

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

PAPA JOSÉ<sup>1,2\*</sup>, BRITO JOAQUÍN<sup>2</sup>, MARZUKA SAMIR<sup>1</sup>, GUARÁN NURY<sup>1</sup>, RIVAS HÉCTOR<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.

<sup>2</sup>Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Caracas, Venezuela.

\*e-mail: jpapa@reacciun.ve

Recibido: noviembre de 2008

Recibido en forma final revisado: julio de 2009

### RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la deshidrogenación oxidativa (DHOX) de n-butano en ausencia de oxígeno sobre catalizadores a base de mezclas de óxidos de vanadio y de magnesio utilizando la técnica de inyección por pulsos. En presencia de oxígeno molecular, las vacancias dejadas por la reacción de oxidación del hidrocarburo son rápidamente llenadas por nuevos iones de ese elemento, mientras que trabajando en condiciones anaeróbicas la concentración de vacancias aumenta a medida que se inyectan más pulsos. Se encontró que operando bajo condiciones anaeróbicas la DHOX de n-butano presenta una selectividad a olefinas mayor que cuando se realiza en presencia de oxígeno, y que esta selectividad varía muy poco con el número de pulsos. Sin embargo, las selectividades a butenos aumentan y a butadieno disminuye a medida que el estado de oxidación del catalizador decrece. Contra lo esperado, se observó que el catalizador soportado en  $\text{SiO}_2$  es más selectivo para la producción de butadieno que el soportado sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y que la diferencia se incrementa con el número de pulsos. Se demostró que incluso con el número máximo de pulsos usados por corrida en este trabajo, queda oxígeno móvil remanente en los catalizadores, lo cual fue corroborado por XPS que no revela estados de oxidación del vanadio menores a cuatro.

*Palabras clave:* N-butano, Deshidrogenación oxidativa, Óxido de vanadio, Sílice, Alúmina.

## OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF n-BUTANE AND ITS RELATIONSHIP WITH THE OXIDATION STATE OF THE CATALYST

### ABSTRACT

In this work the oxidative dehydrogenation (ODH) of n-butane has been studied using the injection by pulse technique on catalysts based on mixtures of vanadium and magnesium oxides in an oxygen free atmosphere. In the presence of molecular oxygen, vacancies generated by the oxidation reaction are rapidly filled by new oxygen ions, while working under anaerobic conditions the concentration of these vacancies increases with each additional n-butane pulse injected. It was found that working under anaerobic conditions the ODH of n-butane presents a higher selectivity toward olefins than when the process is developed in the presence of oxygen, and that the selectivity variation is very small with additional pulses. Nevertheless, the selectivity toward butenes increases and that toward butadiene decreases with decreasing oxidation states of the catalyst. As opposed to what was expected, it was found that the catalyst supported over  $\text{SiO}_2$  shows a higher selectivity toward butadiene than that supported over  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , and that the differences increases with the amount of pulses. It was also found that even when the maximum number of n-butane pulses were added a noticeable amount of mobile oxygen still remains as confirmed by XPS which does not show vanadium oxidation states lower than  $\text{V}^{+4}$ .

*Keywords:* N-butane, Oxidative dehydrogenation, Vanadium oxide, Silica, Alumina.

### INTRODUCCIÓN

Venezuela es un importante productor de gas natural, el sexto a nivel mundial, mientras que como consumidor ocu-

pa el décimo tercer lugar. Esto deja una importante cantidad de materia prima utilizable para futuros desarrollos industriales que permita transformarlos en productos de mayor valor.

El gas venezolano es relativamente rico en hidrocarburos licuables, de los cuales una importante cantidad se exporta. Actualmente el n-butano y el n-pentano asociados son utilizados en procesos de alquilación y para producir antidetonantes para gasolina. Resulta, entonces, interesante, buscar alternativas con mejor retorno que lo que produce su uso en refinerías, y en la producción de energía.

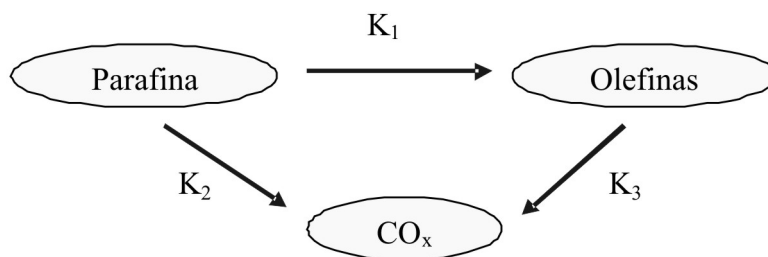
La deshidrogenación oxidativa (DHOX) de parafinas para producir olefinas es una alternativa interesante para incrementar el valor agregado del n-butano. Este proceso ofrece la posibilidad de superar algunos de los problemas encontrados en los procesos actualmente en uso, como son: a) la limitación de equilibrio termodinámico, b) la considerable cantidad de energía térmica requerida (reacción endotérmica) a un nivel alto de temperatura, y c) la gran cantidad de subproductos obtenidos debido a las inevitables reacciones de craqueo. En cambio las reacciones de DHOX no presentan limitaciones termodinámicas y por lo tanto pueden conducirse a temperaturas más bajas. Las condiciones de reacción son tales, además, que evitan la formación de coque, pero presentan la característica de que los productos de oxidación profunda son termodinámicamente más estables, con lo que aparece un problema difícil de resolver que es el de la selectividad. Este problema sólo puede resolverse con el desarrollo de catalizadores selectivos y el uso de reactores apropiados. La DHOX ha sido estudiada para diferentes hidrocarburos desde el etano hasta el pentano y los resultados fueron descritos en varias publicaciones (Kung, 1994; Mamedov & Cortés, 1995; Vedrine *et al.* 1997; Cavani & Trifiró, 1995; Blasco *et al.* 1997). Como agentes oxidantes los más indicados son el oxígeno molecular, los óxidos nitrosos, los halógenos, el azufre elemental o cualquiera de sus compuestos. De todos estos el que resulta más atractivo y más viable a nivel industrial es el oxígeno, tanto por el bajo costo como por generar un menor impacto ambiental.

Los estudios realizados muestran que los óxidos de vanadio soportados conducen a catalizadores selectivos para la DHOX la cual depende de la concentración de vanadio, del tipo de soporte utilizado, del hidrocarburo alimentado y de la concentración de oxígeno alimentada al reactor (Corma *et al.* 1992). Para la DHOX de n-butano se ha encontrado que los catalizadores más selectivos son aquellos en los cuales se usan soportes de características básicas (Blasco *et al.* 1995; Galli *et al.* 1995, Concepción *et al.* 1996). De estos, los más conocidos son los obtenidos mezclando óxido de vanadio con óxido de magnesio (VMgO) (Kung & Chaar, 1998; Corma *et al.* 1994). Estos catalizadores mejoran la selectividad favoreciendo cinéticamente las reacciones de oxidación parcial a olefinas sobre las de oxidación profunda, pero en presencia de oxígeno no pueden evitar que el rendimiento disminuya a medida que la conversión

avanza, por lo que no permiten alcanzar valores que hagan la DHOX competitiva (Cavani & Trifiró, 1995; Blasco *et al.* 1997; Concepción *et al.* 1995). Las mejoras sustanciales capaces de modificar esta situación, incluyen el uso de reactores alternativos (Albonetti *et al.* 1996) como el reactor de lecho fluidizado redox *in situ* (Vrieland y Murchison, 1996), el cual alimentado con n-butano y usando un catalizador tipo VMgO ha arrojado resultados considerablemente superiores a los de los reactores de lecho fijo para la producción de butenos y de butadieno (Soler *et al.* 1998, 1999). Adicionalmente al aumento de la selectividad, la cual puede atribuirse a la ausencia de oxígeno molecular en la zona de oxidación del hidrocarburo, estos reactores evitan el uso de mezclas de hidrocarburos y oxígeno que son potencialmente explosivas. Sin embargo, estos tipos de reactores requieren el uso de catalizadores con la suficiente resistencia a la atrición, la cual es deficiente para el catalizador VMgO (Soler *et al.* 1999).

Para superar esta deficiencia se ha propuesto agregar a la fase activa un segundo soporte que le confiera la resistencia necesaria como podrían ser  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> (Armas, 2004). Estos soportes sin embargo desmejoran considerablemente la selectividad por lo que se ha sugerido sustituirlos por SiO<sub>2</sub> o por  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los cuales presentan buenas propiedades mecánicas y físicas ([Blanco & Reinoso, 2000; De Risi & Rosillo, 2003; Rojas & Padilla, 2003; Dávila & Ojeda, 2006). De los catalizadores soportados estudiados, para el presente trabajo se eligieron las dos formulaciones con SiO<sub>2</sub> o  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como las más promisorias.

El proceso de DHOX para hidrocarburos livianos puede resumirse, como se indica en el esquema de la figura 1, a una combinación de reacciones en paralelo y consecutivas. En la DHOX, las reacciones de oxidación total 2 y 3 de la figura 1, en presencia de oxígeno molecular presentan velocidades que impiden lograr el nivel de selectividad requerido para el desarrollo de este proceso, además de que producen mezclas explosivas de difícil control. Las reacciones de DHOX que tienen lugar por el mecanismo redox de Mars-van Krevelen, consumen oxígeno atómico de la red del catalizador produciendo vacancias aniónicas que son casi instantáneamente eliminadas por reposición con el oxígeno molecular presente en el medio de reacción. Ello hace que la concentración superficial de oxígeno reticular presente sea siempre alta, situación que favorece las reacciones de oxidación profunda (Briceño, 2001; Dejoz, 1995). Por otra parte, varios autores proponen que el oxígeno débilmente adsorbido en la superficie del catalizador es el responsable de la combustión (Dejoz *et al.* 1997; Lemoindou *et al.* 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



**Figura 1.** Esquema de reacciones paralelas y consecutivas.

la deshidrogenación oxidativa de alcanos (López Nieto *et al.* 1997).

Si en cambio la DHOX se lleva a cabo en ausencia de oxígeno molecular, la disponibilidad de oxígeno superficial se reduce considerablemente, lo cual afecta en mayor medida a las reacciones 2 y 3, explicándose de este modo el aumento de selectividad (López Nieto *et al.* 1995; Volpe *et al.* 2004). En esas condiciones el catalizador no se reoxida in situ por lo que periódicamente deberá reoxidarse. Los reactores de lecho fluidizado, como el de dos zonas, presentan la ventaja de que permiten mantener separadas las reacciones de oxidación del hidrocarburo de las del catalizador sin perder las ventajas de una operación continua (Soler *et al.* 1998, 1999).

Recientemente Rubio *et al.* (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 como por ejemplo EPR (Blasco *et al.* 1998) o reflectancia difusa en el UV-visible (Argyle *et al.* 2004).

Pantazidis *et al.* (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  $T=500^{\circ}\text{C}$ . Detectaron que los productos principales de la reacción fueron propeno y óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ). Emplearon el catalizador VMgO calcinado a  $T=800^{\circ}\text{C}$ . Los autores indican que la selectividad hacia el propeno decrece con el aumento de la conversión de propano. Realizaron diferentes ensayos variando la cantidad total de pulsos de propano alimentados al reactor, para verificar la variación de la conversión y la selectividad con el número de pulsos encontrando que la conversión disminuye y que la selecti-

vidad a propeno aumenta a medida que aumenta el número de pulsos inyectados, llegando a ser del 100% a partir de los 2700 pulsos aproximadamente. Sin embargo, no hay información disponible acerca de cómo evolucionan las selectividades hacia los diferentes productos en función del estado de oxidación del catalizador. Este trabajo pretende contribuir llenando ese vacío de información con el estudio de DHOX anaeróbica de n-butano sobre cuatro catalizadores que mostraron un comportamiento aceptablemente bueno bajo condiciones aeróbica utilizando un micro-reactor por pulsos.

## TÉCNICA EXPERIMENTAL

### 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” y tan solo contiene los óxidos arriba mencionados en cantidades tales que la relación atómica Mg/V resulte próxima a 4. Los restantes se prepararon soportando la fase activa base sobre el 30% en peso de dos óxidos resistentes a la abrasión,  $\text{SiO}_2$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 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 (Hernández & Vásquez, 2006; Blanco & Reinoso, 2000; De Risi & Rosillo, 2003; Dávila & Ojeda, 2005). Para la preparación se siguió el método desarrollado por el Instituto Tecnológico de Química (ITQ) (Valencia, España) con algunas modificaciones para facilitar la reproducibilidad.

- *Catalizador base (VMgO)*

Primero se prepara una disolución acuosa de oxalato de vanadilo. Para ello, a una disolución acuosa de ácido oxálico (AO) en agua desionizada y a  $70^{\circ}\text{C}$ , se añade poco a poco bajo agitación continua metavanadato de amonio (MVA) en polvo de modo que la relación molar final AO/MVA resulte

igual a 3,2. La agitación se mantiene hasta disolución total del metavanadato luego de lo cual se dejó reposar a temperatura ambiente. Se obtiene una disolución de color azul-verdoso lo cual indica la formación del oxalato de vanadilo. Por separado se prepara también una disolución acuosa de acetato de magnesio (AM) en agua desionizada. Antes de ser utilizadas estas disoluciones fueron tituladas. Conociendo el título la segunda disolución se agregó a la primera manteniendo temperatura ambiente y agitación continua, en proporciones volumétricas tales que la relación atómica final Mg/V resulte igual a 4 y que asegure la obtención de la cantidad final de catalizador deseada. La agitación se mantuvo durante una hora. La mezcla resultante se llevó a 100°C utilizando una manta de calentamiento y bajo agitación continua y a velocidad constante se procedió hasta evaporar todo el líquido. El sólido obtenido se secó en la estufa a 100°C durante toda la noche.

- *Catalizadores base soportados (VMgO/30%SiO<sub>2</sub>; MgO/30% α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*

El procedimiento es idéntico al del catalizador base, solo que una vez obtenida la disolución con una relación Mg/V=4, se le añadió la sílice (o la α-alúmina según sea el caso) en la cantidad adecuada para lograr un porcentaje en peso de 30%. La agitación se mantuvo durante una hora para luego seguir el procedimiento de secado arriba indicado.

- *Calcinación de los catalizadores*

La primera carga de catalizador base se calcinó a 600°C: bajo corriente aire por 16h empleando para llegar a dicha temperatura una rampa de calentamiento de 5°C/minuto. La segunda carga de catalizador base fue en cambio calcinada a 700°C con el propósito de analizar el efecto de dicha variable. Los catalizadores soportados, VMgO(Mg/V=4, SiO<sub>2</sub> 30% peso) y VMgO(Mg/V=4, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30% peso) fueron calcinados a la temperatura recomendada por la literatura de 600°C. Todos los catalizadores fueron sometidos a ensayos de caracterización como análisis químico por adsorción atómica, DRX, XPS y TPR.

Los espectros de XPS se obtuvieron en un sistema VG ESCALAB 220i-XL, equipado con una fuente no monocromática de doble ánodo (Mg/Al), operada a 400W. Todos los experimentos se hicieron bajo vacío ultraalto, a una presión inferior a 10<sup>-9</sup> Torr. El tratamiento de la data experimental para realizar la deconvolución de los espectros se realizó con los programas XPSSPEAK 4.1 y XPS GRAPH. Dado que las muestras son no conductoras, la escala de energías de enlace de los espectros se ajustó utilizando la señal del C1s (aleatorio) a 284,6 eV como estándar interno.

La DRX se realizó en un Siemens D-5005 en el que se introduce una cantidad de catalizador previamente pulverizado, el cual se irradió con radiación X al mismo tiempo que se rotaba. Se generó un gráfico representativo de las fases que componen al catalizador. Para la identificación de los picos se emplearon las cartas del Centro Internacional de Difracción de Rayos X. Luego se obtuvo de manera experimental patrones de difracción de orto, meta y para vanadato, así como de los soportes, para de esta manera agilizar la identificación de los picos.

La superficie específica se determinó por el método de adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido (BET) y el análisis químico por adsorción atómica.

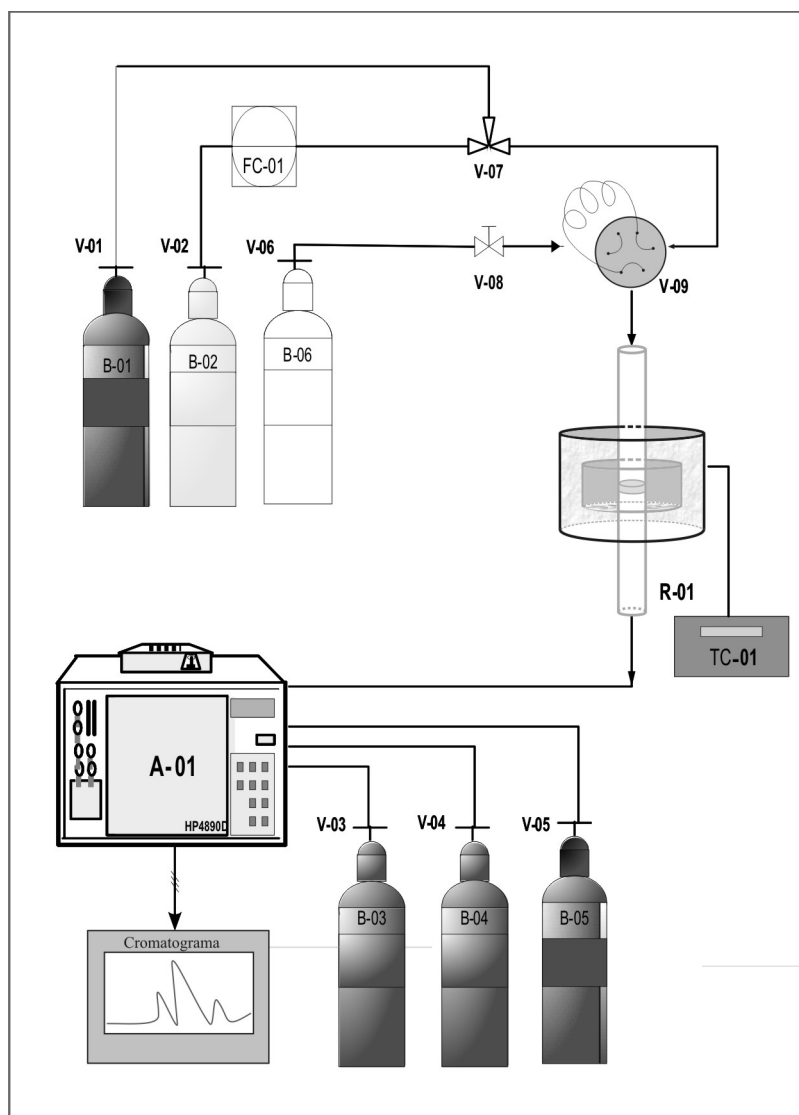
### Equipo experimental

El sistema empleado para llevar a cabo las pruebas de laboratorio estuvo integrado principalmente por los siguientes elementos: un micro-reactor tubular de cuarzo, una válvula de 6 vías y un cromatógrafo de gases. Un esquema del equipo experimental utilizado se muestra en la figura 2. El micro-reactor tubular de lecho fijo es un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro, con paredes de 1 mm de espesor y de 31 cm de largo. Para mantener la temperatura de operación en el micro-reactor se utilizó un horno cilíndrico asistido por un controlador de temperatura PID programable y utilizando como sensores dos termopares de cromel-alumel enfundados en tubos de 1/16 de pulgada de acero inoxidable, uno de control y el otro para medición.

El n-butano se introduce por pulsos mediante una válvula de 6 vías de acero inoxidable, la cual tiene un rizo de muestreo de volumen conocido. Fundamentalmente tiene dos posiciones: una ON, en la cual la cantidad de n-butano almacenada en el rizo (capacidad de 1 cc) es empujado por el inerte hacia el interior del reactor, y otra OFF en la que el rizo se conecta a la fuente de n-butano sin interrumpir el flujo del gas de arrastre hacia el sistema catalítico. Como gas de arrastre se utilizó nitrógeno de alta pureza y para controlar su flujo se utilizó una válvula controladora de flujo másico AALBORG modelo AFC2600D (FC-01). Para el análisis de los gases efluentes se utilizó un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo HP4890D, provisto de una columna HP-PLOT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 50m x 15 μm Film Thickness Hewlett Packard part N° 19095P-S25, la cual permite analizar los compuestos orgánicos incluidos los CO<sub>x</sub> luego de haber sido convertidos a metano.

- *Condiciones experimentales*

Las experiencias se realizaron a una temperatura de 500°C utilizando cargas de catalizador de 0.2 g, a un tiempo de



**Figura 2.** Esquema del sistema catalítico.

**Leyenda:** B: bombonas y V: válvulas: B-01: aire (V-01), B-02: nitrógeno (V-02), B-03: hidrógeno carrier del cromatógrafo (V-03), B-04: hidrógeno para el FID; (V-04), B-05: aire sintético para el FID; (V-05) y B-06: n-butano; (V-06). V-07: válvula de 3 vías. V-08: válvula de aguja. 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.

contacto de  $60 \text{ (g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{total}})$  y una presión de 8,5 Psi, para desviar una pequeña parte del flujo hacia la columna cromatográfica.

Previamente a su carga el catalizador es aglomerado por presión (5 toneladas/cm<sup>2</sup> durante 5 minutos) en el interior de un pastillero, luego molido en mortero de ágata y tamizado para seleccionar un tamaño de partículas entre 250-600  $\mu\text{m}$  tamaño que cumple con el requerimiento de que la relación de diámetros del reactor al diámetro de la partícula sea mayor que 8 tal como lo sugieren Van Den Bleek *et al.* (1969). El reactor es empacado colocando en su parte inferior una capa de lana de vidrio de unos 0,25 cm de espesor seguida de una capa de carborundum hasta llegar a un centímetro del centro del reactor, luego otra de lana de magnesia

de 0,25 cm, seguida del catalizador (0,2 g) y otra capa de lana de magnesia para finalmente llenarlo hasta el tope con carborundum. El carburo de silicio con un diámetro de partículas promedio similar al del catalizador se utiliza con la finalidad de desarrollar un flujo uniforme tipo pistón hacia el catalizador, para calentar la corriente de alimentación y eliminar en lo posible el volumen muerto.

Antes de realizar las pruebas catalíticas se aumenta la temperatura del catalizador a una velocidad de 5°/min hasta llegar a 600°C o a 700°C según haya sido la temperatura de calcinación utilizada en la preparación bajo una corriente de 30 cm<sup>3</sup>/min de aire. Esta temperatura se mantiene por tres horas a fin de garantizar que el estado de oxidación del catalizador sea el máximo (V<sup>+5</sup>). Los catalizadores utiliza-



dos se reoxidan siguiendo este mismo procedimiento.

Una vez que ha finalizado el procedimiento de oxigenación del catalizador, la temperatura se disminuye a la temperatura de reacción elegida; se purga el sistema con nitrógeno y se establece el flujo para lograr el tiempo de contacto elegido. Luego se comienza con la inyección de pulsos sucesivos de n-butano separados entre si por el tiempo necesario para lograr el análisis de los efluentes. Dentro del micro-reactor, se produce la DHOX que genera los siguientes productos: etano, etileno, propano, propileno, trans-2-buteno, 1- bute-

no, cis-2-buteno, butadieno, CO, CO<sub>2</sub> y vapor de agua. El etano, etileno, propano y propileno son productos de craqueo que aparecen como subproductos en concentraciones casi despreciables.

El catalizador utilizado se retira y se coloca inmediatamente en un recipiente con n-hexano a fin de preservar su estado de oxidación hasta el momento de proceder a su caracterización. La tabla 1 resume todas las pruebas catalíticas realizadas y lista los identificadores utilizados para cada catalizador.

**Tabla 1.** Pruebas Catalíticas realizadas.

Catalizador	Tc (°C)	Ident.	Pruebas Catalíticas Realizadas	Análisis Realizados
	Tr (°C)			
VMgO	600	B16	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado.	DRX, XPS
	550		2.- Reducido 1 vez hasta el pulso 26, retirado oxigenado.	
	700		3.- Reducido 1 vez hasta el pulso 16, retirado coquificado.	
	550		4.- reducido 1 vez hasta el pulso 3, retirado coquificado.	
VMgO	700	B17	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado.	DRX, XPS
	550		2.- Reducido 1 vez hasta el pulso 26, retirado oxigenado.	
			3.- Reducido 1 vez hasta el pulso 16, retirado coquificado.	
			4.- Reducido 1 vez hasta el pulso 3, retirado coquificado.	
VMgO/30% SiO <sub>2</sub>	600	S16	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado.	DRX, XPS
	550		2.- Reducido 1 vez hasta el pulso 26, retirado oxigenado.	
			3.- Reducido 1 vez hasta el pulso 16, retirado coquificado.	
			4.- reducido 1 vez hasta el pulso 3, retirado coquificado.	
VMgO/30% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	A16	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado.	DRX, XPS
	550		2.- Reducido 1 vez hasta el pulso 26, retirado oxigenado.	
			3.- Reducido 1 vez hasta el pulso 16, retirado coquificado.	
			4.- reducido 1 vez hasta el pulso 3, retirado coquificado.	
VMgO/30% $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	A16	1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 16, retirado coquificado.	DRX, XPS
	530			

Tc: Temperatura de calcinación

Tr: Temperatura de reacción

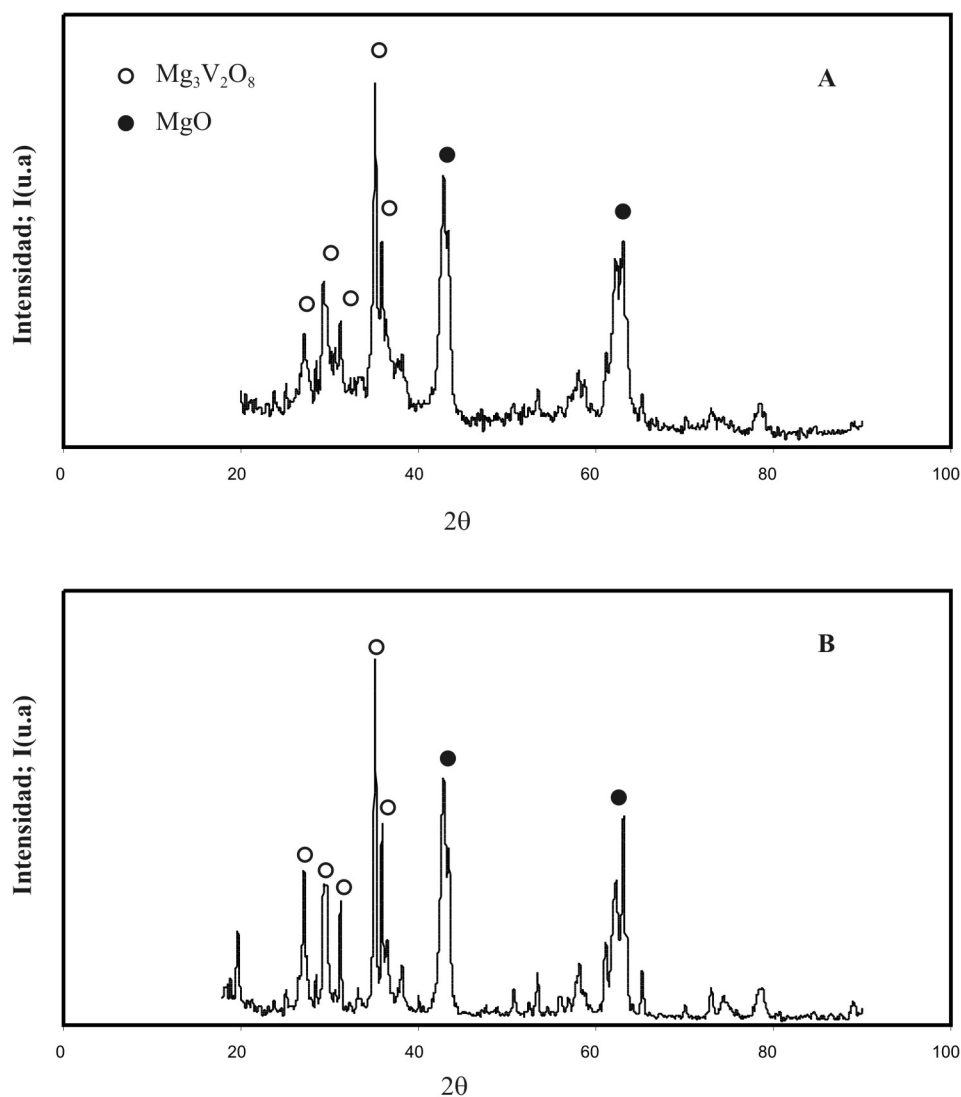
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los catalizadores

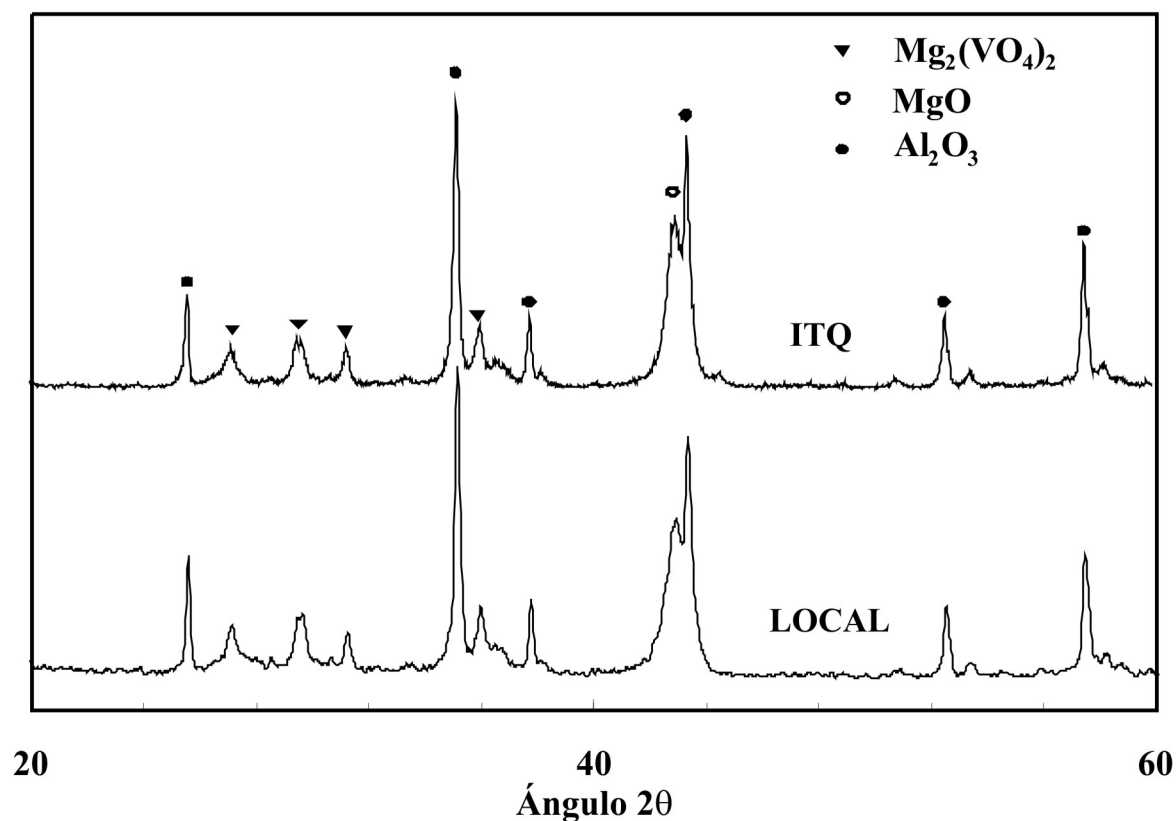
Los catalizadores preparados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), análisis químico, superficie específica (técnica BET), y por Reducción a Temperatura Programada (TPR) mediante termo-gravimetría.

En la figura 3 se muestran los gráficos de DRX de los dos catalizadores másicos. El catalizador B16 calcinado a 600°C (figura 3-A) y el catalizador B17 (figura 3-B) calcinado a 700°C. Los dos muestran fases cristalinas bien desarrolladas y son prácticamente iguales salvo que la línea base es más estable y los picos son mejor definidos para el segundo. Ello se ajusta a lo esperado ya que a mayor temperatura de

calcificación la sinterización es más profunda, y por lo tanto es menor el contenido de fases amorfas y la cristalinidad se desarrolla mejor. En la figura 4 se muestran los difractogramas para el catalizador soportado sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el preparado localmente (figura 4-A) y una muestra preparada a nuestro pedido por un laboratorio independiente (figura 4-B). Como puede observarse son prácticamente iguales y presentan un elevado grado de cristalinidad. En todos estos difractogramas se identifican las fases mayoritarias y como puede verse el vanadio está prácticamente en su totalidad como orto-vanadato de magnesio. Sobre el catalizador soportado en  $\text{SiO}_2$  se identifican las mismas fases que sobre los másicos pero las señales no aparecen tan bien definidas como en los otros difractogramas debido al alto nivel de ruido en la línea base causado por el soporte que es amorfo.



**Figura 3.** Estudio de Difracción de Rayos X. A. Catalizador calcinado a 600°C.  
B. Catalizador calcinado a 700°C.



**Figura 4.** Difractogramas de Rayos X para los catalizadores soportados en  $\alpha$ -Alúmina. Comparación del preparado localmente con el preparado en el ITQ.

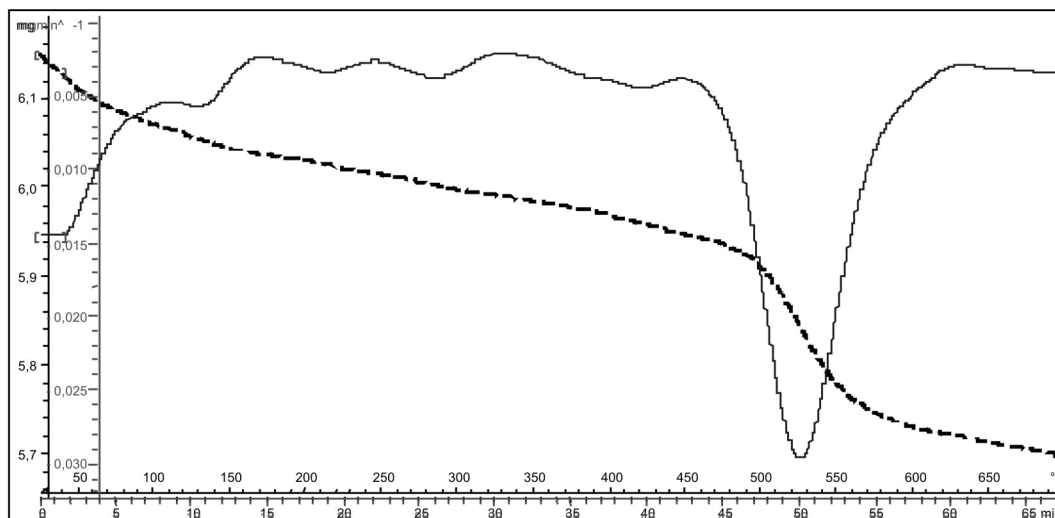
Los resultados de superficie específica, del análisis químico (relación Mg/V) y del TPR, se muestran resumidos en la tabla 2. Los catalizadores másicos tienen menor superficie específica que los soportados y es notable la diferencia entre los másicos (B16 y B17) que pone en evidencia el mayor grado de sinterización obtenido a la mayor temperatura de calcinación. El catalizador soportado en  $\text{SiO}_2$  es el que presenta la superficie específica más elevada ( $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ), lo cual está en concordancia con el hecho de que dicho soporte es considerablemente poroso (superficie específica alrededor de  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Resulta evidente que la deposición de la fase activa produce el bloqueo de una gran cantidad de poros. En cuanto a la relación atómica obtenida por análisis químico se observa el notable control que se tiene sobre ella.

La diferencia entre los másicos y los soportados se debe a una diferencia en la preparación pero no es significativa del punto de vista de actividad y selectividad (Armas *et al.* 2003). En cuanto a los resultados del TPR la posición del máximo de la velocidad de reducción oscila entre  $525$  y  $560^\circ\text{C}$ , más alta para la muestra S16 debido probablemente al mayor grado de interacción entre el soporte y la fase activa. Como se muestra en la figura 5, la alta sensibilidad de la termogravimetría reflejada mediante pequeñas oscilaciones, no atribuibles a inestabilidad del equipo, demuestra que la estructura superficial de estos sólidos es bastante compleja. El número de oscilaciones varía de un catalizador a otro y es mayor en los calcinados a  $600^\circ\text{C}$ , lo que nuevamente pone de manifiesto el efecto de la sinterización.

**Tabla 2.** Valores de superficie específica y de la relación Mg/V para los catalizadores preparados.

Catalizador	Superficie Específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Relación Atómica Mg/V	TPR $T^\circ\text{C}$ (pico)
Másico ( $600^\circ\text{C}$ )	27	5,38	540
Másico ( $700^\circ\text{C}$ )	15	5,33	525
$\alpha$ -Alúmina	48	4,10	550
Sílice	80	4,16	560



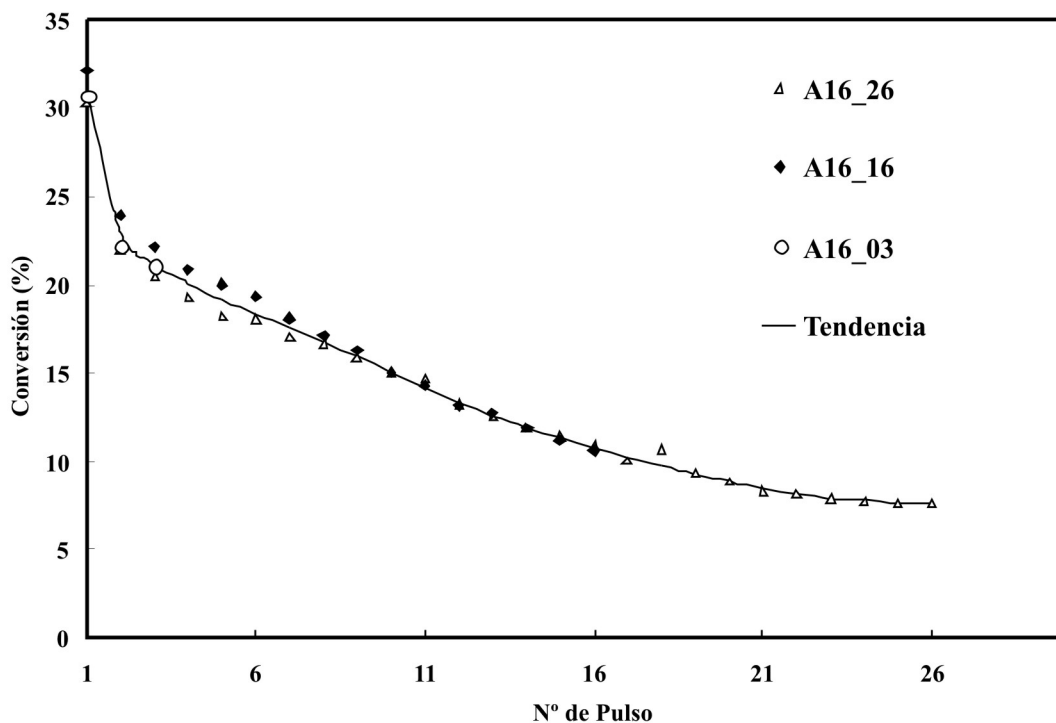


**Figura 5.** TPR con hidrógeno del catalizador B17. La curva de trazos representa la pérdida de peso en función de la temperatura y la continua su respectiva derivada (calcinado a 700°C).

### Pruebas catalíticas

A fin de verificar la reproducibilidad de los ensayos con cada uno de los catalizadores se realizaron tres corridas a 550°C. En cada corrida se empleó una carga nueva de catalizador. En una de ellas el catalizador se retiró luego de inyectar 26 pulsos, en la siguiente cuando se habían inyec-

tado 16 pulsos y finalmente en la restante cuando se habían inyectado 3 pulsos. Esta serie de ensayos se realizó también con los catalizadores B16, B17 y S16. Como el comportamiento es muy similar, sólo se coloca la gráfica de conversión en función del número del pulso correspondiente al catalizador A16, referido a la unidad de masa de fase activa (figura 6).



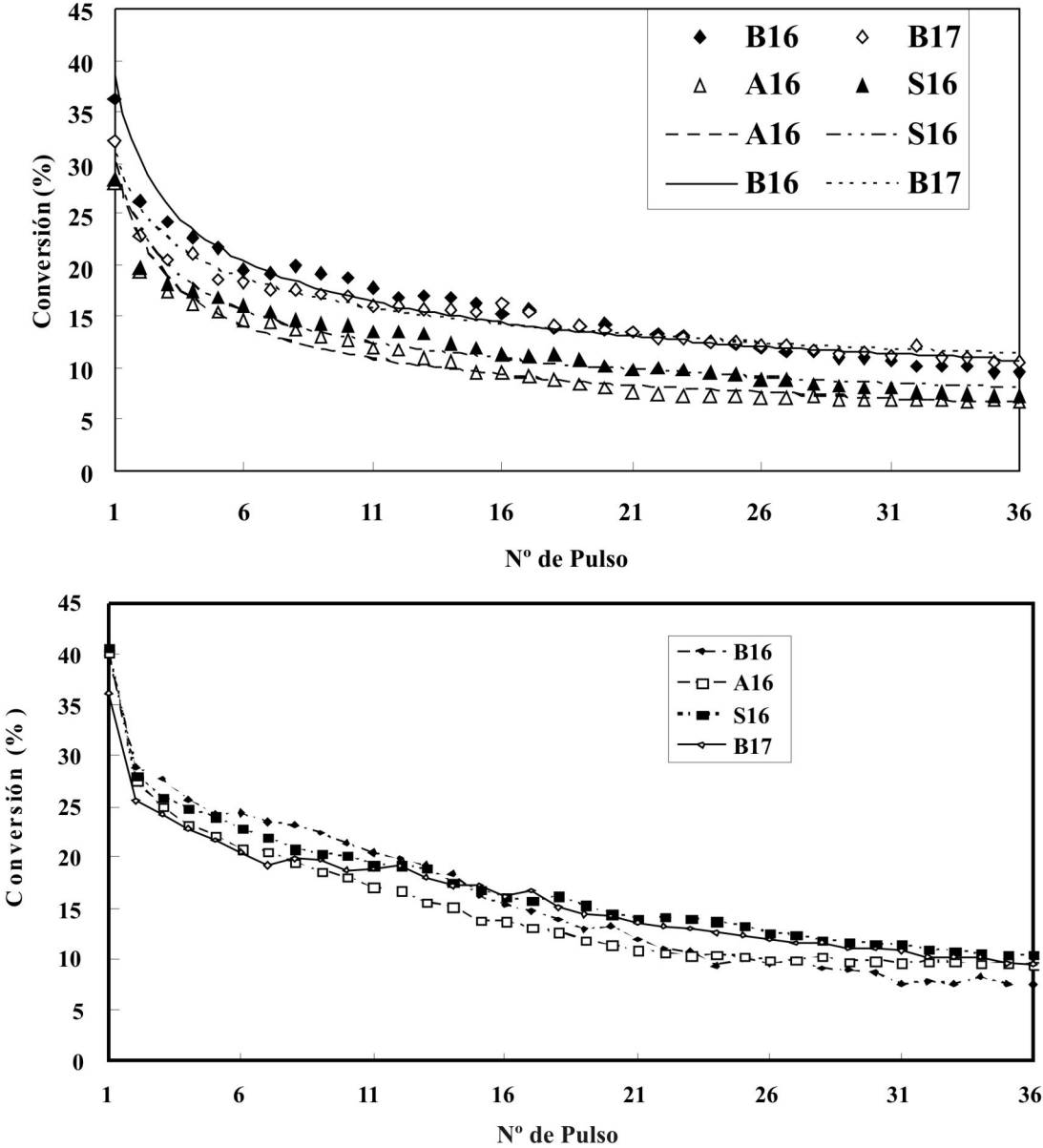
**Figura 6.** Variación de la conversión de n-butano a 550°C con respecto al número de pulsos para el catalizador A16 extraído en los pulsos 3, 16 y 26.

Como puede observarse las tres pruebas muestran un buen grado de reproducibilidad ya que están casi superpuestas y presentan la misma tendencia. También se observa que la conversión del butano disminuye a medida que aumenta la cantidad de pulsos. Esta tendencia se debe a que a medida que aumenta el número de pulsos de n-butano introducidos la concentración de oxígeno reticular presente en la superficie del catalizador disminuye y con ella disminuye también la actividad de los centros activos. En todos los experimentos realizados se encontró que la conversión es máxima en el primer pulso cuando la concentración de oxígeno superficial es máxima. Paralelamente para el primer pulso se ob-

servó también un máximo en la producción de  $\text{CO}_x$ .

En la figura 6 se observa que las variaciones de conversión entre pulsos consecutivos también disminuyen con el número del pulso, lo cual se puede explicar por la dificultad creciente del oxígeno reticular para difundir a posiciones superficiales.

En la figura 7 se compara el comportamiento de los cuatro catalizadores frescos preparados a  $550^\circ\text{C}$  y hasta un total de 36 pulsos consecutivos de n-butano inyectado. En la figura superior se presentan los resultados referidos a la masa



**Figura 7.** Comparación de la conversión de n-butano sobre los catalizadores B16, B17, S16 y A16, referida a la unidad de masa de catalizador en la parte superior, y a la unidad de masa de fase activa presente en la inferior.

de catalizador cargado y se observa que los soportados son menos activos que los másicos debido a que para la misma carga de catalizador los soportados tienen una menor cantidad de fase activa. Esta tendencia se compara con los resultados obtenidos por Armas *et al.* (2003), quien afirma que el soporte agregado a un catalizador de VMgO, ocasiona una notable disminución en la actividad, atribuido a la naturaleza de las fases cristalinas formadas, además de la cantidad de fase activa presente por unidad de volumen. En la figura inferior, en cambio, se presentan los mismos datos pero normalizados por la cantidad de masa de fase activa presente y se observa una leve pero consistente inversión en el orden de actividad. La razón de este comportamiento es que el soporte ocasiona que la fase activa del catalizador se distribuya en una capa delgada, generando un mayor número superficial de centros activos accesibles lo que equivale a decir que mientras más amplia sea la superficie expuesta del catalizador habrá mayor accesibilidad al oxígeno del mismo.

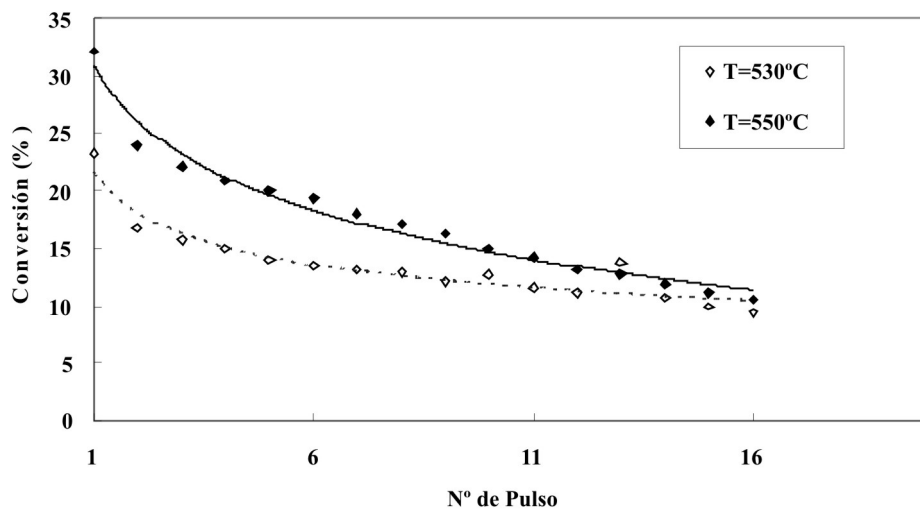
La razón por la que el catalizador soportado sobre sílice presenta una mayor conversión por unidad de masa activa durante la mayor parte de la experiencia, pudiera atribuirse a que la acidez del soporte induce cambios en las fases cristalinas que se forman en la superficie, diferentes en alguna medida a las que se forman sobre un soporte neutro como la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Por otra parte la máxima conversión alcanzada con el primer pulso de los cuatro ensayos realizados corresponde al

catalizador másico soportado sobre  $\alpha\text{-Alúmina}$  (40,0%). Sin embargo, el catalizador soportado en sílice está en el mismo orden (39,7%), siguiéndole la conversión alcanzada sobre el catalizador másico calcinado a 600°C (B16). La menor conversión corresponde al catalizador másico calcinado a 700°C (B17), lo cual es consistente con el mayor grado de cristalinidad y la menor superficie específica de este catalizador.

En la figura 7 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. También se observa una tendencia a superponerse a medida que aumenta el número de pulsos, lo cual es consistente con el gradual cambio de etapa controlante desde la cinética a la difusiva.

A fin de tener una idea de la influencia de la temperatura de reacción sobre la actividad de estos catalizadores, con el catalizador A16, VMgO soportado sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se realizaron experiencias a dos niveles de temperatura: 530 y 550°C, y los resultados se muestran en la figura 8. Como corresponde a un fenómeno activado, la actividad aumenta considerablemente con la temperatura. Sin embargo, a medida que aumenta el número de pulsos la resistencia difusiva, para que el oxígeno reticular llegue a la superficie, aumenta, lo que incide sobre la cinética global, haciendo que las diferencias, debidas a la temperatura, disminuyan sensiblemente.



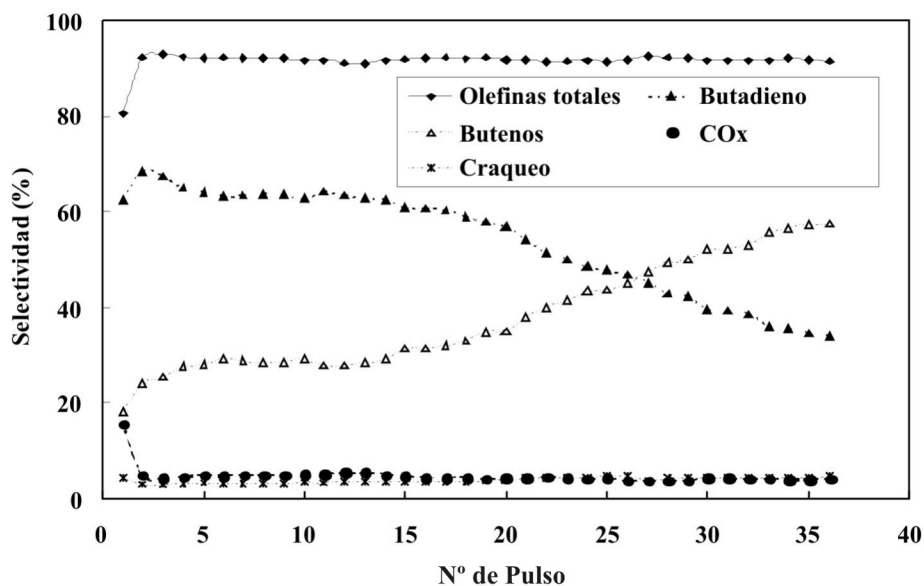
**Figura 8.** Comparación de la conversión en función del número de pulsos, para el catalizador A16 a 530°C y a 550°C.

En la figura 9 se muestra como evolucionan las selectividades con el número de pulsos inyectados y por ende con el nivel de oxidación del catalizador. Puede observarse una clara dependencia de las selectividades hacia butenos y butadienos con el nivel de oxidación del catalizador. Mientras la selectividad hacia butadieno disminuye la correspondiente a buteno aumenta hasta que se llega a un punto de cruce. En cambio la selectividad total se mantiene casi invariable dentro del rango de número de pulsos investigados. Este comportamiento puede explicarse por las resistencias difusivas al aporte de oxígeno reticular hacia la superficie de reacción. 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 a que esta abundancia facilita la sustracción de 4 átomos de hidrógeno de la molécula del butano formando directamente el butadieno. Durante el tiempo promedio en que una molécula de reactante permanece adsorbida, el número de átomos de oxígeno que contactará disminuye con la disminución del nivel de oxidación del catalizador haciendo cada vez menos probable que logre oxidarse a butadieno.

Se observa también que la selectividad a productos totales de oxidación (COx) disminuye sensiblemente luego del pri-

mer pulso pero luego varía muy levemente con el aumento del número de inyecciones hasta mantenerse prácticamente constante. Teniendo en cuenta que simultáneamente la selectividad a productos craqueados se mantiene baja y casi invariable, hace que la selectividad total no sufra cambios apreciables. Esto a su vez parece justificar la existencia de centros activos selectivos hacia la oxidación total propuesta por Armas et al. (2001).

En la figura 10 se muestra una gráfica similar para el catalizador másico calcinado a 700°C. La diferencia más notable es que el punto de cruce de las líneas de tendencias para las selectividades hacia butadienos y butenos se desplaza del pulso 26 (B16) al pulso 36 (B17). Esto se debe a que siendo el catalizador B17 menos activo que el B16 el nivel de oxidación, al cual tiene lugar dicho cruce, se alcanza con un mayor número de pulsos. En cuanto al nivel de la selectividad total y el correspondiente a los productos de oxidación total y a los de craqueo las diferencias observadas con el catalizador B16 son casi imperceptibles. El salto de selectividad hacia COx, luego del primer pulso, es apreciable pero no de tan amplio comportamiento que es consistente con el mayor nivel de cristalinidad y la menor superficie específica de este catalizador.



**Figura 9.** Selectividad de productos obtenidos en la DHOX empleando el catalizador B16 a una temperatura de 550°C.

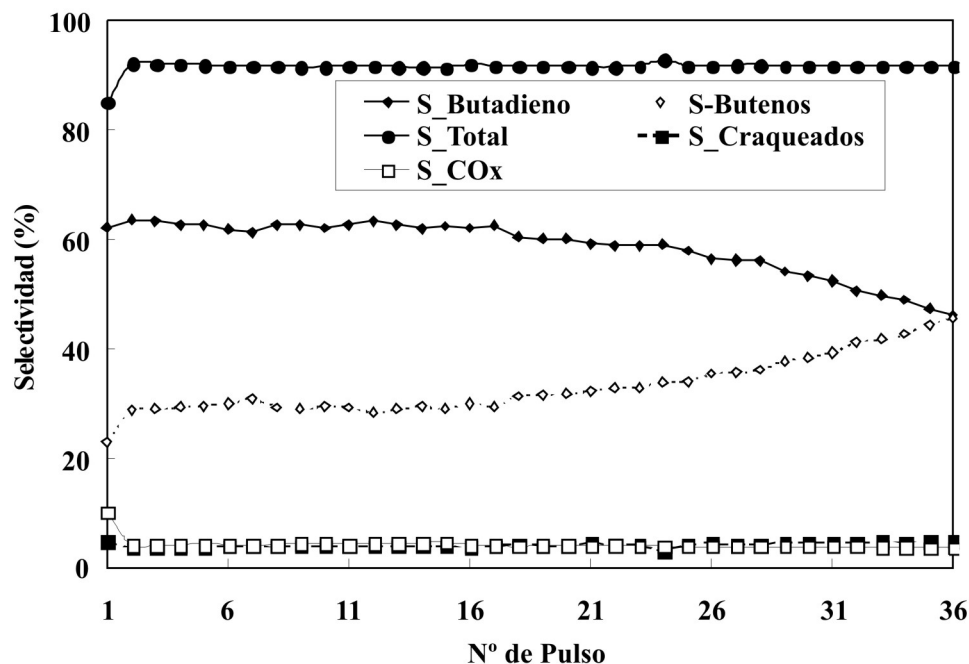


Figura 10. Selectividades hacia productos obtenidas en la DHOX a 550°C empleando el catalizador B17.

En la figura 11 se muestran los resultados obtenidos a 550°C utilizando el catalizador soportado sobre 30% en peso de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Si bien el comportamiento general es similar al observado sobre catalizadores másicos, se aprecia que la selectividad total es mayor y que la selectividad a butadienos es sensiblemente menor. Este comportamiento es consistente con el que se presenta trabajando en condiciones aeróbicas. Por otro lado se nota que el punto de cruce aparece alrededor del pulso 21 que es menor al que se observa sobre el B16, explicable porque siendo la cantidad de

fase activa menor, el estado de oxidación, para el cual este cruce aparece, se alcanza con menos número de inyecciones. El comportamiento de este catalizador y de los másicos contrasta con el observado sobre el catalizador soportado sobre el 30% en peso de  $\text{SiO}_2$  (S16) a 550°C que se muestra en la figura 12. Si bien aparecen las mismas tendencias, la selectividad hacia butadienos se mantiene por encima de la correspondiente a butenos hasta niveles de reducción considerablemente superiores que en el resto de los catalizadores.

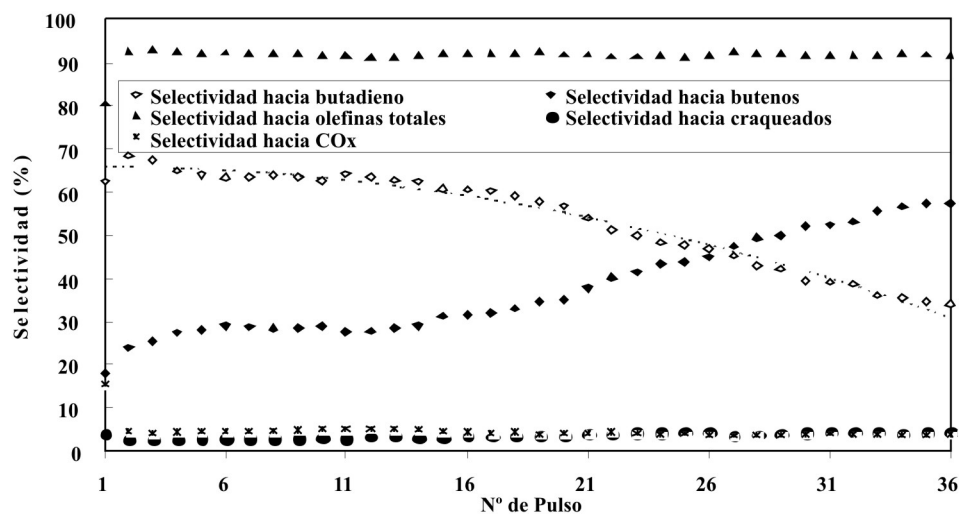
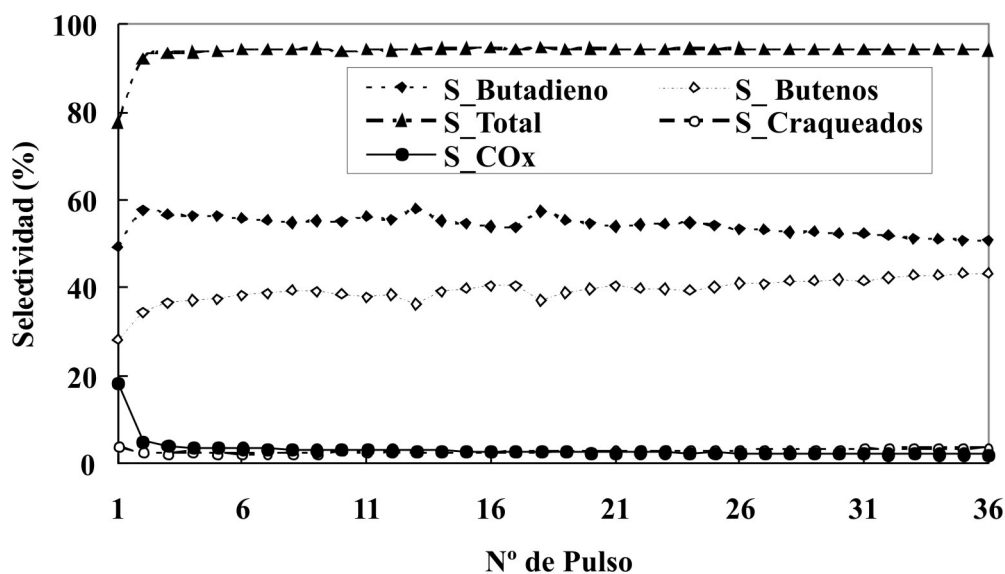


Figura 11. Selectividad de productos obtenidos en la DHOX a 550°C empleando el catalizador A16.



**Figura 12.** Selectividad de productos obtenidos en la DHOX a 550°C empleando el catalizador S16.

Se aprecia la tendencia hacia un punto de cruce pero para un número de inyecciones considerablemente más elevado que 36. Este comportamiento se debe a que la sílice es mucho más porosa que el  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lo que hace que la fase activa se distribuya en capas más finas mejorando la accesibilidad al oxígeno de la red a la superficie, manteniendo de esta forma un nivel superficial de oxidación mayor. Además, la estructura porosa dificulta la migración de los butenos hacia el seno del fluido, con lo cual aumenta considerablemente su probabilidad de oxidación a butadieno. En cuanto al nivel de selectividad total es levemente superior que en el resto de los catalizadores pero la selectividad a butadieno es al comienzo menor que la observada sobre los catalizadores máxicos.

En la figura 13 se muestra la evolución de la selectividad hacia butadienos para todos los catalizadores con el número de pulsos. Se observa que a bajo número de pulsos la selectividad es mayor para los catalizadores máxicos, pero luego decae más rápidamente que sobre los soportados de modo que a elevado número de inyecciones es superada por la selectividad de los soportados. Esto se debe a que en los soportados el acceso hacia la superficie de reacción del oxígeno reticular es más fácil debido a que la fase activa se distribuye en capas más finas. Se observa que el nivel de selectividad obtenido es más estable que en los máxicos, especialmente sobre el catalizador soportado en sílice. Para verificar la estabilidad del catalizador con los ciclos de reducción y oxidación se realizaron corridas con el mismo catalizador con un proceso de re-oxidación entre ellas. Los resultados se muestran en la figura 14 donde se observa que

ambas curvas se superponen casi perfectamente.

Se encontró 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 re-oxidar el catalizador se genera un cambio en las fases o estructuras cristalinas del catalizador, generando la desactivación de algunos centros activos (Blasco *et al.* 1995). Esta pequeña diferencia existente entre las conversiones alcanzadas para el primer pulso en los dos ensayos realizados, desaparece a partir del segundo pulso, lo cual indicaría que los cambios son tan solo superficiales. El vanadio en su estado de oxidación más elevado ( $\text{V}^{+5}$ ) tiene un átomo de oxígeno móvil por cada dos átomos de vanadio presente, el cual en condiciones anaeróbicas es utilizado para oxidar el hidrocarburo. A medida que el oxígeno es utilizado el vanadio modifica su estado de oxidación a  $\text{V}^{+4}$ . Eventualmente si el proceso se continúa sin reponer el oxígeno consumido podrían aparecer estados de oxidación inferiores, tal cual lo demostró Pantazidis *et al.* (1998) con la DHOX de n-propano a 500°C. Sin embargo, el balance de oxígeno lábil disponible (un átomo gramo por cada dos átomos gramo de vanadio) reveló que, incluso en aquellas corridas en que se llegó a inyectar 36 pulsos, no se agotó. Esto fue confirmado por las pruebas XPS realizadas sobre el catalizador usado, las cuales revelan solo la presencia de especies  $\text{V}^{+4}$  de menor grado de oxidación además de un remanente de especies  $\text{V}^{+5}$  (figura 15). Otra causa de la disminución de actividad observada podría ser la posible deposición de coque que dificultaría el contacto del reactante con los sitios activos (Creaser *et al.* 1998).



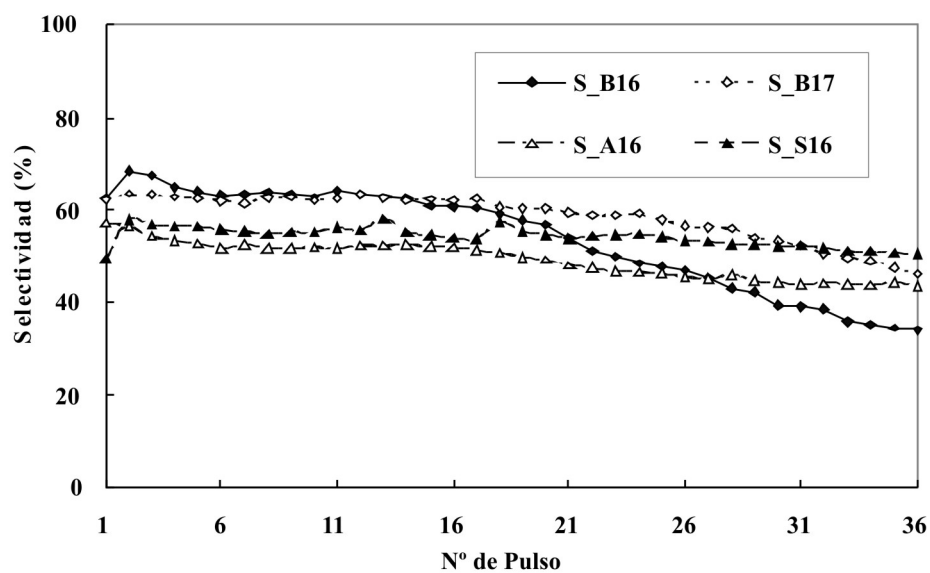


Figura 13. Comparación de las selectividades hacia el butadieno entre los catalizadores B16, B17, S16 y A16.

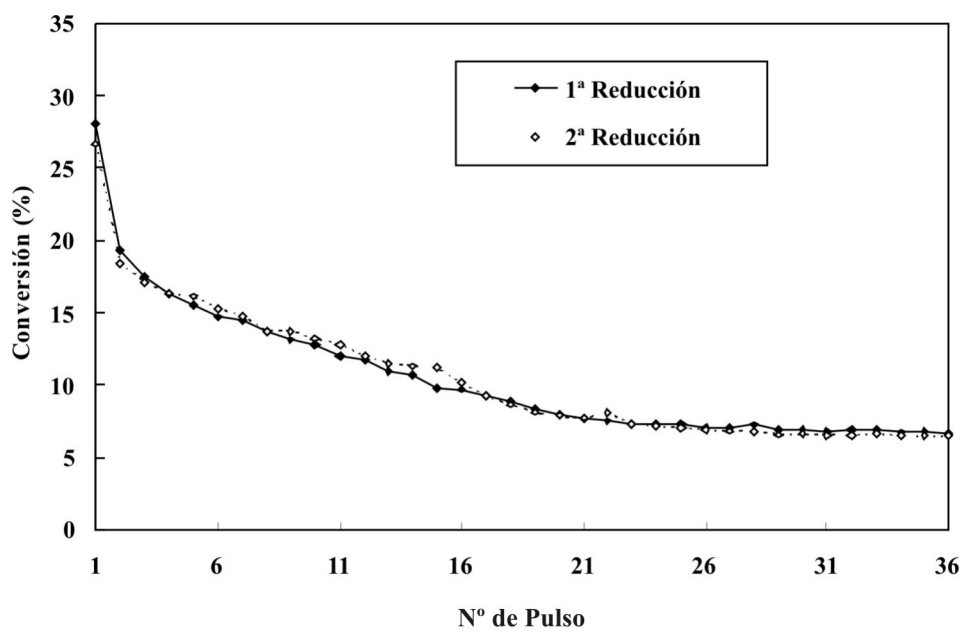
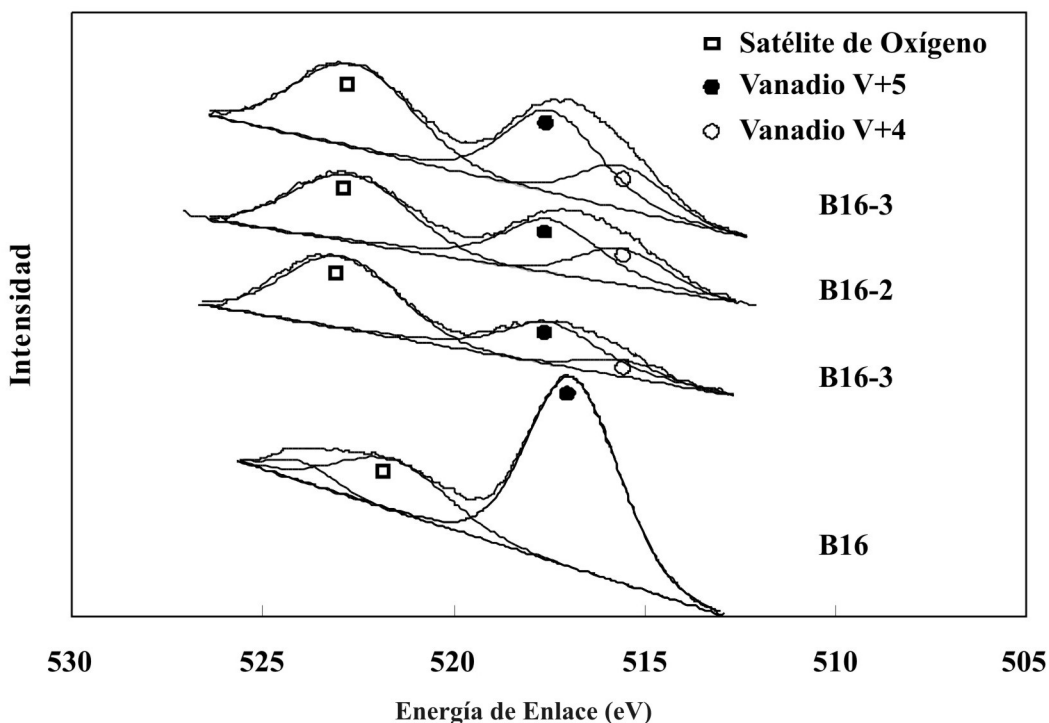


Figura 14. Variación de la conversión de n-butano en función del número de pulsos para A16, reducido 2 veces.



**Figura 15.** Espectros de XPS de la región V 2p de los catalizadores másicos: B16, B16-1 (Extraído en el pulso 3), B16-2 (Extraído en el pulso 16) y B16-3 (Extraído en el pulso 36).

## CONCLUSIONES

Se encontró que operando bajo condiciones anaeróbicas la DHOX de n-butano presenta una selectividad a olefinas mayor que cuando la DHOX se realiza en presencia de oxígeno, y que esta selectividad se mantiene prácticamente constante con el número de pulsos. Sin embargo, las selectividades a butenos aumentan y a butadienos disminuyen a medida que el estado de oxidación del catalizador disminuye. Contra lo esperado se observó que el catalizador soportado en  $\text{SiO}_2$  es más selectivo a butadieno que el soportado sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y que la diferencia se incrementa con el número de pulsos. Se demostró que incluso con el número máximo de pulsos usados por corrida en este trabajo, queda oxígeno móvil remanente, corroborado por XPS que no revela estados de oxidación del vanadio menores a cuatro.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad Central de Venezuela, FONACIT y el IVIC, y los oportunos consejos del Profesor José Manuel López Nieto del ITQ, Universidad Politécnica de Valencia, España.

## REFERENCIAS

ALBONETTI, S., CAVANI, F., TRIFIRÓ, F. (1996). Key Aspects in

Catalyst Design for the Selective Oxidation of Paraffins, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38, p. 413.

ARGYLE, M. D., CHEN K., RESINI C., KREBS C., BELL A.T., IGLESIA E. (2004). *J. Phys. Chem.* 108, p. 2345.

ARMAS, N., LÓPEZ NIETO, J.M., PAPA, J., SOLSONA, B., BRICEÑO, A. (2003). *Kinetics and Mechanism of the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane Over a  $\text{SiO}_2$  - Supported VMgO Catalyst.* *Rev. Téc. Fac. Ing. de L.U.Z.* 26, pp.117-126.

ARMAS, M. N. (2004). *Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos Ligeros*, Tesis de Doctorado, Universidad Politécnica de Cataluña.

BLANCO, C., REINOSO, N. (2000). *Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre catalizadores V-Mg/SiO<sub>2</sub>.* Trabajo Especial de Grado. UCV.

BLASCO, T., DEJOZ, A., LÓPEZ NIETO, J. M., MÁRQUEZ, F., VÁSQUEZ, M. I. (1996). *Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  Promovidos por Óxidos de Metales de Transición.* XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Córdoba-Argentina, pp. 897-902.

- BLASCO, T., LÓPEZ NIETO, J. M. (1997). Oxidative Dehydrogenation of Alkanes on Supported Vanadium Oxide Catalysts, *Appl. Catal. A*, 157, p. 117.
- BLASCO, T., DEJOZ, A., LÓPEZ NIETO, J. M., VÁSQUEZ, M. I. (1995). Influence of the Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalysts on their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane, *J. Catal.*, 157, p. 271.
- BLASCO, T., GALLI, A., LÓPEZ NIETO, J. M., TRIFIRÓ, F. (1997). Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n-Butane on VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts". *J. Catal.*, 169, pp. 203-211.
- BRICEÑO, A. (2001). Mecanismo y Cinética de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador VMg/SiO<sub>2</sub>. Trabajo Especial de Grado. U.C.V.
- CAVANI, F., TRIFIRÓ, F. (1995). The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as an Alternative Way for the Production of Light Olefins, *Catal. Today*, 24, p. 307.
- CONCEPCIÓN, P., LÓPEZ NIETO, J. M., PÉREZ-PARIENTE, J. (1995). Oxidative Dehydrogenation of Propane on VAPO-5, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AlPO<sub>4</sub>-5 and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO Catalysts. Nature of Selective Sites", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 99, p. 173.
- CONCEPCIÓN, P., GALLI, A., LÓPEZ NIETO, J. M., DEJOZ, A., VÁSQUEZ, M. I. (1996). On the Influence of the Acid-Base Character of Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes, *Top. Catal.*, 3, p. 451.
- CORMA, A., LÓPEZ NIETO, J.M., PAREDES, N. (1993). Preparations of VMgO Catalysts: Nature of Active Species Precursors *Appl. Catal. A: General*, 104, pp. 161-174.
- CORMA, A., LÓPEZ NIETO, J. M., PAREDES, N., DEJOZ, A., VÁSQUEZ, M. I. (1994). Oxidative Dehydrogenation of Propane and n-Butane on V-Mg Based Catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82, p. 113.
- CORMA, A., LÓPEZ NIETO, J. M., PAREDES, N., PÉREZ, M., SHEN, Y, CAO, H., SUIB, S. L. (1992). Oxidative Dehydrogenation of Propane over Supported-Vanadium Oxide Catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72, p. 213.
- CREASER, D., ANDERSSON, B., HUDGINS, R. R., SILVERSTON, P. L. (1998). Transient Kinetic Analysis of the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *J. Catal.*, 182, pp. 264-269.
- DÁVILA, K., OJEDA, D. (2006). Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores Mésicos y Soportados de Óxidos de Vanadio y Magnesio. Preparación, Comprobación y Comparación de su Comportamiento. Trabajo Especial de Grado. UCV.
- DEJOZ, A., LÓPEZ NIETO, J.M., MELO, F., VÁSQUEZ, M. I. (1997). Kinetic Study of the Oxidation of n-Butane on Vanadium Oxide Supported on Al/Mg Mixed Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, p. 2588-2596.
- DEJOZ, A. (1995). Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores de Óxido de Vanadio soportado. Tesis de Doctorado, Universidad de Valencia. España.
- DE RISI, L., ROSILLO, C. (2003). Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y n-Pentano sobre Catalizadores VMgO Soportados y Promovidos. Trabajo Especial de Grado. UCV.
- GALLI, A., LÓPEZ NIETO, J. M., DEJOZ, A., VÁSQUEZ, M. I. (1995). The effect of Potassium on the Selective Oxidation of n-Butane and Ethane over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Vanadia Catalysts, *Cat. Lett.*, 34, p. 51.
- HERNÁNDEZ, Y. C., VÁSQUEZ, M. C. C. (2006). Deshidrogenación oxidativa del n-butano y su relación con el estado de oxidación del catalizador. Trabajo Especial de Grado. UCV.
- KUNG, H. H., CHAAR, M. A. (1998). U. S. Patent 4,772,319.
- KUNG, H. H. (1994). Oxidative Dehydrogenation of Light (C2 to C4) Alkanes, *Adv. Catal.* 40, p. 1.
- LEMONIDOU, A. A., TJATOPOULOS, G. J., VASALOS, I. A. (1998). Investigations on the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane Over VMgO Type Catalysts". *Catal. Today*, 45, pp. 65-71.
- LÓPEZ NIETO, J. M., COENRAADS, R., DEJOZ, A., VÁSQUEZ, M. I. (1997). The Role of Metal Oxides as Promoters of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 110, pp. 443-452.
- LÓPEZ NIETO, J. M., DEJOZ, A., VÁSQUEZ, M. I., O'LEARY, W., CUNNINGHAM, J. (1995). Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on MgO-Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 40, pp. 215-228.
- MAMEDOV, E. A., CORTÉS-CORBERÁN, V. (1995). Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium

- Oxide-based Catalysts. The Present State of the Art and Outlooks, Appl. Catal. A: General, 127, p. 1.
- PANTAZIDIS, A., BUCHOLZ, S.A., ZHANTHOFF, H.W., SCHURMAN, Y., MIRODATOS, C. (1998). A Tap Reactor Investigation of the Oxidative Dehydrogenation of Propane Over a VMgO Catalyst. Catal. Today 40, pp. 207-214.
- 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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estudio detallado del efecto de las variables operativas. Trabajo Especial de Grado. UCV.
- RUBIO, O., ERGUIDO, J., MENÉNDEZ, M. (2003). Oxidative dehydrogenation of n-butane on V/MgO catalyst- Kinetoc study in anaerobic conditions, Chem. Eng. Sci., 58, pp. 4619-4627.
- SOLER, J., LÓPEZ NIETO, J. M., HERGUIDO, J., MENÉNDEZ, M., SANTAMARÍA, J. (1998). Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on V/MgO Catalysts. Influence of the Type of Contactor, Catal. Lett. 50, p. 25.
- SOLER, J., LÓPEZ NIETO, J. M., HERGUIDO, J., MENÉNDEZ, M., SANTAMARÍA, J. V. (1999). Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor, Ind. Eng. Chem. Res., 38, p. 90.
- SOLSONA, B., DEJOZ, A., VÁSQUEZ, M. I., MÁRQUEZ, F., LÓPEZ NIETO, J. M. (2001). SiO<sub>2</sub> – supported vanadium magnesium mixed oxides as selective catalyst for the oxydehydrogenation of short Cain alkanes. Applied Catalysis A., 208, pp. 99-110.
- VAN DEN BLEEK, K., VAN DER WIELE, P. J., VAN DEN BERG. (1969). The Effect of Dilution on the Degree of Conversion in Fixed Bed Catalytic Reactors, Chem. Eng. Sci., 1969, 24, p. 681.
- VEDRINE, J. C., COUDURIER, G., MILLET, J-M. M. (1997). Molecular Design of Active Sites in Partial Oxidation Reactions on Metallic Oxides, Catal. Today, 33, p. 3.
- VOLPE, M., TONETO, G., DE LASA, H. (2004). Butane Dehydrogenation on Vanadium supported Catalyst Under Oxygen free atmosphere. Appl. Catal. A: General, Vol., pp 69-78.
- VRIELAND, G. E., MURCHISON, C. B. (1996). Anaerobic Oxidation of Butane to Butadiene over a Magnesium Molybdate Catalyst. I. Magnesia Supported Catalysts, Appl. Catal. A. General, 134, p. 101.