	2,557E-04	1,005E-05	3,545E-04
23	1,180E-05	2,439E-04	1,000E-05	3,445E-04
24	1,163E-05	2,323E-04	9,794E-06	3,347E-04
25	1,112E-05	2,211E-04	9,780E-06	3,250E-04
26	1,055E-05	2,106E-04	9,426E-06	3,155E-04
27	1,014E-05	2,004E-04	9,557E-06	3,060E-04
28	1,012E-05	1,903E-04	9,100E-06	2,969E-04
29	9,596E-06	1,807E-04	8,702E-06	2,882E-04
30	9,538E-06	1,712E-04	9,028E-06	2,791E-04
31	9,328E-06	1,619E-04	8,627E-06	2,705E-04
32	8,691E-06	1,532E-04	9,488E-06	2,610E-04
33	8,722E-06	1,445E-04	8,482E-06	2,525E-04
34	8,534E-06	1,359E-04	8,323E-06	2,442E-04
35	7,910E-06	1,280E-04	8,061E-06	2,362E-04
36	7,830E-06	1,202E-04	8,080E-06	2,281E-04

TABLA N°33: B17 Reducido hasta el pulso 26.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	3,889E-05	6,191E-04
2	2,147E-05	5,976E-04
3	1,967E-05	5,780E-04
4	1,864E-05	5,593E-04
5	1,846E-05	5,409E-04
6	1,732E-05	5,236E-04
7	1,650E-05	5,071E-04
8	1,631E-05	4,907E-04
9	1,632E-05	4,744E-04
10	1,560E-05	4,588E-04
11	1,515E-05	4,437E-04
12	1,521E-05	4,285E-04
13	1,461E-05	4,139E-04
14	1,371E-05	4,002E-04
15	1,371E-05	3,864E-04
16	1,334E-05	3,731E-04
17	1,368E-05	3,594E-04
18	1,298E-05	3,464E-04
19	1,262E-05	3,338E-04
20	1,295E-05	3,209E-04
21	1,194E-05	3,089E-04
22	1,210E-05	2,968E-04
23	1,178E-05	2,851E-04
24	1,054E-05	2,745E-04
25	1,022E-05	2,643E-04
26	1,017E-05	2,541E-04

TABLA N°34: B16 Reducido hasta el pulso 16.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	3,599E-05	6,220E-04
2	1,910E-05	6,029E-04
3	1,736E-05	5,855E-04
4	1,661E-05	5,689E-04
5	1,646E-05	5,525E-04
6	1,581E-05	5,367E-04
7	1,422E-05	5,225E-04
8	1,434E-05	5,081E-04
9	1,411E-05	4,940E-04
10	1,373E-05	4,803E-04
11	1,270E-05	4,676E-04
12	1,230E-05	4,553E-04
13	1,285E-05	4,424E-04
14	1,237E-05	4,301E-04
15	1,232E-05	4,177E-04
16	1,165E-05	4,061E-04

TABLA N°35: B17 Reducido hasta el pulso 3.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	3,137E-05	6,266E-04
2	1,955E-05	6,071E-04
3	1,902E-05	5,881E-04

TABLA N°36: A16 Reducido hasta el pulso 36 (1ª y 2ª Reducción).

Pulso	O₂ Consumido (1ª Reducción)	O₂ Disponible (1ª Reducción)	O₂ Consumido (2ª Reducción)	O₂ Disponible (2ª Reducción)
1	4,345E-05	4,165E-04	3,858E-05	4,214E-04
2	2,109E-05	3,955E-04	1,989E-05	4,015E-04
3	1,856E-05	3,769E-04	1,825E-05	3,833E-04
4	1,709E-05	3,598E-04	1,742E-05	3,659E-04
5	1,620E-05	3,436E-04	1,715E-05	3,487E-04
6	1,515E-05	3,285E-04	1,626E-05	3,325E-04
7	1,503E-05	3,134E-04	1,570E-05	3,168E-04
8	1,417E-05	2,993E-04	1,462E-05	3,021E-04
9	1,357E-05	2,857E-04	1,462E-05	2,875E-04
10	1,319E-05	2,725E-04	1,403E-05	2,735E-04
11	1,238E-05	2,601E-04	1,360E-05	2,599E-04
12	1,214E-05	2,480E-04	1,274E-05	2,471E-04
13	1,122E-05	2,368E-04	1,216E-05	2,350E-04
14	1,097E-05	2,258E-04	1,191E-05	2,231E-04
15	9,931E-06	2,159E-04	1,192E-05	2,111E-04
16	9,877E-06	2,060E-04	1,049E-05	2,007E-04
17	9,357E-06	1,966E-04	9,463E-06	1,912E-04
18	9,003E-06	1,876E-04	8,791E-06	1,824E-04
19	8,369E-06	1,793E-04	8,229E-06	1,742E-04
20	7,952E-06	1,713E-04	7,922E-06	1,663E-04
21	7,581E-06	1,637E-04	7,664E-06	1,586E-04
22	7,335E-06	1,564E-04	8,073E-06	1,505E-04
23	7,053E-06	1,493E-04	7,137E-06	1,434E-04
24	7,088E-06	1,422E-04	6,904E-06	1,365E-04
25	6,897E-06	1,353E-04	6,781E-06	1,297E-04
26	6,613E-06	1,287E-04	6,571E-06	1,231E-04
27	6,574E-06	1,222E-04	6,484E-06	1,166E-04
28	6,772E-06	1,154E-04	6,392E-06	1,102E-04
29	6,377E-06	1,090E-04	6,169E-06	1,041E-04
30	6,378E-06	1,026E-04	6,178E-06	9,790E-05
31	6,236E-06	9,640E-05	6,100E-06	9,180E-05
32	6,298E-06	9,010E-05	6,006E-06	8,579E-05
33	6,252E-06	8,385E-05	6,110E-06	7,968E-05
34	6,061E-06	7,779E-05	5,950E-06	7,373E-05
35	6,214E-06	7,157E-05	5,885E-06	6,785E-05
36	5,992E-06	6,558E-05	5,878E-06	6,197E-05

TABLA N°37: A16 Reducido hasta el pulso 26.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	4,815E-05	4,118E-04
2	2,512E-05	3,867E-04
3	2,294E-05	3,638E-04
4	2,151E-05	3,423E-04
5	2,020E-05	3,221E-04
6	2,014E-05	3,019E-04
7	1,897E-05	2,830E-04
8	1,854E-05	2,644E-04
9	1,754E-05	2,469E-04
10	1,637E-05	2,305E-04
11	1,616E-05	2,144E-04
12	1,444E-05	1,999E-04
13	1,352E-05	1,864E-04
14	1,274E-05	1,737E-04
15	1,211E-05	1,615E-04
16	1,142E-05	1,501E-04
17	1,042E-05	1,397E-04
18	1,117E-05	1,285E-04
19	9,510E-06	1,190E-04
20	8,873E-06	1,101E-04
21	8,232E-06	1,019E-04
22	8,037E-06	9,387E-05
23	7,671E-06	8,620E-05
24	7,472E-06	7,873E-05
25	7,314E-06	7,141E-05
26	7,265E-06	6,415E-05

TABLA N°38: A16 Reducido hasta el pulso 16.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	5,254E-05	4,075E-04
2	2,821E-05	3,792E-04
3	2,584E-05	3,534E-04
4	2,434E-05	3,291E-04
5	2,312E-05	3,060E-04
6	2,233E-05	2,836E-04
7	2,072E-05	2,629E-04
8	1,951E-05	2,434E-04
9	1,832E-05	2,251E-04
10	1,676E-05	2,083E-04
11	1,579E-05	1,925E-04
12	1,431E-05	1,782E-04
13	1,378E-05	1,644E-04
14	1,270E-05	1,517E-04
15	1,175E-05	1,400E-04
16	1,100E-05	1,290E-04

TABLA N°39: A16 Reducido hasta el pulso 3.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	4,889E-05	4,111E-04
2	2,603E-05	3,851E-04
3	2,523E-05	3,598E-04

TABLA N°40: S16 Reducido hasta el pulso 36 (1ª y 2ª Reducción).

Pulso	O₂ Consumido (1ª Reducción)	O₂ Disponible (1ª Reducción)	O₂ Consumido (2ª Reducción)	O₂ Disponible (2ª Reducción)
1	5,461E-05	4,054E-04	3,779E-05	4,222E-04
2	2,377E-05	3,816E-04	2,084E-05	4,014E-04
3	2,089E-05	3,607E-04	1,829E-05	3,831E-04
4	1,938E-05	3,413E-04	1,674E-05	3,663E-04
5	1,879E-05	3,226E-04	1,660E-05	3,497E-04
6	1,764E-05	3,049E-04	1,567E-05	3,341E-04
7	1,683E-05	2,881E-04	1,580E-05	3,183E-04
8	1,588E-05	2,722E-04	1,486E-05	3,034E-04
9	1,540E-05	2,568E-04	1,460E-05	2,888E-04
10	1,523E-05	2,416E-04	1,401E-05	2,748E-04
11	1,543E-05	2,262E-04	1,400E-05	2,608E-04
12	1,446E-05	2,117E-04	1,401E-05	2,468E-04
13	1,469E-05	1,970E-04	1,380E-05	2,330E-04
14	1,313E-05	1,839E-04	1,322E-05	2,198E-04
15	1,252E-05	1,713E-04	1,253E-05	2,072E-04
16	1,182E-05	1,595E-04	1,245E-05	1,948E-04
17	1,158E-05	1,479E-04	1,279E-05	1,820E-04
18	1,232E-05	1,356E-04	1,267E-05	1,693E-04
19	1,130E-05	1,243E-04	1,270E-05	1,566E-04
20	1,056E-05	1,138E-04	1,152E-05	1,451E-04
21	1,015E-05	1,036E-04	1,082E-05	1,343E-04
22	1,029E-05	9,333E-05	1,028E-05	1,240E-04
23	1,022E-05	8,310E-05	1,027E-05	1,137E-04
24	9,927E-06	7,317E-05	8,880E-06	1,049E-04
25	9,612E-06	6,356E-05	9,807E-06	9,506E-05
26	8,995E-06	5,457E-05	9,716E-06	8,535E-05
27	8,902E-06	4,567E-05	9,433E-06	7,591E-05
28	8,434E-06	3,723E-05	9,172E-06	6,674E-05
29	8,294E-06	2,894E-05	9,072E-06	5,767E-05
30	8,181E-06	2,076E-05	9,062E-06	4,861E-05
31	8,069E-06	1,269E-05	8,839E-06	3,977E-05
32	7,718E-06	4,971E-06	8,546E-06	3,122E-05
33	7,568E-06	-2,597E-06	8,673E-06	2,255E-05
34	7,353E-06	-9,950E-06	8,342E-06	1,421E-05
35	7,256E-06	-1,721E-05	8,272E-06	5,935E-06
36	7,222E-06	-2,443E-05	7,975E-06	-2,041E-06

TABLA N°41: S16 Reducido hasta el pulso 26.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	3,295E-05	4,271E-04
2	2,127E-05	4,058E-04
3	1,915E-05	3,866E-04
4	1,880E-05	3,678E-04
5	1,817E-05	3,497E-04
6	1,765E-05	3,320E-04
7	1,667E-05	3,153E-04
8	1,705E-05	2,983E-04
9	1,643E-05	2,819E-04
10	1,629E-05	2,656E-04
11	1,632E-05	2,492E-04
12	1,580E-05	2,334E-04
13	1,547E-05	2,180E-04
14	1,848E-05	1,995E-04
15	1,591E-05	1,836E-04
16	1,539E-05	1,682E-04
17	1,425E-05	1,539E-04
18	1,435E-05	1,396E-04
19	1,381E-05	1,258E-04
20	1,293E-05	1,129E-04
21	1,334E-05	9,952E-05
22	1,281E-05	8,671E-05
23	1,260E-05	7,411E-05
24	1,120E-05	6,291E-05
25	1,187E-05	5,104E-05
26	1,139E-05	3,965E-05

TABLA N°42: S16 Reducido hasta el pulso 16.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	3,861E-05	4,214E-04
2	2,065E-05	4,007E-04
3	1,881E-05	3,819E-04
4	1,717E-05	3,648E-04
5	1,689E-05	3,479E-04
6	1,606E-05	3,318E-04
7	1,536E-05	3,164E-04
8	1,518E-05	3,013E-04
9	1,465E-05	2,866E-04
10	1,453E-05	2,721E-04
11	1,403E-05	2,580E-04
12	1,396E-05	2,441E-04
13	1,382E-05	2,303E-04
14	1,252E-05	2,178E-04
15	1,269E-05	2,051E-04
16	1,277E-05	1,923E-04

TABLA N°43: S16 Reducido hasta el pulso 3.

Pulso	O₂ Consumido	O₂ Disponible
1	3,909E-05	4,209E-04
2	2,189E-05	3,990E-04
3	1,971E-05	3,793E-04

APÉNDICE F.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANÁLISIS DE XPS

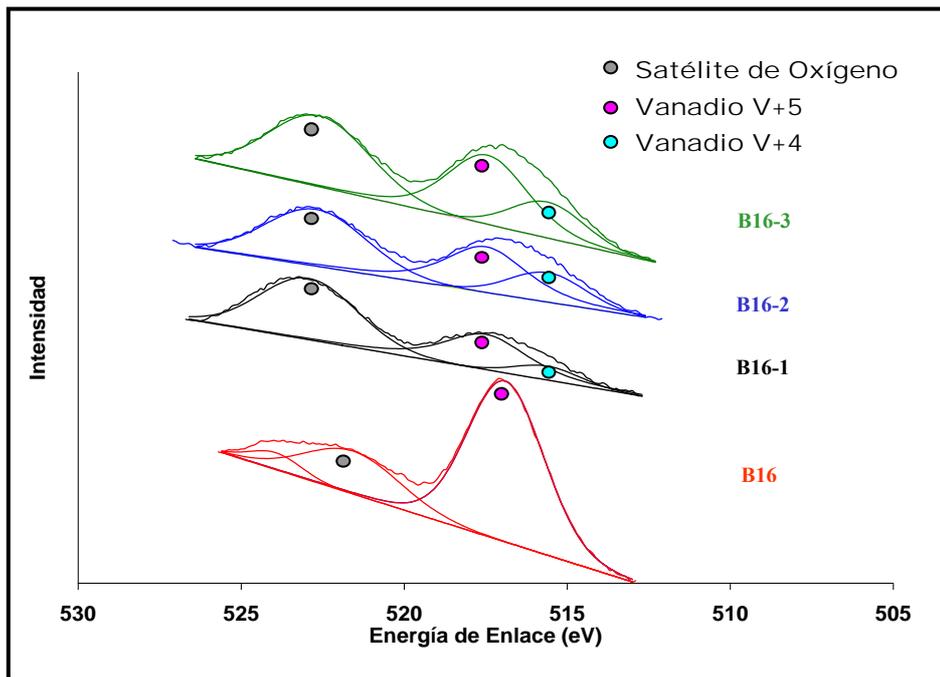


Figura N°30.- Deconvoluciones de Vanadio de los catalizadores máscicos B16. B26-1 (Extraído en el pulso 3) B26-3 (Extraído en el pulso 16) y B16-3 (Extraído en el pulso 36).

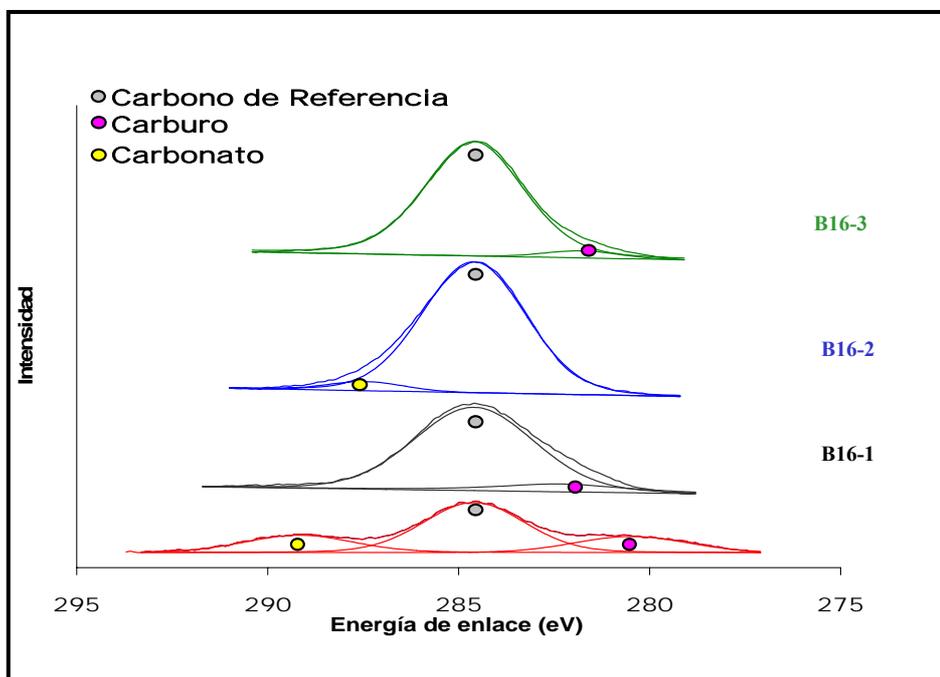


Figura N°31.-. Deconvoluciones de carbono de los catalizadores máscicos B16. B26-1 (Extraído en el pulso 3) B26-3 (Extraído en el pulso 16) y B16-3 (Extraído en el pulso 36).

APÉNDICE G.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANÁLISIS DE DRX

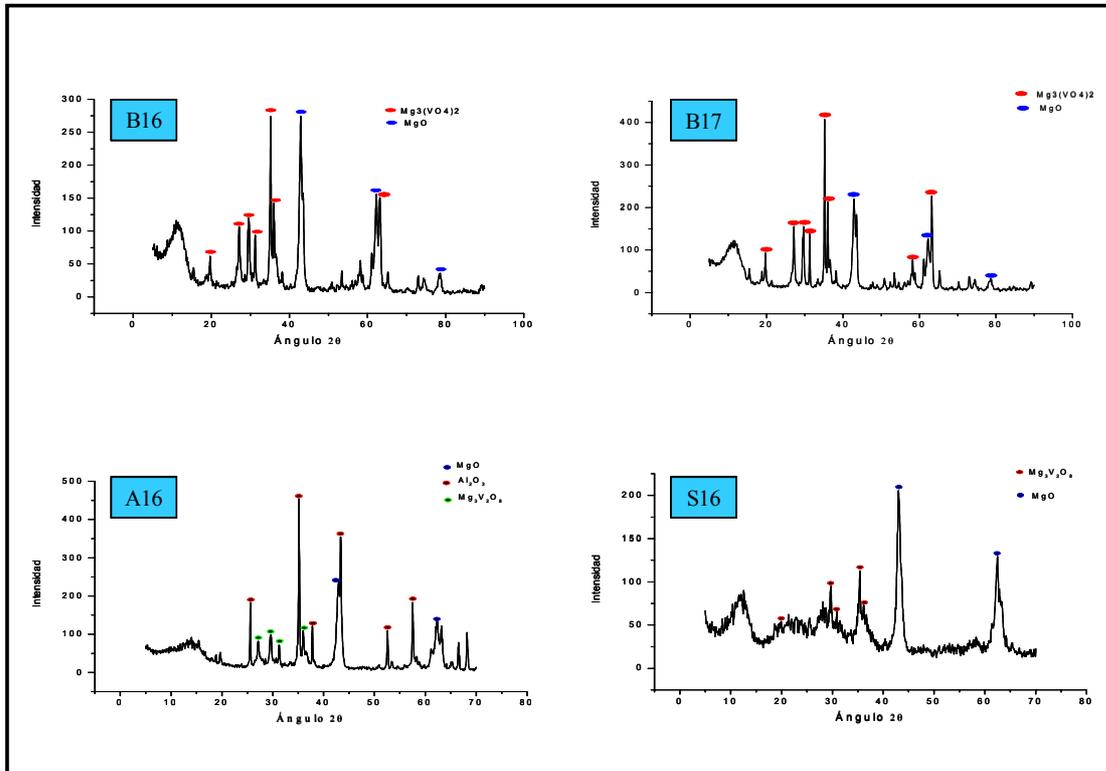
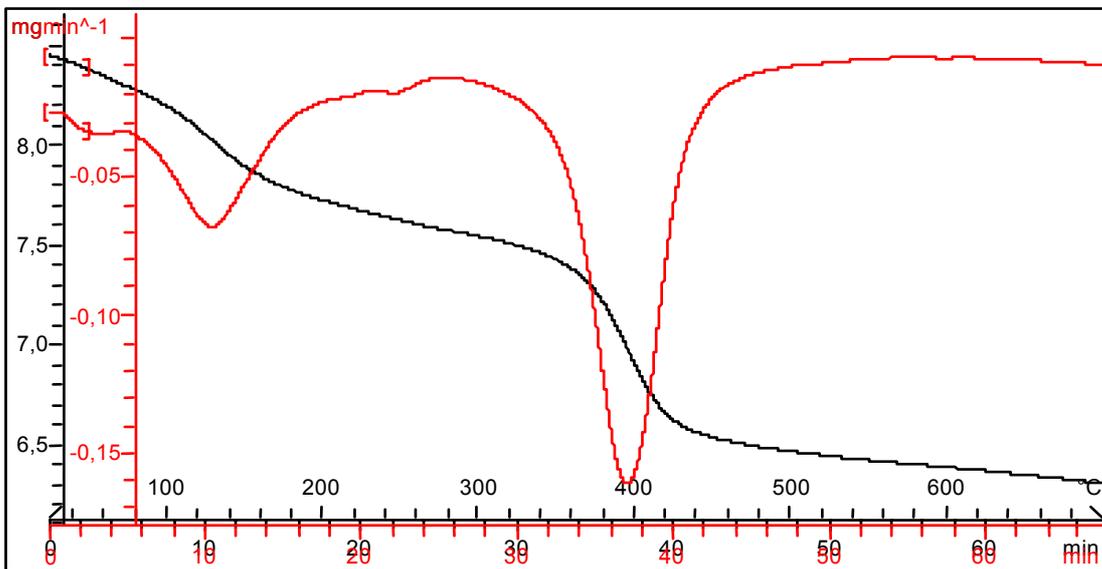


Figura N°32.- Patrones de Difracción de rayos X de catalizadores máxicos y soportados antes de utilizar.

APÉNDICE H.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS ANÁLISIS DE TPR

✓ *B16 calcinado por primera vez*

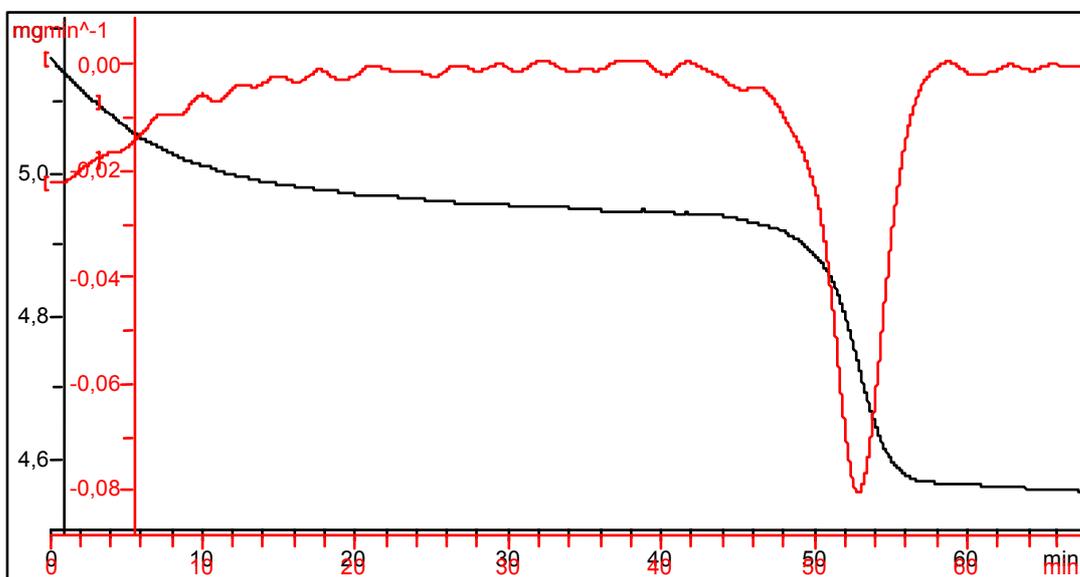


Lab: METTLER

STAR® SW 8.01

Figura N° 33: TPR del catalizador B16 calcinado por primera vez con Nitrógeno.

✓ *B16 reducido con Hidrógeno*



Lab: METTLER

STAR® SW 8.01

Figura N° 34: TPR del catalizador B16 reducido con Hidrógeno.

✓ *B17 calcinado con Nitrógeno*

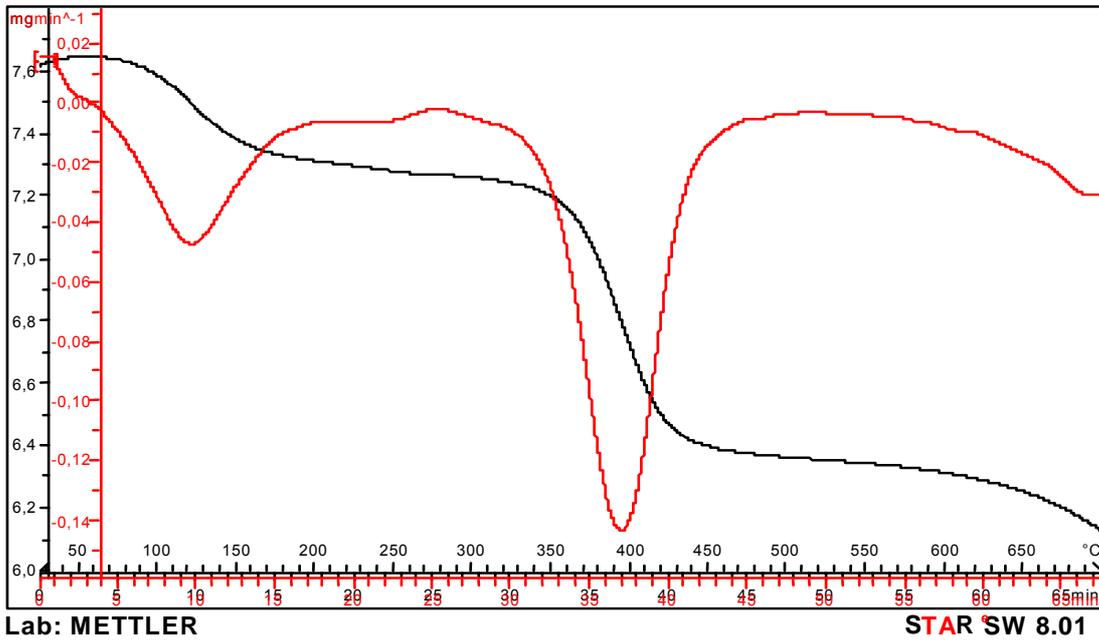


Figura N° 35: TPR del catalizador B17 calcinado con Nitrógeno.

✓ *B17 reducido con hidrógeno*

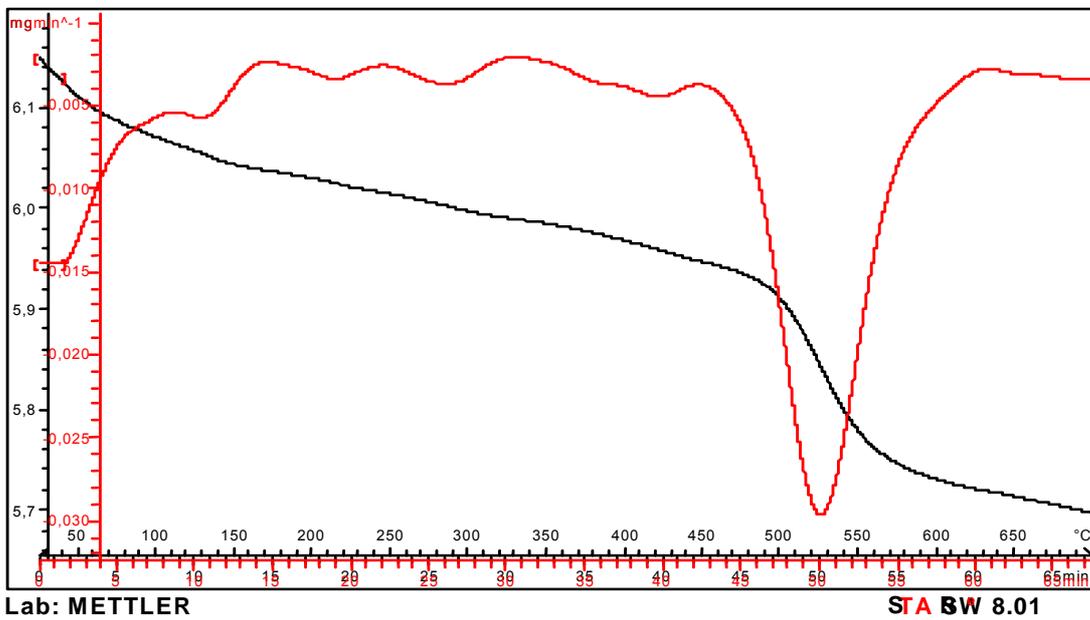


Figura N° 36: TPR para el catalizador B17 reducido con hidrógeno.

✓ *A16 calcinado con Nitrógeno*

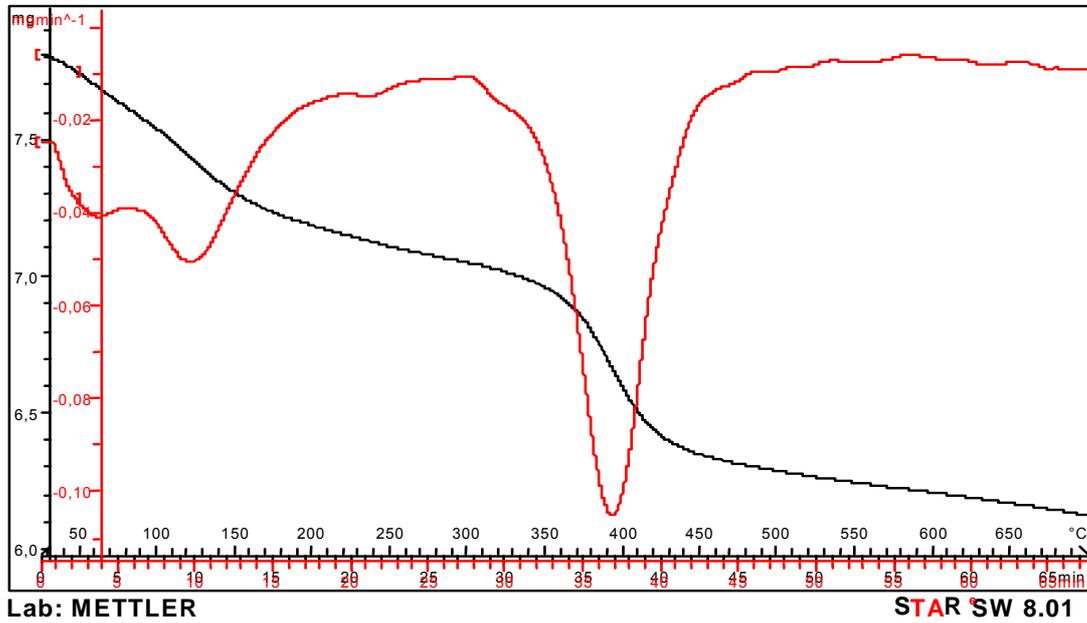


Figura N° 37: TPR del catalizador A16 calcinado con Nitrógeno.

✓ *A16 reducido con Hidrógeno*

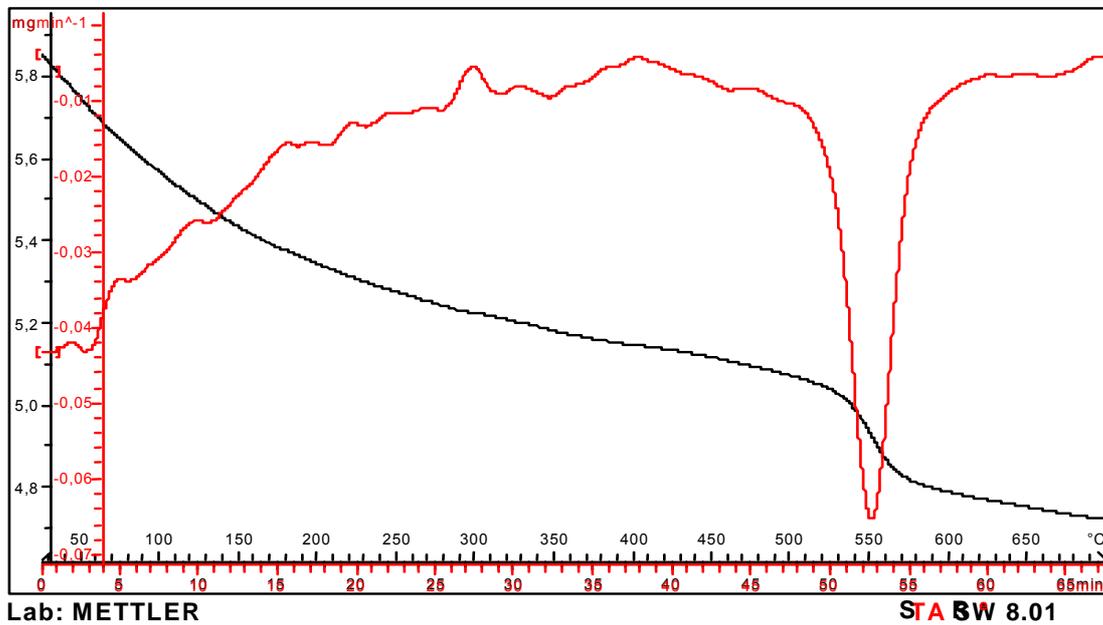


Figura N° 38: TPR del catalizador A16 reducido con Hidrógeno.

✓ *S16 calcinado con Nitrógeno*

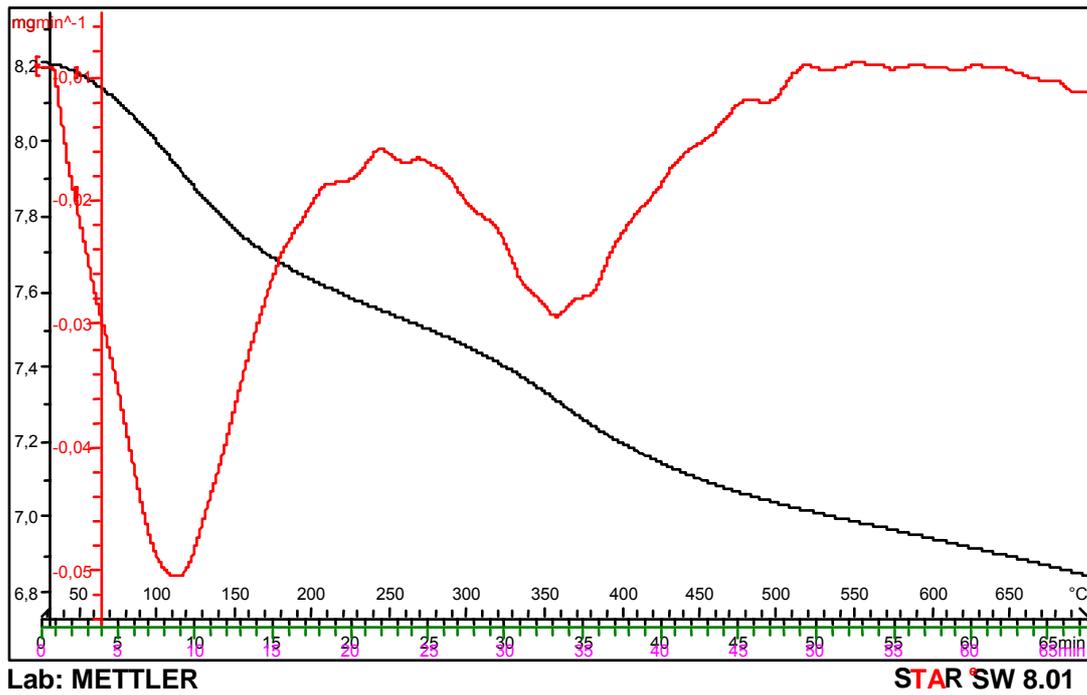


Figura N° 39: TPR del catalizador S16 calcinado con Nitrógeno.

✓ *S16 reducido con Hidrógeno*

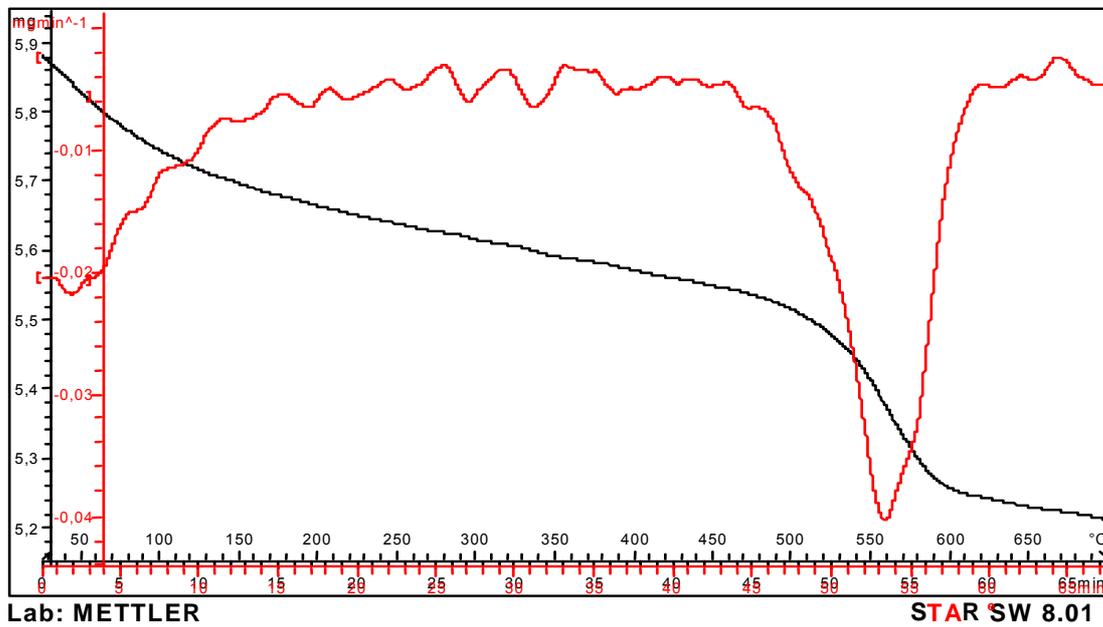


Figura N° 40: TPR del catalizador S16 reducido con Hidrógeno.

APÉNDICE I.- CROMATOGRAMAS

En esta sección se presentan algunos de los cromatogramas obtenidos en las pruebas realizadas, con la finalidad de mostrar la variación de los compuestos que intervienen en la reacción de DHOX, llevada a cabo a 550°C.

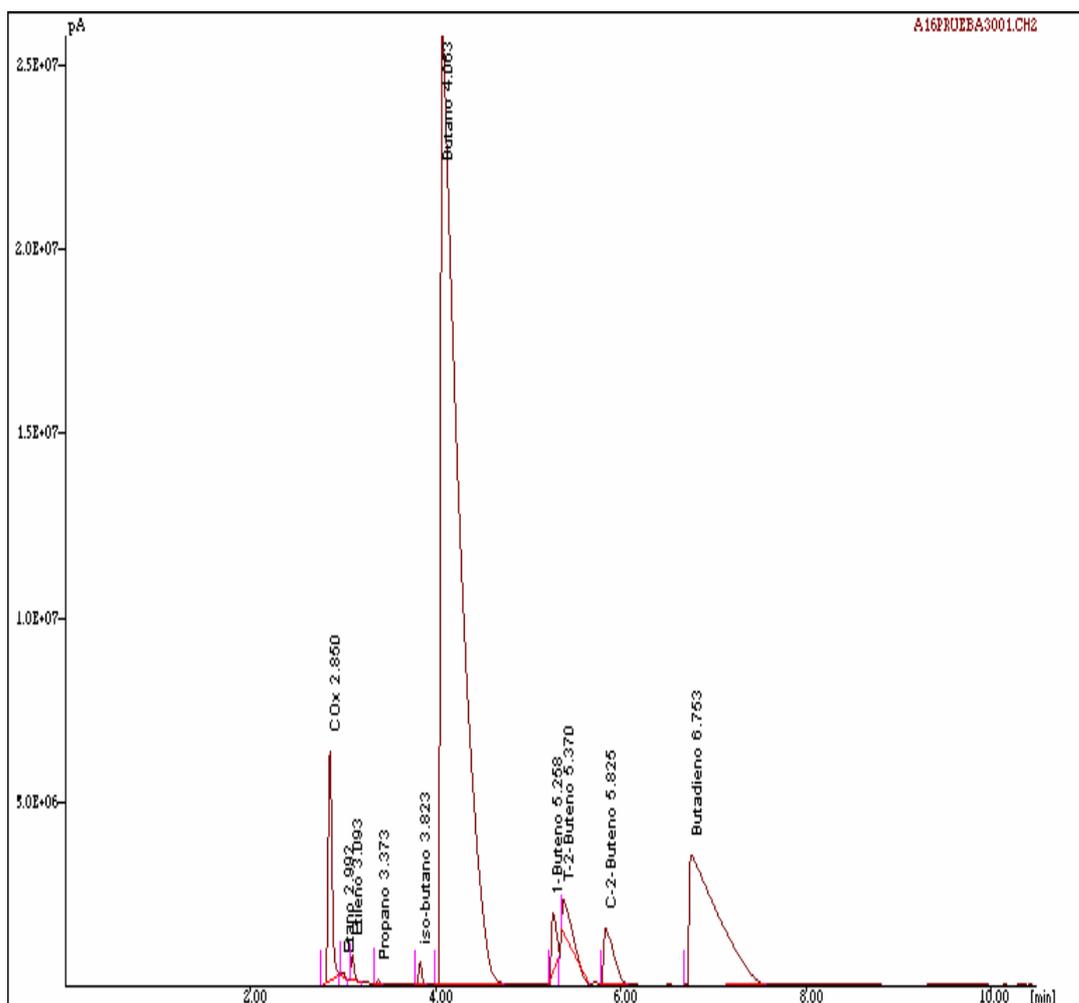
✓ *A16 Reducido en hasta el pulso 36 (Pulso N°1)*

Figura N°41: Cromatograma para el catalizador A16 Reducido hasta el pulso 36 (Pulso N°1)

✓ *A16 Reducido en hasta el pulso 36 (Pulso N°2)*

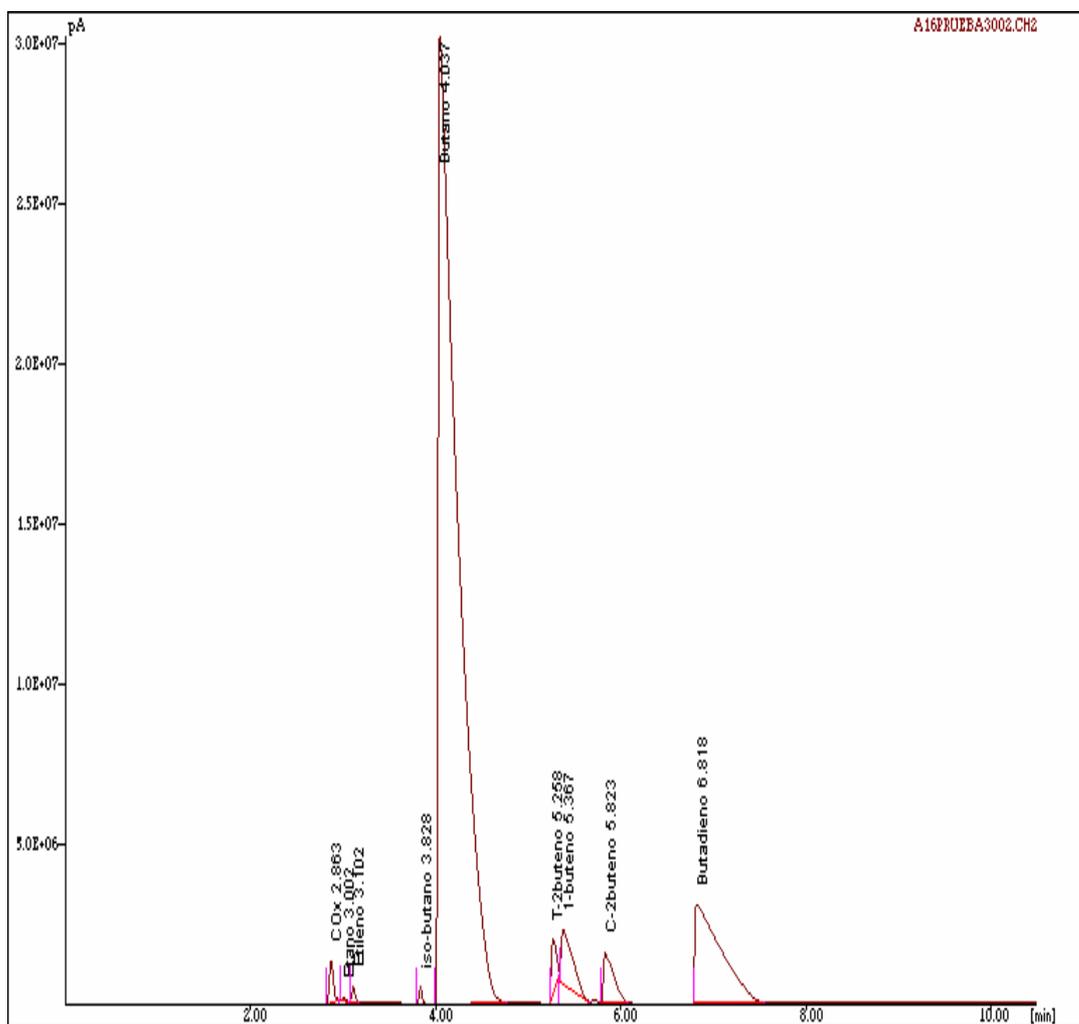


Figura N°42: Cromatograma para el catalizador A16 Reducido hasta el pulso 36 (Pulso N°2)

✓ *A16 Reducido en hasta el pulso 36 (Pulso N°10)*

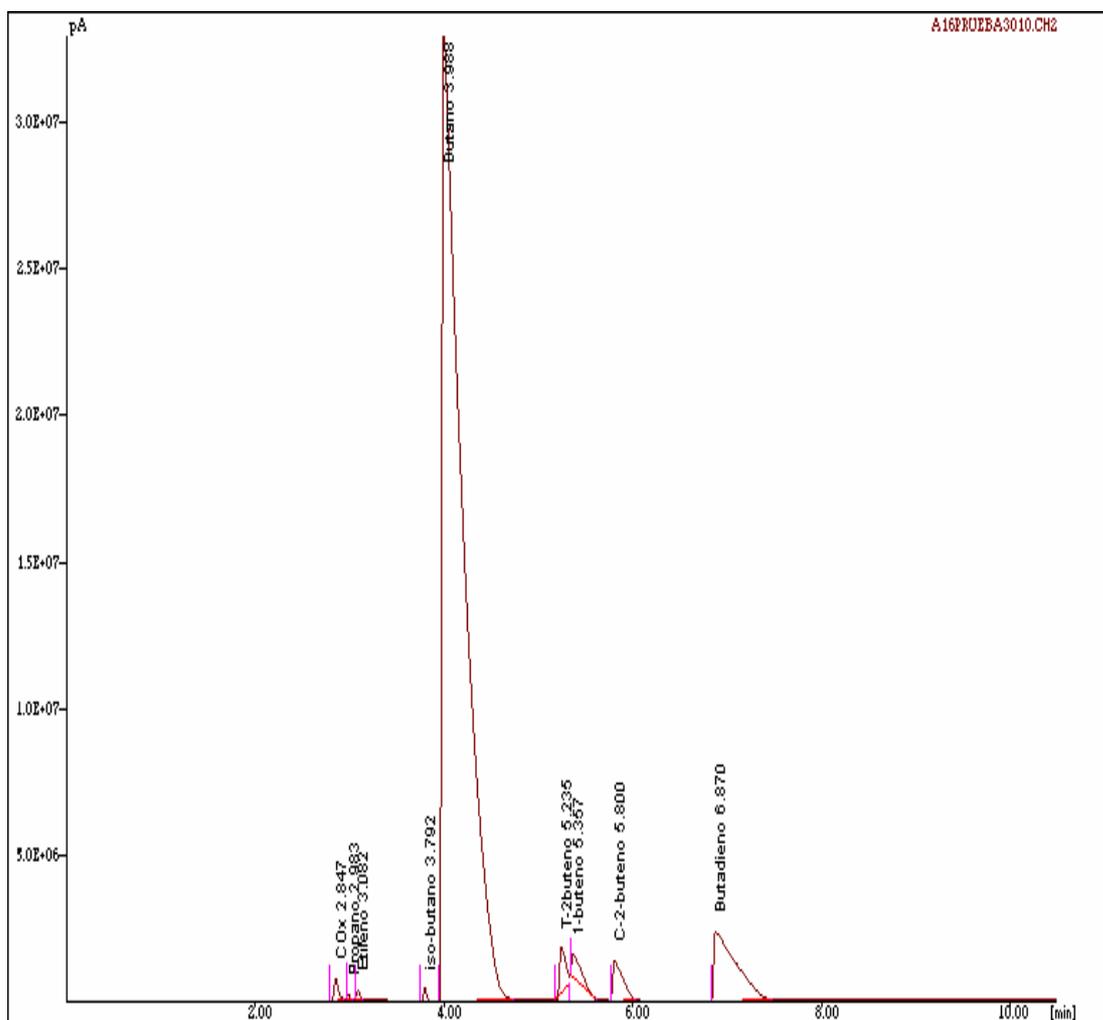


Figura N°43: Cromatograma para el catalizador A16 Reducido hasta el pulso 36 (Pulso N°10)

✓ *A16 Reducido en hasta el pulso 36 (Pulso N°25)*

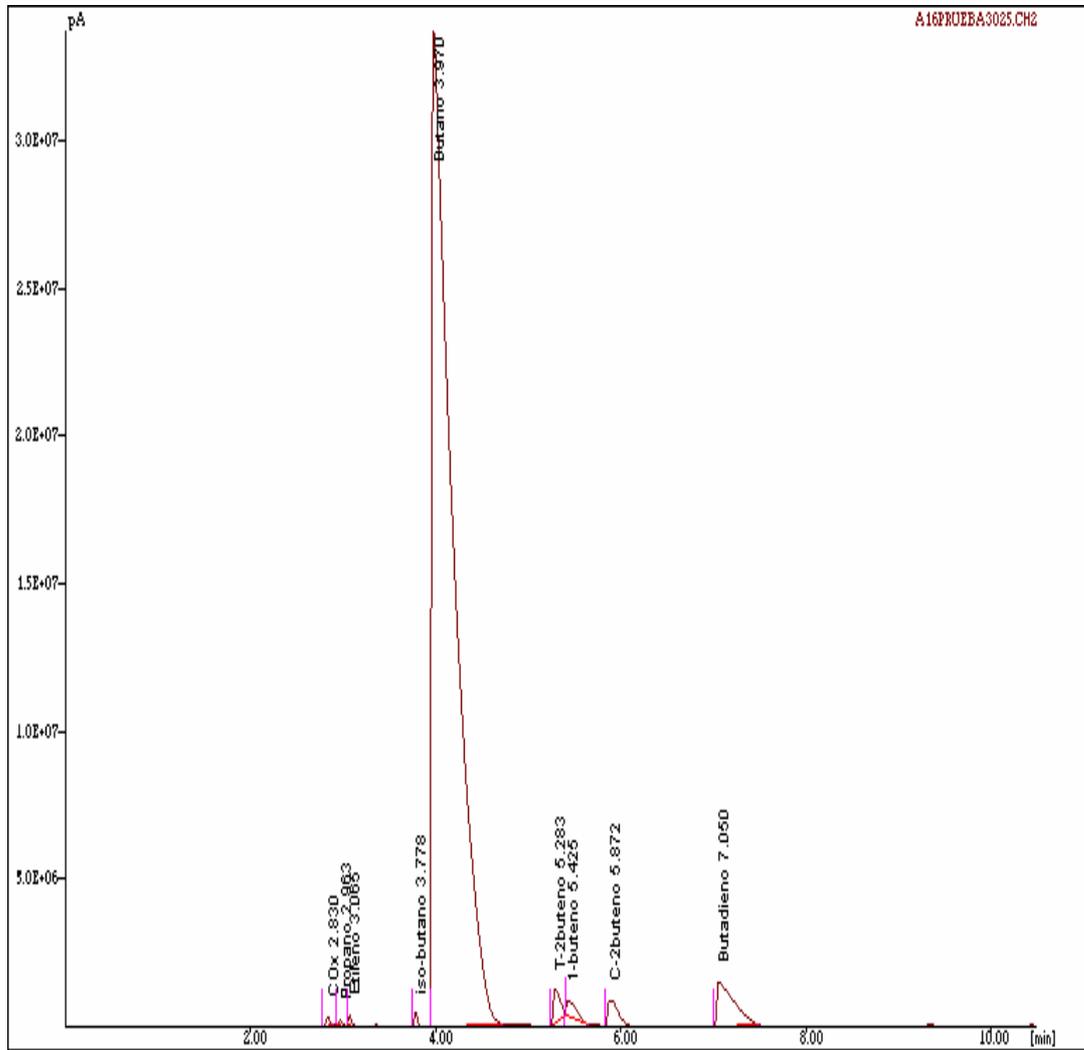


Figura N°44: Cromatograma para el catalizador A16 Reducido hasta el pulso 36 (Pulso N°25)

✓ *A16 Reducido en hasta el pulso 36 (Pulso N°36)*

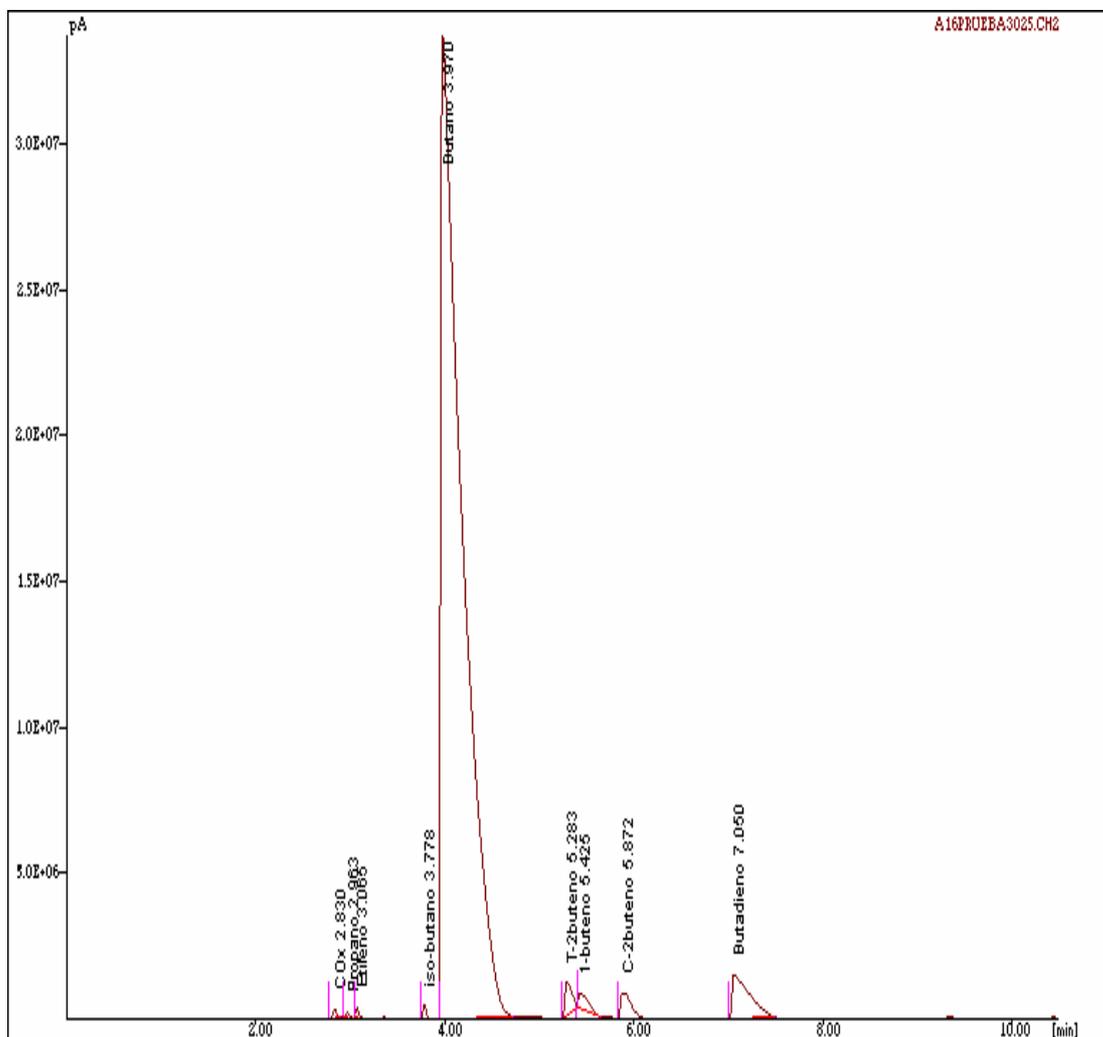


Figura N°45: Cromatograma para el catalizador A16 Reducido hasta el pulso 36 (Pulso N°36)

APÉNDICE J.- FIGURAS DE RESULTADOS Y ANÁLISIS.

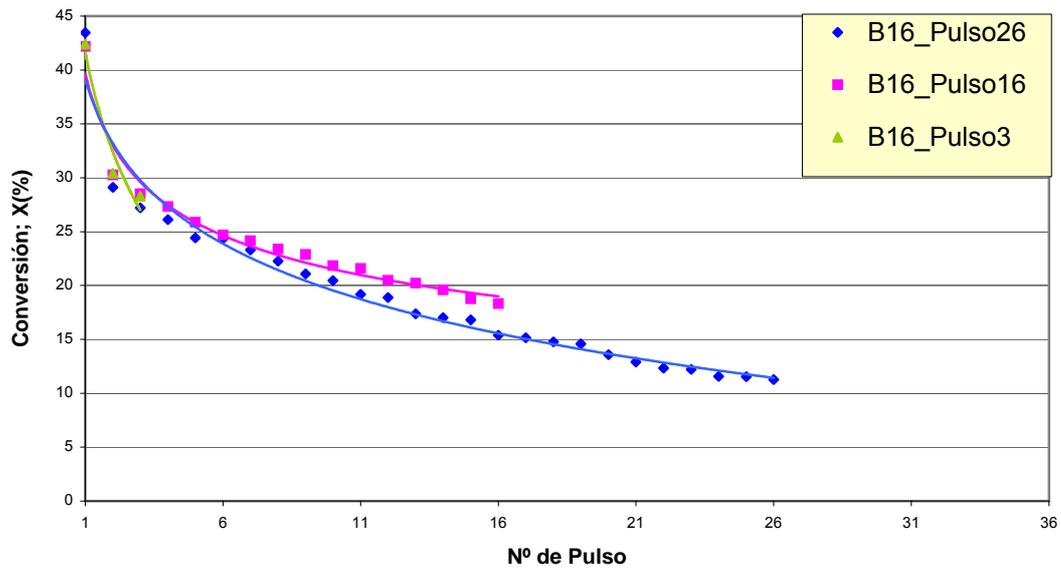


Figura N° 46: Variación de la conversión de n-butano a 550°C con respecto al número de pulsos para el catalizador B16 extraído en los pulsos 3, 16 y 26.

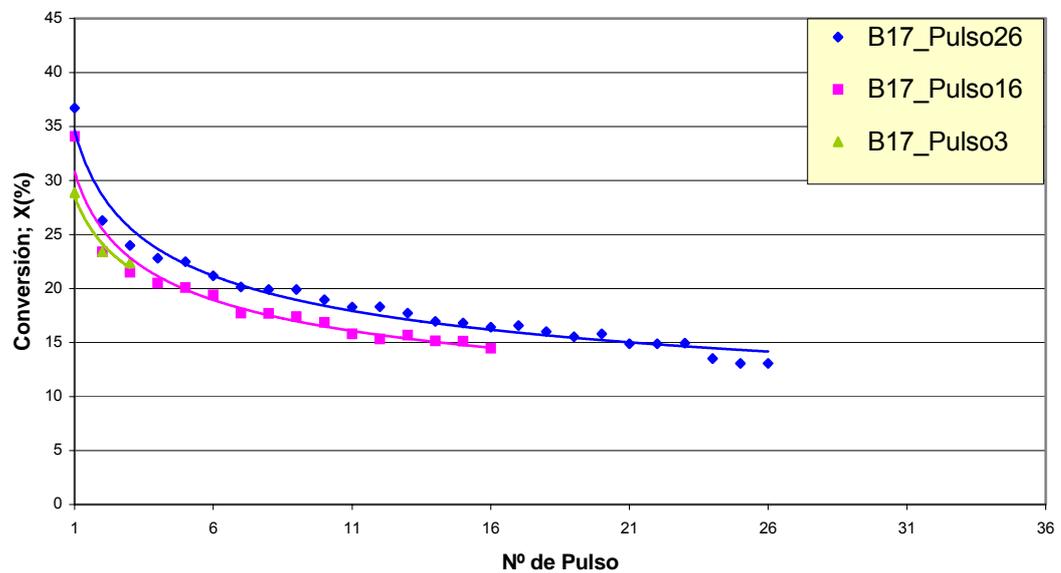


Figura N° 47: Variación de la conversión de n-butano a 550°C con respecto al número de pulsos para el catalizador B17 extraído en los pulsos 3, 16 y 26.

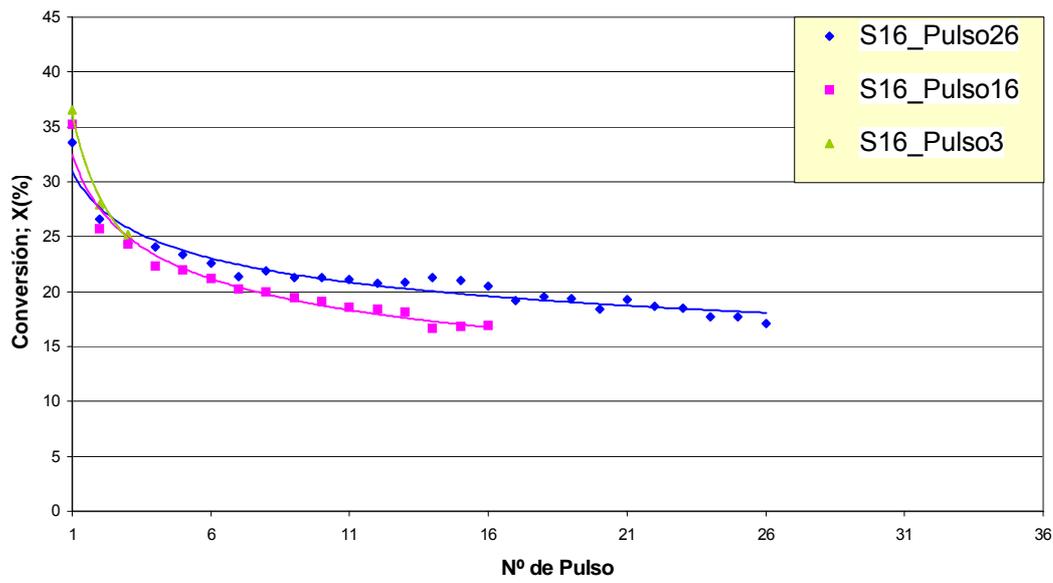


Figura N° 48: Variación de la conversión de n-butano a 550°C con respecto al número de pulsos para el catalizador S16 extraído en los pulsos 3, 16 y 26.

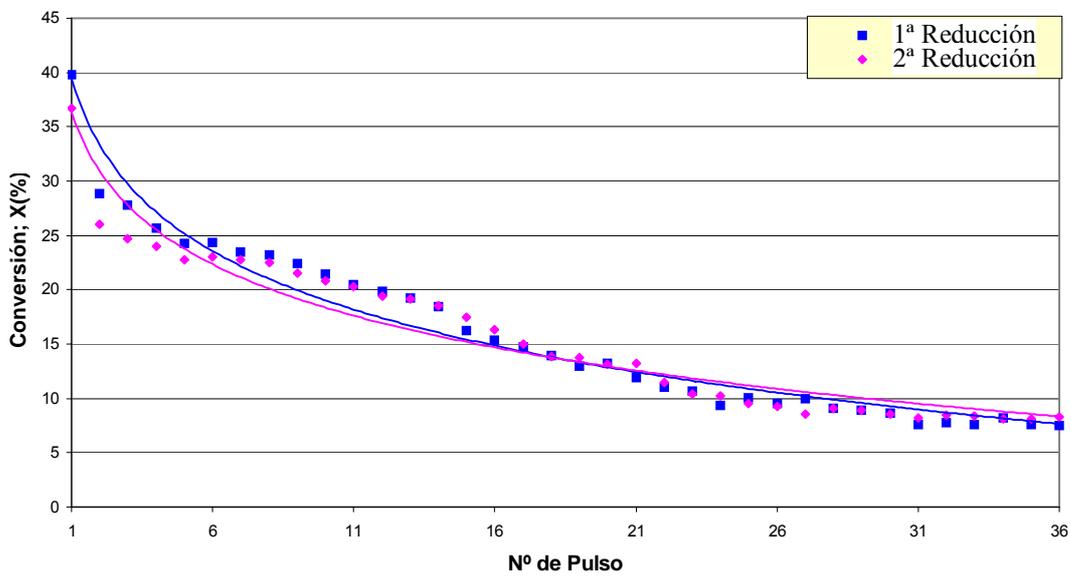


Figura N° 49: Variación de la conversión del n-butano en función del número de pulsos para B16, reducido 2 veces.

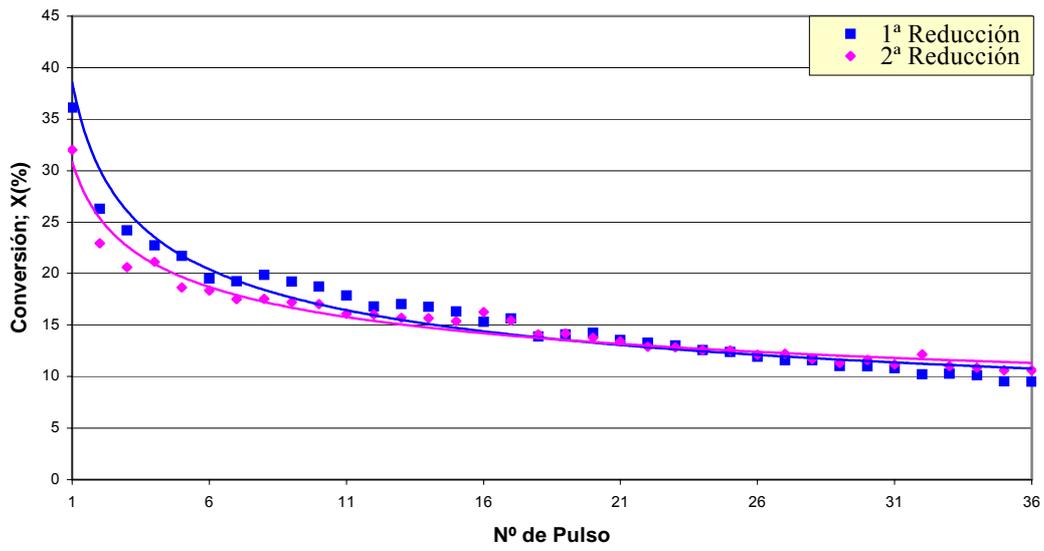


Figura N° 50: Variación de la conversión de n-butano en función del número de pulsos para B17, reducido 2 veces.

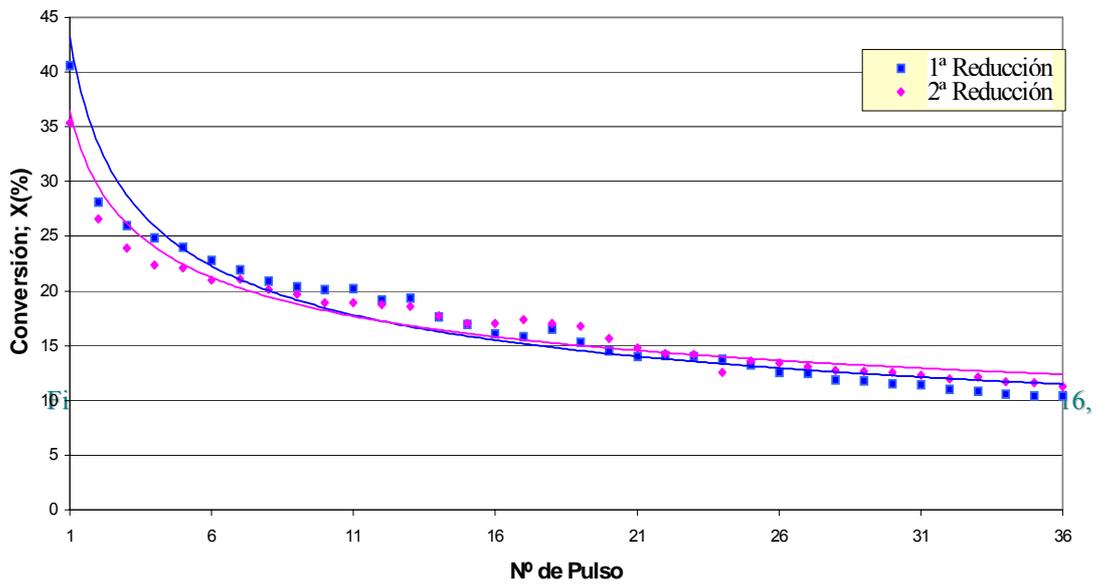


Figura N° 51: Variación de la conversión de n-butano en función del número de pulsos para S17, reducido 2 veces.