

RELACIÓN ENTRE EL ESTADO DE OXIDACIÓN, LA ACTIVIDAD Y LA SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES A BASE DE VMgO EN LA DHOX DE n-BUTANO

JOSÉ PAPA^{1,2}, JOAQUÍN BRITO², LEIDY LÓPEZ¹, GONZALO CORREA¹

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.

²Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC. e-mail: jpapa@reacciun.ve

Recibido: noviembre de 2006

Recibido en forma final revisado: marzo de 2008

RESUMEN

Se estudió la Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-butano en forma aeróbica y anaeróbica sobre cuatro catalizadores a base de una mezcla de Óxido de Vanadio y Magnesio (VMgO) con una relación Mg/V=4. Los resultados experimentales obtenidos soportados con las técnicas de caracterización utilizadas (DRX, XPS, BET, ATG y Absorción atómica), permitieron verificar la reproducibilidad en la preparación de los catalizadores, que la actividad y la selectividad dependen del estado de oxidación de los mismos, que durante el proceso de reacción se producen cambios superficiales de cristalinidad, y que la actividad se puede recuperar en su totalidad al re-oxidarlos. La fase activa dominante, formada sobre todos por los catalizadores preparados, fue el orto-vanadato de magnesio y se encontró que en los catalizadores sin usar el único estado de oxidación presente para el vanadio fue V⁺⁵. Operando bajo condiciones anaeróbicas se detectó la presencia del estado de oxidación V⁺⁴ con una relación V⁺⁴/V⁺⁵ que aumenta con el grado de reducción alcanzado, el cual en este trabajo nunca llegó al nivel de producir V⁺³. Además, operando en presencia de oxígeno molecular sólo se observaron especies de V⁺⁵. La presencia de un segundo soporte (sílica o α -alúmina) no tuvo influencia sobre las especies de vanadio presentes, pero se comprobó que promueven la estabilidad de los productos de quimisorción de CO₂, que aumentan la dispersión de las especies y que reducen la selectividad hacia los productos deseados.

Palabras Clave: Deshidrogenación oxidativa, n-Butano, Vanadio, Magnesio, Alúmina, Sílice, XPS.

RELATIONSHIP BETWEEN THE STATE OF OXIDATION, THE ACTIVITY AND SELECTIVITY OF CATALYSTS BASED ON VMgO FOR THE ODH OF n-BUTANE

ABSTRACT

The Oxidative Dehydrogenation (ODH) of n-butane was studied under aerobic and anaerobic conditions on four catalysts based on a mixture of Vanadium and Magnesium Oxides (VMgO) with an atomic ratio Mg/V=4. The experimental results supported by the characterization techniques used (DRX, XPS, BET, TGA and Atomic Adsorption) made it possible to verify the reproducibility of the catalysts preparation method and to determine that activity and selectivity is a function of the catalysts oxidation state, that during the reaction process surface crystallinity changes are taking place, and that activity can be fully recovered by the catalyst re-oxidation. The main active phase formed on all the prepared catalysts was magnesium ortho-vanadate and it was found that the unique oxidation state of vanadium present in fresh catalysts was V⁺⁵. Working under anaerobic conditions it was detected the formation of the V⁺⁴ oxidation state and it was found that the ratio V⁺⁴/V⁺⁵ is a function of the catalyst reduction degree, which in our case never reached the level of producing V⁺³. In the presence of molecular oxygen only V⁺⁵ was observed. The presence of a second support (silica or α -alumina) had no effect on the vanadium species formed, but it was found that it promotes the stability of products formed by chemisorption of CO₂, that it increases the dispersion of species formed and that it decreases the selectivity toward desired products.

Keywords: Oxidative dehydrogenation, n-Butane, Vanadium, Magnesium, Alumina, Silica, XPS.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se han publicado una serie de trabajos con el propósito de hacer posible el desarrollo de nuevas tecnologías y con el objetivo de aumentar el valor agregado de productos como el propano, n-butano y n-pentano. Venezuela cuenta con grandes reservas probadas de gas natural con un contenido económicamente importante de dicho hidrocarburo, lo que permite predecir expansiones en el área de producción, las cuales son un incentivo para el desarrollo de nuevas tecnologías.

La Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de parafinas para producir olefinas es una de las alternativas para incrementar el valor agregado de n-butano. Este proceso permite superar algunos de los problemas encontrados en los procesos actualmente en uso como: a) las limitaciones impuestas por equilibrio termodinámico, b) la considerable cantidad de energía térmica requerida (reacción endotérmica) a un nivel alto de temperatura, y c) la apreciable cantidad de subproductos producidos por las reacciones de craqueo. En cambio las reacciones de DHOX no presentan limitaciones termodinámicas y por lo tanto pueden conducirse a temperaturas más bajas. Además, las condiciones de reacción son tales que evitan la formación de una cantidad apreciable de coque. Sin embargo, 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 y Cortés, 1995; Vedrine *et al.* 1997; Cavani y Trifiró, 1995; Blasco *et al.* 1997 y Papa *et al.* 2007). Los hidrocarburos que han recibido la mayor atención son el propano y n-butano, mientras que para el n-pentano los estudios realizados son escasos. Como agentes oxidantes los más indicados son el oxígeno molecular, los óxidos nitrosos, los halógenos, el azufre elemental o cualquiera de sus compuestos. De ellos el que resulta más atractivo y más viable a nivel industrial es el oxígeno, tanto por el bajo costo como por tener menos impacto ambiental.

La DHOX de n-butano es un proceso de interés para Venezuela, pero para que tenga posibilidades de imponerse, deben desarrollarse catalizadores activos, selectivos, resistentes a la atrición, estables, fáciles de re-oxidar y además con técnicas de preparación que garanticen la

reproducibilidad. De los catalizadores estudiados hasta ahora hay al menos dos que se perfilan con buenas posibilidades de uso. La fase activa de ambos está constituida por una mezcla de óxidos de vanadio y magnesio con una relación atómica Mg/V entre 4 y 12 y se diferencian por el tercer óxido utilizado para tratar de conferirle la necesaria resistencia mecánica. Estos óxidos, sin embargo, interaccionan de alguna forma con la fase activa modificando sus características, encontrándose que un buen balance que mantiene bajos los cambios en actividad y selectividad, es usarlos con una proporción en peso del 30%. Sin embargo, todavía no se han resuelto todos los ítems arriba indicados.

Este trabajo se desarrolla con el propósito de ayudar a resolver el problema de la reproducibilidad de preparación de los catalizadores, de mejorar la estabilidad durante el tiempo en uso, y de observar las posibles relaciones entre el estado de oxidación y los cambios superficiales con la actividad y la selectividad.

TÉCNICA EXPERIMENTAL

Para tratar de entender el comportamiento de estos catalizadores se dispuso de dos sistemas de reacción, uno anaeróbico y el otro aeróbico, y del auxilio de varias técnicas de caracterización como son la Difracción de Rayos X (DRX), la Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS), la Determinación de Superficie Específica (BET con nitrógeno), la Reducción a Temperatura Programada (RTP) usando la técnica de Análisis Térmico Gravimétrico (ATG), y la absorción atómica. Las técnicas de caracterización mencionadas suministrarán información para intentar la detección de cambios estructurales de los catalizadores en función del método de preparación, la temperatura de calcinación, la temperatura y condiciones de estabilización y la historia de uso, tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas. Además permitirían relacionar la actividad y la selectividad observadas sobre los catalizadores utilizados para la DHOX de n-butano, bajo condiciones anaeróbicas y aeróbicas, con el estado de oxidación del catalizador.

Catalizadores empleados

Se utilizaron cuatro catalizadores, dos máscicos (que sólo poseían óxidos de vanadio y magnesio), uno calcinado a 600 (B16) y el otro a 700°C (B17), un tercer catalizador fue soportado en 30% de γ - Al_2O_3 y calcinado a 600°C (A16) y el cuarto soportado en 30% de SiO_2 y calcinado a 600°C (S16). La preparación de los catalizadores base se repitió cuatro veces y cuando corresponda se identificará como una secuencia de preparaciones.

Tanto los catalizadores soportados como los máscicos, se prepararon a base de óxidos de vanadio y magnesio, manteniendo una relación atómica magnesio-vanadio igual a 4. Para la preparación de los catalizadores denominados como base, se mezclaron soluciones acuosas de oxalato de vanadilo y de acetato magnésico; la solución resultante se secó a 100°C con agitación a velocidad constante, y el producto sólido se colocó en la estufa a 100° C durante 24 horas. Finalmente el catalizador fue triturado, uniformado y luego calcinado. Para la preparación de los catalizadores soportados se siguió la misma metodología con la diferencia de que a la mezcla de las soluciones de oxalato de vanadilo y de acetato magnésico se le agregó la cantidad apropiada de α -Al₂O₃ o de SiO₂ de modo que después de la calcinación constituyeran el 30% en peso del catalizador.

Pruebas Catalíticas Realizadas

- Condiciones aeróbicas

El equipo experimental utilizado y su modo de operarlo ya ha sido descrito por De Risi y Rosillo (2003). Se cargó el catalizador base calcinado a 600°C previamente diluido con carburo de silicio al reactor, y en ambiente de nitrógeno se llevó a 400°C. Luego se establecieron las condiciones de reacción: tiempo de contacto de 6 (min g_{cat}/mol_{tot}) y composición de la alimentación C₄H₁₀/O₂/N₂ = 8/12/80% (base molar), y a los 40 minutos, se realizó un análisis cromatográfico de los efluentes del reactor (este análisis sirvió de referencia). Posteriormente, se calentó por etapas de la forma estándar a: 480, 500, 520 y 540°C. A cada una de estas temperaturas, luego de un periodo de estabilización de 40 minutos se realizó un análisis cromatográfico y se determinó la conversión y selectividades logradas. A 540°C se realizaron análisis cada 40 minutos hasta que no se observaron cambios en la conversión con el tiempo en operación. Luego se enfrió el reactor en ambiente de nitrógeno y se retiró el catalizador. A continuación se cargó nuevamente el reactor y se repitieron las experiencias anteriormente descritas pero a los siguientes niveles de temperatura 400, 485, 505, 525, 550 °C. La última de estas temperaturas se mantuvo también durante el tiempo necesario para lograr la estabilidad haciendo para ello un análisis de efluentes cada 40 minutos. A partir de ese momento se realizaron experiencias en la escala descendente de temperaturas (550, 525, 505 y 485) para luego repetir las en la escala ascendente. Las experiencias en la escala descendente y ascendente se repitieron para tiempos de tiempos de contacto de 25 y 50 (min g_{cat}/mol_{tot}). La secuencia completa de pruebas se realizó también para los catalizadores B16, A16 y S16, mientras que para el B17 las experiencias se limitaron a la estabilización. En todos los casos los catalizadores usados fueron convenientemente

resguardados luego de la reacción para someterlos a pruebas de DRX y XPS.

- Condiciones anaeróbicas

En la tabla 1 se presenta un resumen de las experiencias realizadas. Una vez montado el lecho catalítico, se fijó el flujo de nitrógeno al valor correspondiente para un tiempo de contacto de 50 (min g_{cat}/mol_{tot}) y se establecieron las condiciones de operación de manera que en 45 minutos se alcanzara la temperatura deseada (550°C). Una vez alcanzada la temperatura de reacción se procedió a inyectar pulsos de 1 cc de n-butano con el espaciado de tiempo necesario para realizar el análisis cromatográfico de efluentes del reactor. Para cada pulso se determinó la conversión y las selectividades hacia butenos, 1,3-butadieno, CO_x y productos de craqueo. En un caso aislado que se detalla en la tabla 1 la temperatura de reacción se fijó en 540°C en lugar de 550°C. La presión de trabajo se fijó en 8 psia., la cual garantizaba el desvío de una fracción del flujo de salida hacia el cromatógrafo. Al final de cada ensayo, o secuencias de ensayos, el catalizador fue conservado para realizar las medidas de caracterización que fuesen posibles dado el pequeño tamaño de la muestra.

Técnicas de Caracterización

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 ultra-alto, a una presión inferior a 10⁻⁹ 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 C 1s (aleatorio) a 284,6 eV como estándar interno.

La DRX se realizó en un Siemens D-5005 en el que se introdujo 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 desarrolladas sobre la superficie del catalizador. Para la identificación de los picos se emplearon las cartas del Centro Internacional de Difracción de Rayos X y los patrones de difracción de las especies puras orto, meta y para vanadato, y de los soportes.

Los experimentos de TPR se hicieron mediante un sistema para Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) Mettler Toledo TGA/SDTA851 empleando un flujo de 100 ml/min de mezcla 10% H₂ en N₂ y una velocidad de calentamiento de 10°C/min entre 25 y 900°C. La superficie específica se determinó

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 |
| | | | 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. | | | |
| 550 | | | | |
| VMgO | 700 | B17 | 1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado. | DRX, XPS |
| | | | 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. | | | |
| 550 | | | | |
| VMgO/30% SiO ₂ | 600 | S16 | 1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado. | DRX, XPS |
| | | | 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. | | | |
| 550 | | | | |
| VMgO/30% α-Al ₂ O ₃ | 600 | A16 | 1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 36, retirado coquificado. | DRX, XPS |
| | | | 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. | | | |
| 550 | | | | |
| VMgO/30% α-Al ₂ O ₃ | 600 | A16 | 1.- Reducido 2 veces hasta el pulso 16, retirado coquificado. | DRX, XPS |
| | 530 | | | |

Tc: Temperatura de calcinación

Tr: Temperatura de reacción

por el método de adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido (BET) y el análisis químico por absorción atómica.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Caracterización por DRX, Absorción Atómica, BET y ATG

En las figuras 1, 2 y 3 se presentan los difractogramas obtenidos para los catalizadores sin usar. Como se observa

las principales fases que se forman en todos los catalizadores son la de orto-vanadato de magnesio y la de óxido de magnesio. En la figura 2 se observan los DRX para dos preparaciones independientes, además los picos característicos de la fase α-Al₂O₃ presente como tercer componente oxídico, mientras que en la figura 3 la línea base se observa muy afectada por el nivel de ruido generado por el SiO₂ amorfo. Cada catalizador presenta diferencias en la intensidad de los picos correspondientes a las fases que se forman, pero lo fundamental es que la fase que predomina es la de orto-vanadato (Mg₃(VO₄)₂), fase a la que se le

atribuye la selectividad (Armas, 2004). El óxido de magnesio, al igual que el ortovanadato, produce picos de considerable intensidad. Esto es importante ya que el primero es responsable de la basicidad superficial que facilita la

desorción de las olefinas mejorando de esta forma la selectividad del catalizador, y el segundo proporciona los centros activos y selectivos para la reacción (Vidal-Michel *et al.* 2003).

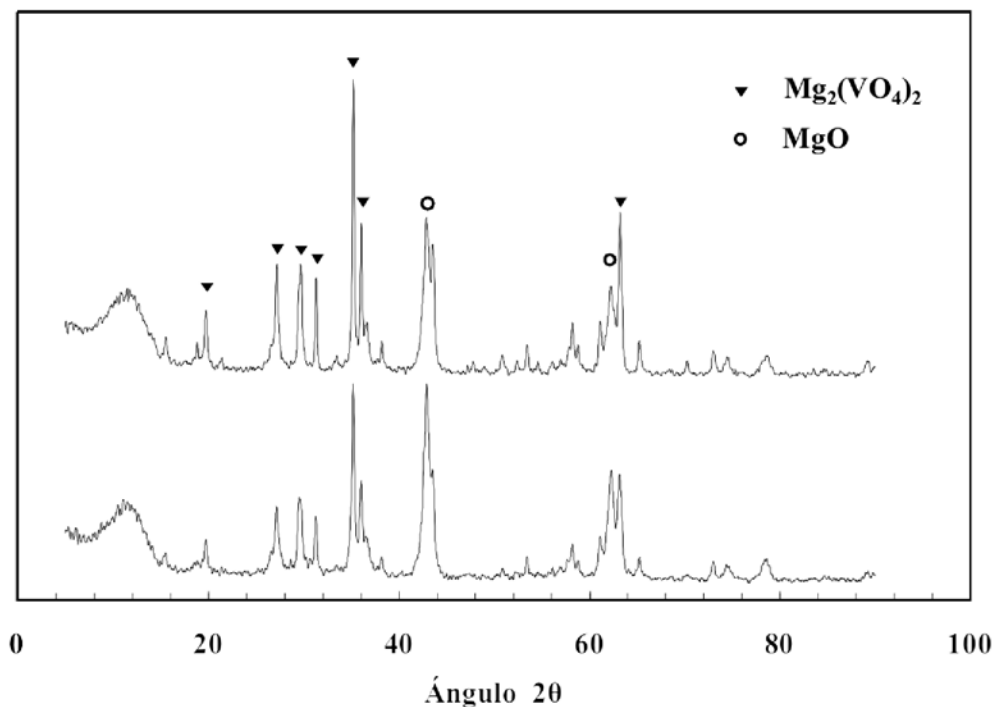


Figura 1. Patrones de difracción de los catalizadores máxicos calcinados a 600°C (B16, difractograma superior) y a 700°C (B17, difractograma inferior).

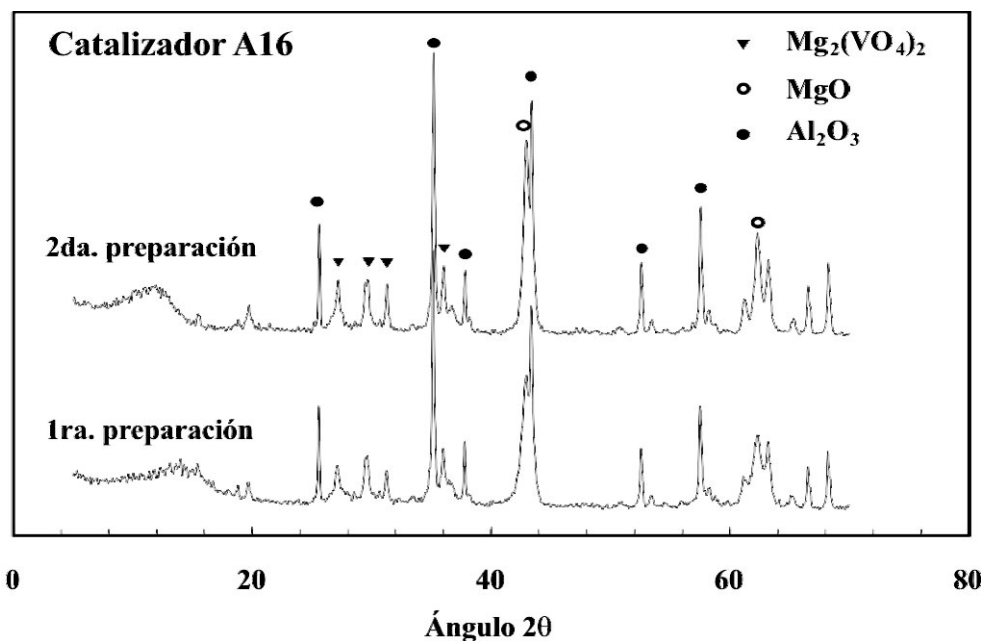


Figura 2. Patrones de difracción para dos preparaciones del catalizador soportado en α - Al_2O_3 (A16) calcinado a 600°C.

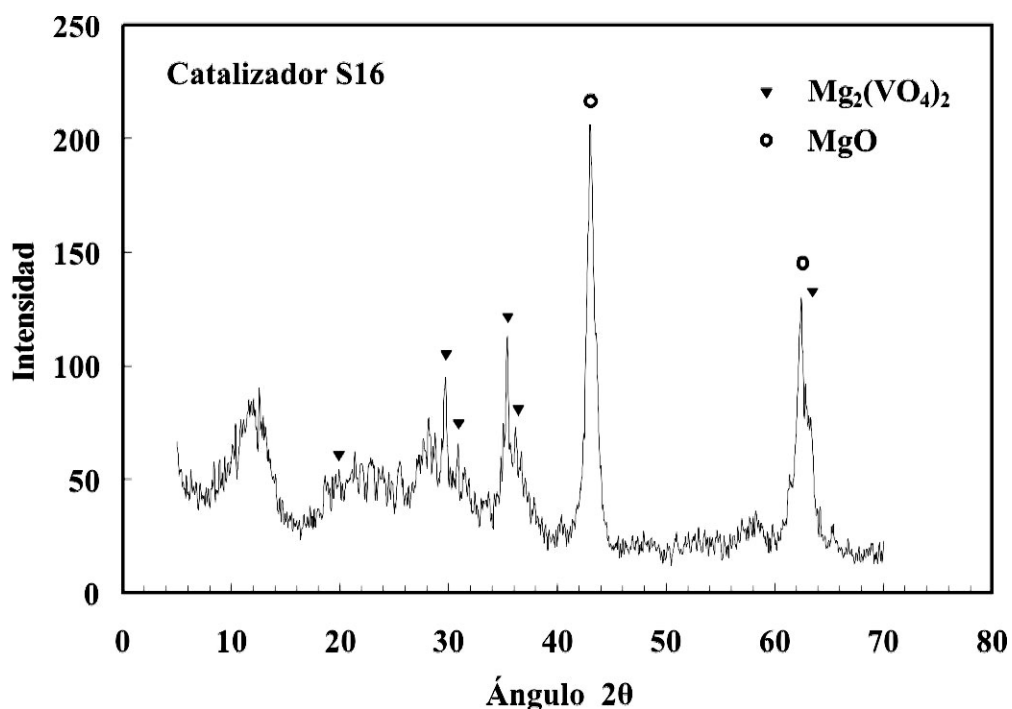


Figura 3. Patrón de difracción del catalizador soportado en SiO_2 (S16) calcinado a 600°C .

Los difractogramas de cuatro preparaciones independientes del catalizador base se muestran en la figura 4. Como puede observarse tanto la ubicación de los picos como las intensidades relativas son similares. Las pequeñas diferencias que se notan pueden ser atribuidas a ruidos experimentales durante la aplicación de la técnica de

Difracción de Rayos X de polvo o a los tratamientos a los cuales fueron sometidos los patrones para la eliminación del ruido (FFT filtering). Esto indica que las fases cristalinas que se formaron en cada uno de los catalizadores son las mismas y que además se encuentran en proporciones similares.

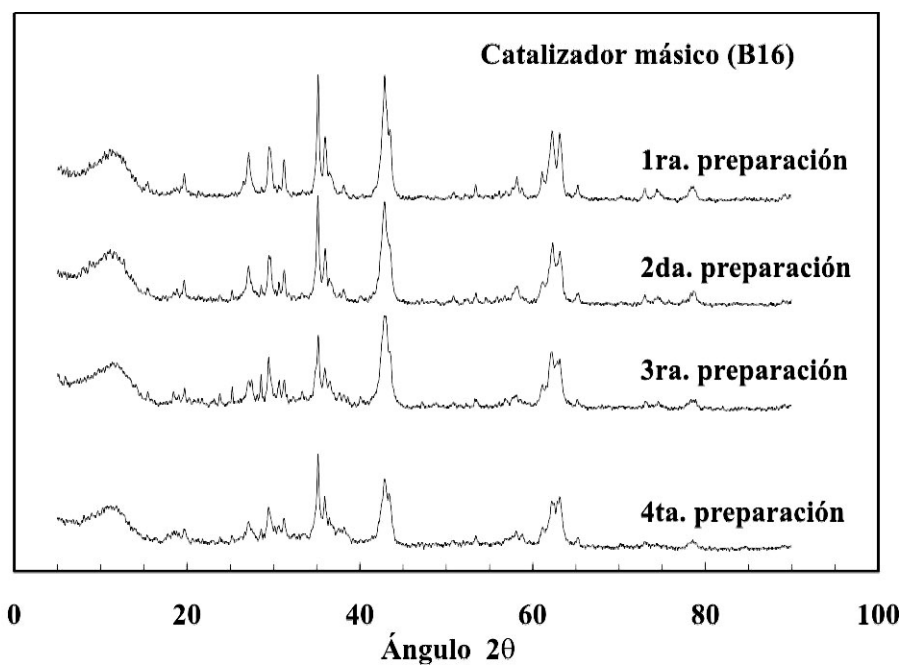


Figura 4. Patrones de difracción de diferentes catalizadores másicos elaborados con el mismo método de preparación y calcinados a 600°C .

En la figura 5 se presentan los patrones de difracción de cuatro preparaciones independientes del catalizador base calcinado a 700°C y al igual que en el caso anterior no se encontraron mayores diferencias entre ellos. La reproducibilidad en la preparación de catalizadores es un punto esencial para el desarrollo de un proceso catalítico, y los resultados mostrados sugieren que se ha conseguido.

Los resultados obtenidos por absorción atómica ratifican lo dicho con anterioridad y se presentan en la tabla 2. Las relaciones atómicas para los catalizadores másicos son algo mayores a la relación atómica Mg/V=4 deseada, pero la diferencia es pequeña. Estas diferencias entre las relaciones atómicas no traen mayores consecuencias a la hora de comparar actividades y selectividades (Blanco y Reynoso, 2000).

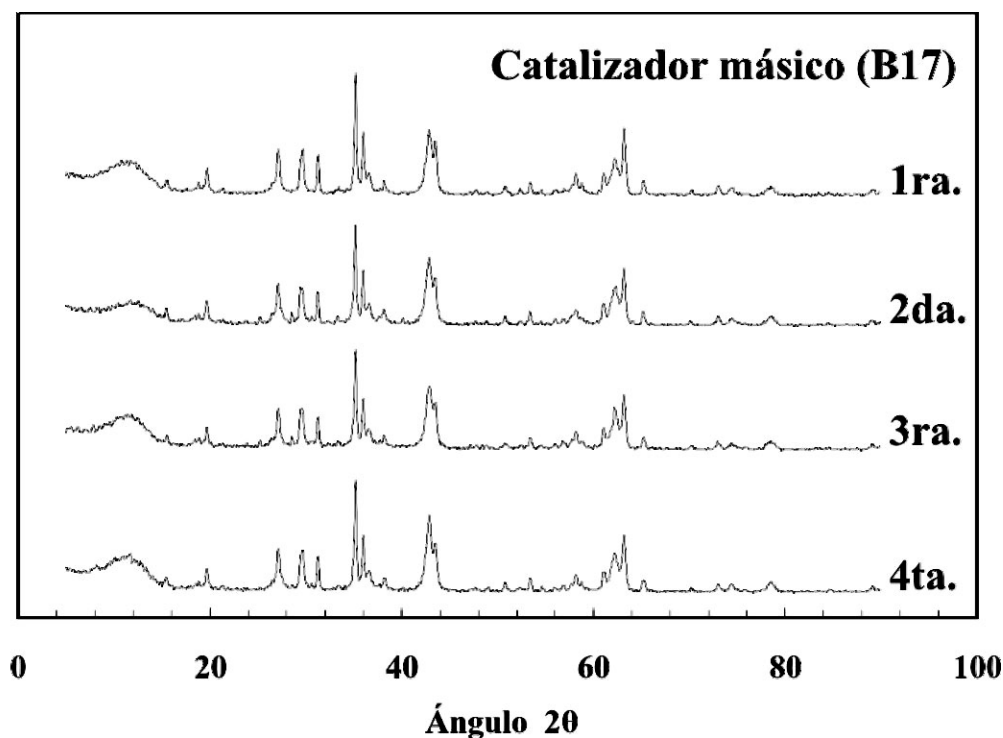


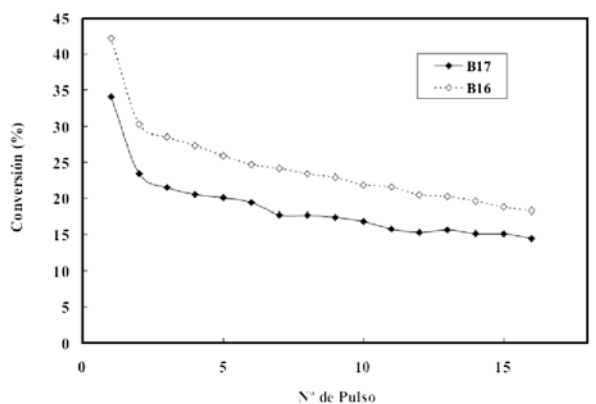
Figura 5. Patrones de difracción de diferentes catalizadores másicos elaborados con el mismo método de preparación y calcinados a 700°C (con 1ra., 2da., 3ra. y 4ta. se identifica la preparación).

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

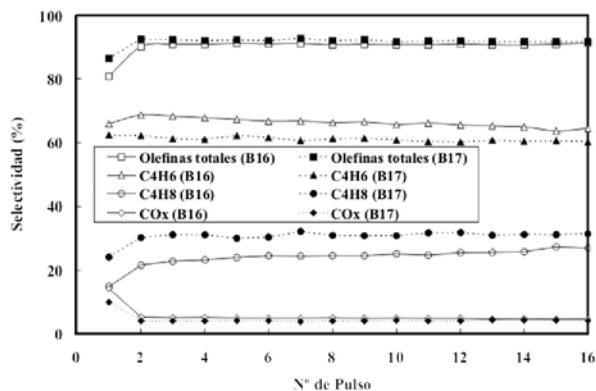
| Catalizador | Superficie Específica (m ² /g) | Relación Atómica Mg/V | ATG T°C (pico) |
|--|---|-----------------------|----------------|
| B16 (600°C) | 27 | 5,38 | 540 |
| B17 (700°C) | 15 | 5,33 | 525 |
| A16 (α-Al₂O₃) | 48 | 4,10 | 550 |
| S16 (SiO₂) | 80 | 4,16 | 560 |

Los catalizadores máxicos se calcinaron a dos temperaturas diferentes (600 y 700°C) con la finalidad de observar el efecto de esta variable de preparación sobre el comportamiento del catalizador. Los catalizadores máxicos calcinados a 700°C presentan patrones de difracción con mejor definición de los picos y un nivel de ruido a ángulos bajos menor, cuando se los compara con los catalizadores máxicos calcinados a 600°C, lo cual sugiere que en los primeros se ha logrado un mejor grado de cristalinidad (figura 1). Por otro lado, la superficie específica del catalizador calcinado a 700°C es considerablemente menor (tabla 2), lo que prueba que el nivel de sinterización alcanzado es mayor. Este resultado, asociado a los observados por DRX, indica una disminución en el contenido de fase amorfa, lo cual, de acuerdo con los estudios realizados por Vidal-Michel *et al.* (2003), que encontraron que el área específica de los catalizadores disminuye a medida que el tamaño del cristal aumenta, pudiera sugerir que también se produce un leve aumento en el tamaño de los cristales. Por otro lado Vidal-Michel *et al.* (2003) sostienen que para conversiones similares de n-butano, la selectividad hacia buteno es mayor en un catalizador con cristales grandes que en uno con cristales pequeños.

En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos operando bajo condiciones anaeróbicas con los catalizadores B16 (calcinado a 600°) y B17 (calcinado a 700°). En ella se observa efectivamente que la conversión de n-butano es mayor sobre el calcinado a 600°C (de mayor superficie específica) y que la selectividad hacia butenos es mayor sobre el calcinado a 700°C. La inyección del primer pulso de n-butano reduce considerablemente la disponibilidad de oxígeno en la superficie, lo cual afecta en mayor medida a las reacciones de oxidación total por ser de mayor orden en oxígeno (Armas *et al.* 2003; Armas, 2004; Briceño, 2002). Ello se refleja en los resultados mostrados en la figura 6-b donde, a partir del segundo pulso, se observa un aumento considerable en la selectividad hacia olefinas totales, y una disminución en los productos de oxidación total. La comparación del comportamiento de ambos catalizadores operando bajo condiciones aeróbicas no fue posible por la inestabilidad operacional observada al usar el catalizador B17. En este caso se sospecha la formación de algunos centros muy activos (puntos calientes) capaces de iniciar una reacción homogénea en cadena, que invariablemente determinó la pérdida de control de la temperatura y la desactivación casi total del catalizador.



(a)



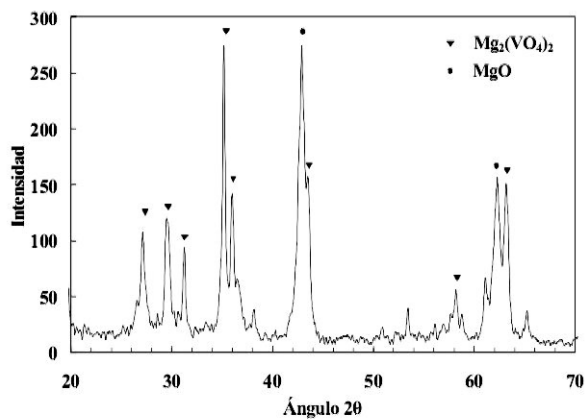
(b)

Figura 6. Conversión de n-butano (a) y selectividades (b) de catalizadores máxicos calcinados a 600°C (B16) y a 700°C. (B17).

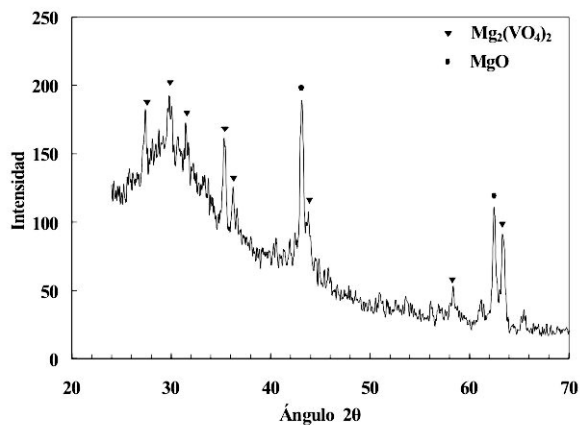
La desactivación bajo condiciones aeróbicas del catalizador B17 demostró además ser irreversible, ya que al someterlo al proceso de reoxidación no pudo recuperarse la actividad original, marcando así una diferencia notable con el catalizador B16 calcinado a 600°C cuya actividad se recupera totalmente (Dávila y Ojeda, 2006). Estudios previos reseñan que la DHOX también puede lograrse por la vía de un mecanismo por radicales libres, y que la probabilidad de que este último se active aumenta considerablemente con el aumento del tamaño de los cristales (Vidal-Michel *et al.* 2003).

Para que los resultados experimentales obtenidos, operando bajo condiciones aeróbicas, sean comparables, un factor importante es que la conversión y la selectividad sean estables con el tiempo en uso. Debido a ello, se consideró importante realizar experimentos que permitieran confirmar el logro de la estabilidad (Dávila y Ojeda, 2006; Papa *et al.* 2007). Los resultados de caracterización por DRX obtenidos con los catalizadores no estabilizados y estabilizados se muestran en las figuras 7 para los calcinados a 600°C y en la figura 8 para el único caso en que fue posible realizar la estabilización con el catalizador calcinado a 700°C (B17). La

diferencia más notable que muestran los catalizadores antes y después del proceso de estabilización, es la disminución relativa de la intensidad de los picos correspondientes al orto-vanadato cuando se los compara con los de óxido de magnesio. Adicionalmente, las intensidades de los picos correspondientes a la fase orto-vanadato que se observan en las figuras 7-b y 8-b son menores a los correspondientes de las figuras 7-a y 8-a, respectivamente, indicando una posible disminución en la cristalinidad de la fase activa o la formación de cristales más pequeños (Creaser *et al.* 1998). En cambio, el deterioro de la línea base que se observa con los catalizadores estabilizados, se debe en parte al tamaño muy reducido de la muestra, menor de los 200 mg, que se cargaron al reactor debido a las pérdidas inevitables de masa al separarla de las partículas de carburo de silicio. Sin embargo, la contribución más importante la hace la técnica especial que hubo que emplear para realizar la DRX. Los resultados obtenidos con catalizadores máscicos y soportados sometidos a diferentes tiempos de contacto y diferentes tiempos en operación no difieren sensiblemente de los mostrados en las figuras 7-b y 8-b, razón por la que no se muestran.

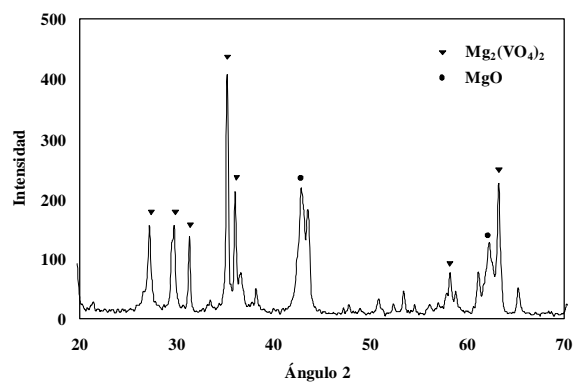


(a)

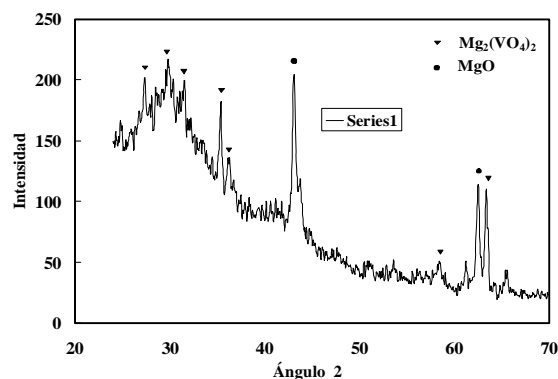


(b)

Figura 7. Diffractogramas del catalizador máscico calcinado a 600°C (B16): (a) antes de estabilizarlo y (b) después de estabilizarlo.



(a)



(b)

Figura 8. Difractogramas del catalizador másico calcinado a 700°C (B16):
 (a) antes de estabilizarlo y (b) después de estabilizarlo.

En la figura 9 se presentan las variaciones en los patrones de difracción del catalizador másico calcinado a 600°C con diferentes historias de uso bajo condiciones de operación anaeróbicas. A pesar del elevado nivel de ruido de la línea base, cuyo origen se explicó con anterioridad, se nota la disminución de las intensidades de los picos correspondientes a la fase de orto-vanadato con el aumento del número de pulsos de n-butano inyectados. Después del tercer pulso, las intensidades relativas de los picos de la fase orto-vanadato son equivalentes a las intensidades de los picos de la fase de óxido de magnesio, aunque ya se nota una pérdida de intensidad con respecto a los catalizadores sin utilizar (figura 1). Luego del pulso 16, la intensidad de los picos de la fase orto-vanadato es menor que la intensidad de los picos en el pulso 3, y para el pulso 36 las intensidades de los mismos casi se confunden con el ruido del patrón de difracción. Esto confirma la pérdida del grado de cristalinidad de la fase activa (orto-vanadato) a medida que el catalizador se reduce. Se observa también que el grado de cristalinidad de la fase se recupera en gran medida con el proceso de re-oxidación del catalizador. Nuestros resultados indican que el catalizador puede re-oxidarse con éxito

luego de una reducción profunda y que la re-oxidación es mucho más rápida que la reducción (López *et al.* 1998).

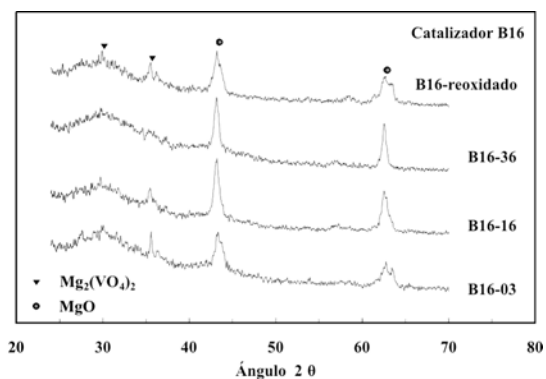


Figura 9. Patrones de difracción a diferentes niveles de reacción de catalizadores másicos calcinados a 600°C:
 reducido una vez retirado en el pulso 3 (B16-03),
 reducido una vez retirado en el pulso 16 (B16-16),
 reducido una vez retirado en el pulso 36 (B16-36),
 reducido una vez y retirado oxigenado (B16-reoxidado).

Comparando las variaciones en los patrones de DRX a medida que varía el historial de uso del catalizador (figura 9), con los resultados mostrados en figura 10 donde se grafica la variación de las selectividades con el número de pulsos, se observa un cierto paralelismo entre la pérdida de intensidad de los picos de orto-vanadato y el aumento de la selectividad hacia butenos. Por lo tanto, se puede deducir que un aumento del grado de reducción de la fase activa está relacionado con el aumento de la selectividad hacia butenos. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que la producción de butadieno se debe mayoritariamente a la reacción de oxidación de los butenos (Armas *et al.* 2003; Armas, 2004; Briceño, 2002). Dado que operando bajo condiciones anaeróbicas la concentración de oxígeno superficial disminuye considerablemente con el aumento del número de pulsos inyectados, la probabilidad de que las moléculas de los butenos sufran un segundo proceso de oxidación a butadieno disminuye también. El paralelismo observado entre la selectividad y el estado de oxidación del catalizador coincide con los resultados obtenidos por otros autores (López *et al.* 1998).

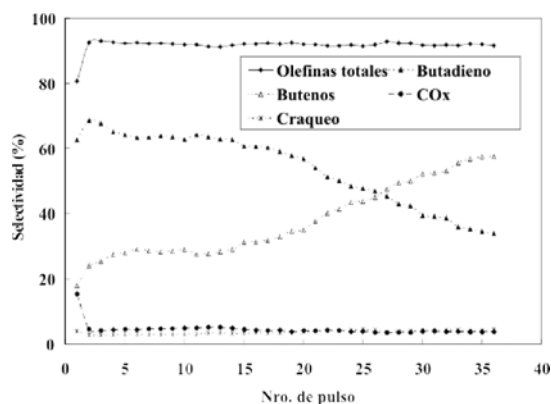


Figura 10. Variación de las selectividades del catalizador másico calcinado a 600°C (B16) con el número de pulsos inyectados.

La influencia de la historia de uso también se nota al comparar la superficie específica de los catalizadores usados y retirados después del pulso 36, con la correspondiente al catalizador fresco (tabla 3).

Tabla 3. Variaciones de la superficie específica del catalizador B16 con el historial de uso.

| Catalizador | Superficie Específica (m ² /g) |
|--|---|
| Másico sin utilizar (600°C) | 27 |
| Másico extraído en el pulso 36 (600°C) | 88 |
| Másico extraído oxigenado (600°C) | 75 |

Se observa un aumento considerable del área específica que, aún teniendo en cuenta que los errores experimentales son considerablemente mayores debido a la poca cantidad de muestra, todavía es significativa. Este aumento puede deberse en parte al incremento en la cantidad de carbono en la superficie (López *et al.* 1998), e incluso al carbono que no fue completamente eliminado durante el proceso de reoxidación. Por otro lado experimentalmente se observó que el catalizador usado sin reoxidar presenta un color gris oscuro y que el que fue reoxidado presenta un color algo más pálido que el catalizador sin uso, lo cual indica un cambio en la estructura de la fase activa. La disminución de la superficie específica de 88 m²/g antes de reoxidar a 75 m²/g después de reoxidar refleja el efecto del cambio en el contenido de carbono, pero la diferencia con el valor original sigue siendo elevada. Los cambios de estructura superficial que las evidencias indican, mostraron no tener una influencia remarcable sobre la actividad y selectividad de los catalizadores (Hernández y Vásquez, 2006), pero pudieran explicar el cambio de superficie específica.

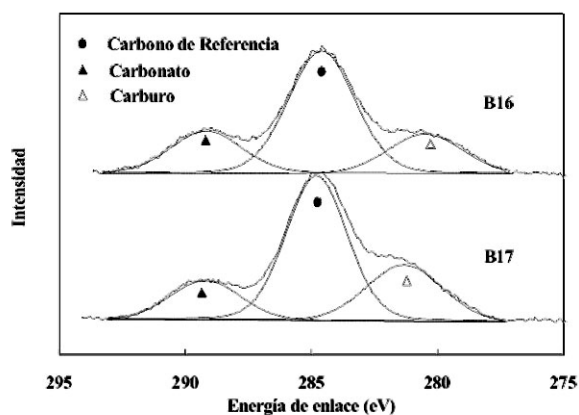
Las variaciones de las propiedades con el historial de uso, observadas para el catalizador B16, se repiten cualitativamente para los catalizadores B17, S16 y A16, lo que explica su comportamiento experimental (Hernández y Vásquez, 2006; Dávila y Ojeda, 2006), y es la razón por la cual no se analizan en este trabajo.

Por otro lado, en la tabla 2 se observa que la superficie específica de los catalizadores sin uso es mayor para los soportados que para los másicos, fenómeno que está relacionado con la superficie del tercer óxido sobre la que se deposita la fase activa. Las experiencias anaeróbicas en las cuales el catalizador fue reducido, re-oxidado, vuelto a reducir y re-oxidado revelaron sólo diferencias significativas, y positivas en lo que respecta a selectividad sólo para las dos primeras inyecciones de n-butano, lo cual significa que el catalizador una vez reducido no recupera exactamente el estado original de oxidación de los átomos superficiales. Este comportamiento es consistente con los resultados de la DRX y XPS, y concuerda con lo observado por Creaser *et al.* (1998).

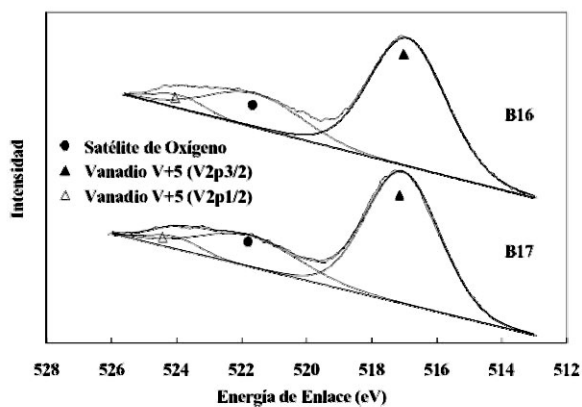
Caracterización por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la mayoría de los casos que se estudiaron se obtuvo un solapamiento de señales asociadas a distintos estados de oxidación de un mismo elemento. Para obtener la contribución individual de cada uno de esos estados se realizó la deconvolución de la señal compuesta, empleando el software del equipo y usando como referencia la señal del carbono C1s de energía de enlace 284,6 eV y corrigiendo

por este valor cualquier desplazamiento obtenido en los picos de magnesio, vanadio y oxígeno. En la figura 11 se presentan los resultados de la deconvolución correspondiente a las señales obtenidas con los catalizadores calcinados a 600 (B16) y a 700°C (B17) sin uso.



(a)



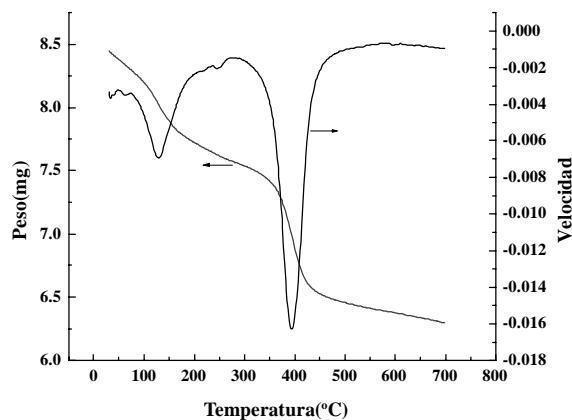
(b)

Figura 11. Espectros de XPS en las regiones C 1s y V 2p. (a) Deconvolución de la señal C1s para los catalizadores base calcinados a 600 (B16) y 700 °C (B17).

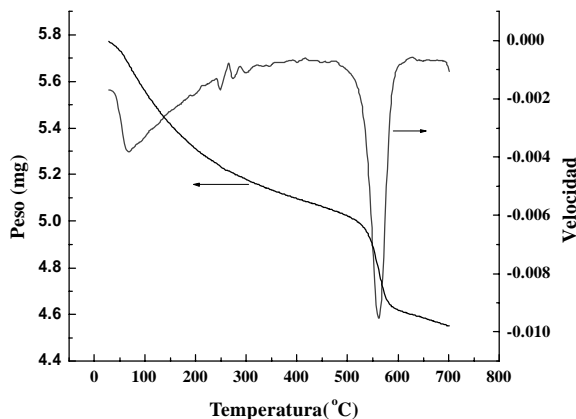
(b) Deconvolución de la señal V2p para los catalizadores base calcinados a 600 (B16) y 700 °C (B17).

Como puede observarse las diferencias no son significativas. La deconvolución del carbono para las dos temperaturas de calcinación, revela tres picos que corresponden a especies con diferentes estados químicos. Se observa un pico de mayor intensidad ubicado a una energía de enlace de 284,6 eV (carbono aleatorio de referencia) y dos de menor intensidad. El de 289,2 eV se asocia a la presencia de una especie del tipo del carbonato de magnesio, y el restante a algún tipo de carbono de menor energía de enlace. Este resultado de XPS se corrobora con lo obtenido por análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera inerte que se muestra en la figura 12-a, donde aparecen dos señales: una a baja temperatura (125°C) que se asocia con agua adsorbida y otro a una temperatura más elevada (395°C), próxima pero

menor a la de descomposición del carbonato de magnesio puro, que corresponde al desprendimiento del CO₂ atmosférico adsorbido químicamente sobre la superficie del catalizador, presumiblemente sobre átomos de magnesio expuestos de la superficie. Estos compuestos superficiales normalmente presentan ligaduras distorsionadas, y por lo tanto se descomponen a temperaturas menores que la correspondiente a sal pura. En la literatura especializada estos compuestos reciben con alguna frecuencia el nombre de la sal con el calificativo de bidimensional, y sería carbonato de magnesio bidimensional en nuestro caso. En la figura 12-b se muestra el resultado de ATG en atmósfera de hidrógeno realizado a la misma muestra luego del análisis en atmósfera inerte. En ella aparece un pico a 560°C, asociado a la pérdida de peso por reducción del vanadio presente en el catalizador (Armas, 2004).



(a)



(b)

Figura 12. ATG del catalizador B16 y su derivada con el aumento de la temperatura:

(a) Calentamiento en atmósfera de nitrógeno (inerte).

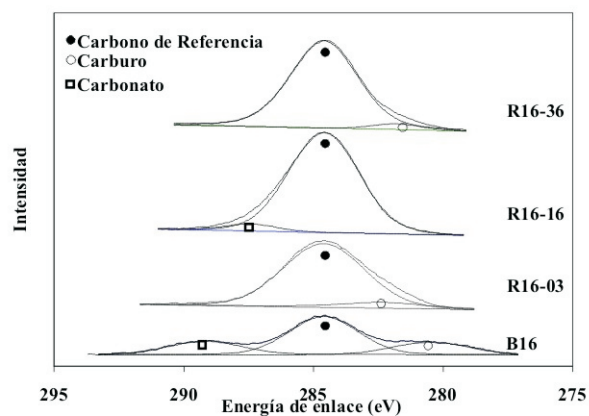
(b) Calentamiento en atmósfera de hidrógeno.

Volviendo a la figura 11-b se observan los resultados de la deconvolución del pico de vanadio obtenido por XPS de los catalizadores B16 y B17 sin usar. Se observa una señal de mayor intensidad a 517,5 eV, y a menor energía de enlace

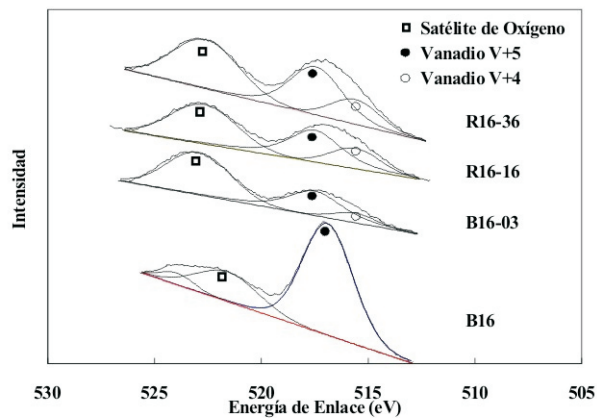
que las demás presentes, que corresponde al V^{+5} . Además, ésta es la única especie de vanadio detectable presente, lo cual confirma que el catalizador se encuentra en su estado de oxidación máximo. El pico que aparece a 524 eV también pertenece a V^{+5} pero con un número cuántico spin diferente. Ello no marca diferencia entre las especies desde el punto de vista de especies activas. La señal que se encuentra a 522 eV de energía de ligadura está asociada a una señal satélite de oxígeno que normalmente aparece entre las dos señales de vanadio mencionadas. Debido a la ausencia de diferencias significativas en los resultados obtenidos para las dos temperaturas de calcinación, se puede asegurar que ésta no tiene influencia sobre los estados de oxidación de las especies en los catalizadores sin uso.

Los resultados XPS del catalizador másico calcinado a 600°C y utilizado en experiencias anaeróbicas se muestran en la figura 13, para cuatro niveles diferentes de reducción, y así como las diferencias cualitativas y cuantitativas significativas. Se observa la presencia de diferentes especies de carbono, donde el pico de mayor intensidad ubicado a 284,6 eV corresponde al carbono de referencia. Esta señal aumenta en intensidad a medida que avanza la reacción y se debe a un incremento en la cantidad de carbono depositado en la superficie del catalizador. Por otra parte, para los catalizadores retirados en el pulso 3 (R16-03) y en el pulso 36 (R16-36), se puede observar la aparición de señales asociadas a carburo de silicio que aparecen a menor energía de enlace. La presencia de dicho carburo se debe a que en el reactor el catalizador se coloca entre dos lechos de carburo de silicio y, aunque son lechos separados del catalizador, siempre es posible que alguna partícula termine mezclándose con el lecho catalítico. En cuanto al catalizador sin utilizar (B16) dicho pico se asocia en cambio a una especie de carbono de baja energía. Con el curso de la reacción, incluso a la tercera inyección de n-butano, el pico asociado con la especie denominada como carbonato de magnesio bidimensional que aparece en la deconvolución del catalizador másico sin utilizar, primero desaparece para luego volver a aparecer a una energía de ligadura diferente cuando ya se han procesado unos 16 pulsos de n-butano. Como se explicó en la metodología, el catalizador es sometido a un tratamiento previo antes de cargarlo al reactor, el cual consiste en someterlo a un tratamiento térmico en ambiente de aire a 600°C. En el transcurso de este tratamiento la especie de carbonato distorsionado se descompone (figura 12-a) y por lo tanto no aparece en las deconvoluciones realizadas a las señales XPS correspondientes a los catalizadores usados y reoxidados. En algunas de las deconvoluciones correspondientes al catalizador usado se vuelve a observar el pico a menor energía; y en este caso pudiera deberse a algunas de las especies carbonadas presentes en la muestra o a un error de manipulación. En la

figura 13-b se pueden observar los cambios en el pico correspondiente al vanadio. Sobre el catalizador fresco solo se observa el vanadio en su estado de oxidación más elevado V^{+5} a una energía de ligadura de 517,5 eV.



(a)



(b)

Figura 13. Espectros de XPS en las regiones C 1s y V 2p de los catalizadores B16 (másico); R16-03 (extraído en el pulso 3); R16-16 (extraído en el pulso 16); y R16-36 (extraído en el pulso 36).
(a) Deconvoluciones de la señal C1s.
(b) Deconvoluciones de la señal V2p.

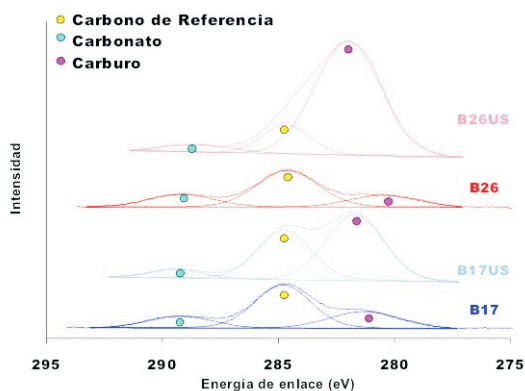
A medida que disminuye el estado de oxidación, relacionado con el número de pulsos de n-butano inyectados, el área de este pico disminuye y se advierte la aparición de un pico cuya posición corresponde a una energía de enlace de 515,6 eV, el cual está asociado con la especie vanadio V^{+4} . De un punto de vista cualitativo, al comparar las relaciones de áreas (V^{+5}/V^{+4}) de los tres gráficos, se observa que esta disminuye con la reducción del estado de oxidación, precisamente lo que ocurre en el lecho catalítico.

Por otro lado, es sabido que las especies presentes en la superficie del catalizador tienen una influencia significativa

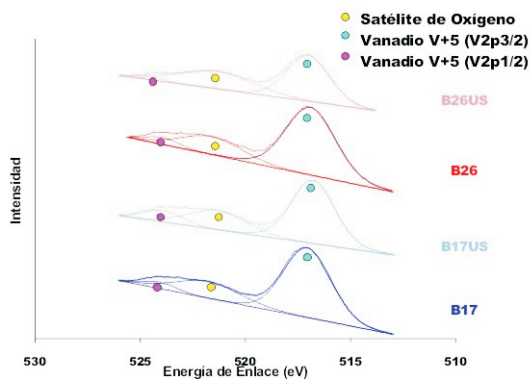
en la actividad y selectividad del mismo. Así, en la figura 10 se observa que a partir del tercer pulso inyectado de n-butano, se comienza a estabilizar la selectividad del catalizador hacia olefinas totales, mientras que las correspondientes al butadieno disminuye y a los butenos aumenta, al principio suavemente, para luego acentuarse a partir de aproximadamente la inyección del pulso dieciséis con una clara tendencia a cruzarse para estados de reducción mayores. Comparando los resultados mostrados en la figura 13-b con los que aparecen en la figura 10, se observa que la actividad catalítica está relacionada con el tipo y cantidad de especie de vanadio presente en el catalizador lo cual coincide con lo observado por Blasco *et al.* (1995). Este comportamiento se ajusta también a lo que se observa en la figura 6 y con lo descrito por Craser *et al.* (1998) quienes, en su estudio cinético en estado transiente, afirman que inicialmente, cuando el catalizador se encuentra altamente oxidado, la velocidad de reacción es alta, y que disminuye a medida que el catalizador se reduce. Igualmente, a medida que disminuye la disponibilidad del oxígeno móvil de la red la selectividad hacia butenos se ve favorecida a expensas

de la selectividad hacia butadieno, ya que la selectividad total permanece prácticamente invariable.

Los resultados de un estudio similar, pero realizado en condiciones aeróbicas se muestran en la figura 14. Se puede distinguir un cambio significativo en las señales para el carbono C1s. Además del pico a energía de enlace 284,6 eV, que corresponde al carbono de referencia, en la figura 14-a se observa un pico a menor energía de enlace que el carbono de referencia, el cual crece una vez que el catalizador es utilizado, y se asocia a la formación de especies carbonadas asociadas al magnesio, probablemente relacionadas con productos adsorbidos. Por su parte, la deconvolución obtenida para el vanadio V2p sugiere que no experimenta cambios en su estado de oxidación. El oxígeno molecular presente en el medio reaccionante vuelve a oxidar los centros catiónicos parcialmente reducidos que intervienen en la reacción; reacción que según Armas (2003) está controlada por el equilibrio termodinámico, el cual a su vez está casi totalmente desplazado hacia los estados de oxidación más elevados.



(a)



(b)

Figura 14. Espectros de XPS en las regiones C 1s y V 2p de catalizadores máscicos nuevo (B26=B16 y B17) y utilizado (B26US y B17US) operados en condiciones aeróbicas y a un tiempo de contacto de 6 min $\frac{g_{cat}}{mol_{total}}$.

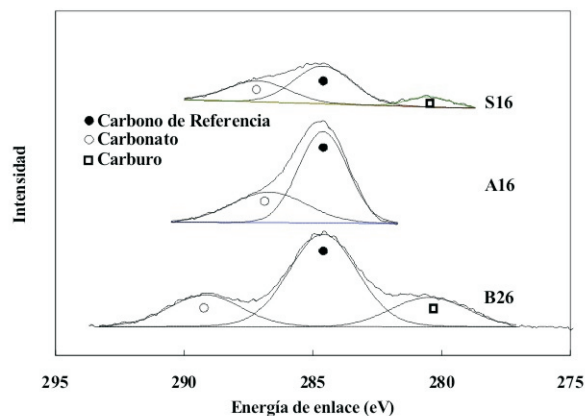
(a) Deconvoluciones de la señal C1s. (b) Deconvoluciones de la señal V2p.

Si bien con los catalizadores másicos se obtienen selectividades, actividades y conversiones aceptables, no tienen posibilidades de uso por su baja resistencia mecánica, por lo que se desarrollaron los catalizadores soportados A16 y S16. Los resultados de XPS para los catalizadores másicos y soportados sin utilizar se muestran en la figura 15. Se nota que predominan las especies de vanadio con estado de oxidación V^{+5} y no se notan diferencias sensibles que pudieran atribuirse al soporte utilizado. Los resultados del ATG se resumen en la tabla 2. Se observan pequeñas variaciones de la temperatura en que aparecen los picos, las cuales se atribuyen a diferencias de estructura de la fase activa y a su interacción con la superficie del tercer soporte.

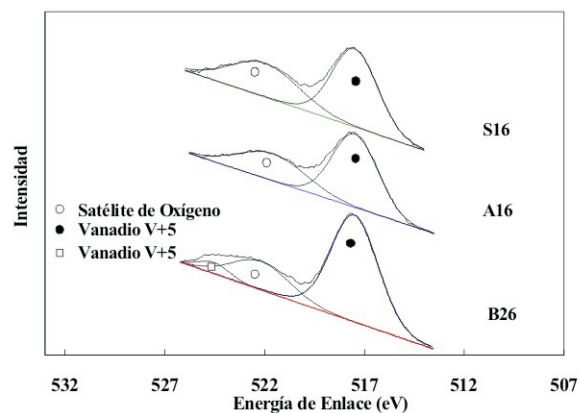
En la figura 15-b se puede notar que la relación entre el pico satélite del oxígeno y el de vanadio aumenta con la presencia del soporte. Esto podría ser un indicativo de que al distribuirse la fase activa sobre una superficie lo hace en capas más finas, lo que reduce la longitud del camino de migración para el oxígeno móvil, que se traduce en una mayor concentración en la cercanía de la superficie. La presencia

de una mayor cantidad de oxígeno en la superficie hace que toda la familia de señales del oxígeno aumente. Las deconvoluciones de la señal de carbono que se presentan en la figura 15-a, muestran además de la señal de referencia, la presencia de compuestos carbonatados superficiales de energía intermedia entre la señal de referencia y la correspondiente al carbonato distorsionado, cuya formación se ve favorecida por la presencia del soporte. Otra diferencia que se observó fue que el ATG del catalizador soportado sobre sílice presenta una menor definición que el soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el másico, atribuible al carácter amorfo de dicho soporte y a su carácter ácido que hace que la concentración de óxido de magnesio libre se vea reducida.

Una vez que se comprobó, mediante la caracterización, que no se detectan cambios en los estados de oxidación, los catalizadores fueron sometidos a reacción, analizando al igual que para el catalizador base, la estructura a distintos niveles (3, 16, 26 y en algunos casos 36 pulsos). Algunos resultados se muestran en la parte superior de la figura 16. Puede notarse que al igual que para el catalizador base, el



(a)



(b)

Figura 15. Espectros de XPS en las regiones C 1s y V 2p de catalizadores másicos (B16), soportado en alúmina (A16) y soportado en Sílice (S16). Todos sin usar.
(a) Deconvoluciones de la señal C1s. (b) Deconvoluciones de la señal V2p.

pico correspondiente a los carbonatos bidimensionales no aparece sobre el catalizador usado y reoxidado que ha sido soportado en alúmina. En cambio, para el catalizador usado y reoxidado soportado en sílice estas especies carbonatadas aparecen. Aparentemente la sílice los estabiliza retardando su descomposición total. Más aun, a medida que la reacción evoluciona la proporción de carbonatos bidimensionales crece con respecto al carbono de referencia, dando la impresión de que este soporte, gracias a su alta porosidad, promueve la retención del CO₂ formado por la reacción de DHOX y le brinda suficiente tiempo para que éste reaccione con moléculas de óxido de magnesio, formando nuevamente el carbonato.

Nuevamente se observa que bajo las condiciones de reacción anaeróbicas utilizadas, el vanadio sólo se reduce parcialmente hasta V⁺⁴. Esto se debe a que la cantidad de

pulsos inyectados no es suficiente para consumir todo el oxígeno móvil. También se observó un crecimiento de la fase de vanadio con estado de oxidación V⁺⁴ a medida que se inyecta un mayor número de pulsos. Si se realiza un análisis comparativo de la relación entre las señales de V⁺⁴ y V⁺⁵ correspondientes a los catalizadores A16 y S16; cuando se han procesado 16 pulsos de n-butano, se puede notar que sobre el alfa alúmina (A16) la relación entre las áreas de los picos V⁺⁴/V⁺⁵ es mayor que sobre el sílice por lo que se puede inferir que la alúmina permite una mayor reducibilidad del vanadio.

Otro factor importante es la capacidad de re-oxidación de los catalizadores, ya que es necesario conocer el grado de reversibilidad de los cambios que ocurren durante el proceso de reacción en el que intervienen. Al re-oxidar el catalizador base (figura 17), las especies de V⁺⁴ desaparecen,

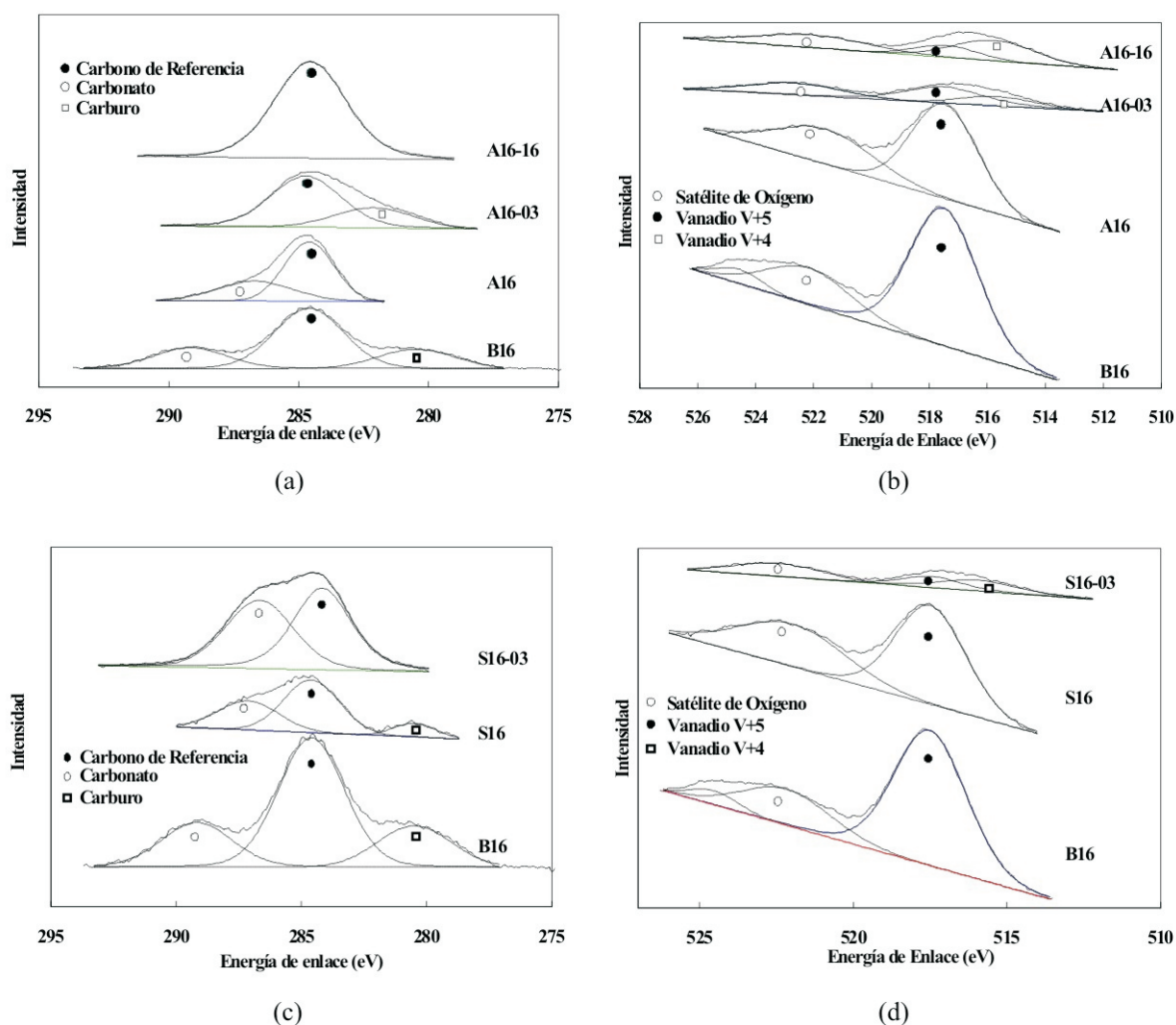
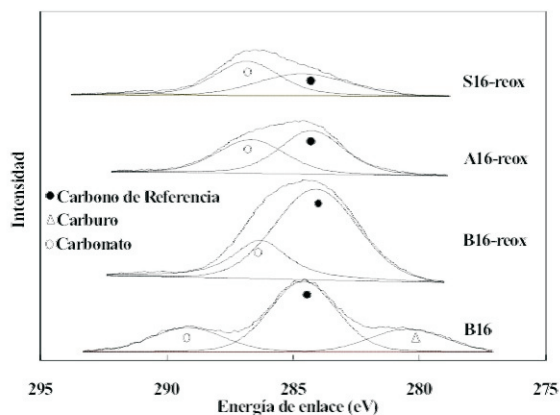
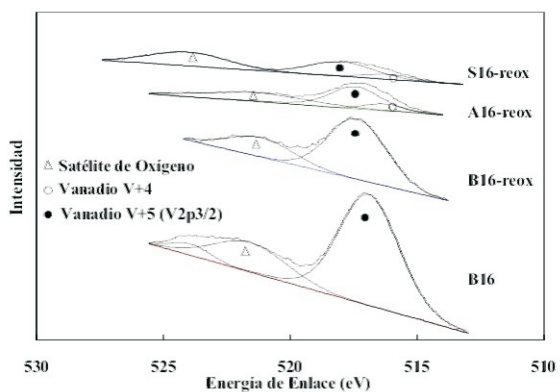


Figura 16. Espectros de XPS en las regiones C 1s y V 2p (a) Deconvoluciones de la señal C1s para el catalizador soportado en alumina. (b) Deconvolución de la señal V2p para el catalizador soportado en alumina. (c) Deconvoluciones de C1s para el catalizador soportado en sílice. (d) Deconvolución de V2p para el catalizador soportado en sílice. Catalizador B16 fresco; catalizador A16 fresco; catalizador A16-03 retirado a los tres pulsos; catalizador A16-16 retirado a los 16 pulsos; catalizador S16 fresco; catalizador A16-03 retirado luego del tercer pulso.

recuperándose el estado de oxidación del vanadio a V^{+5} (Dávila y Ojeda, 2006; Hernández y Vásquez, 2006). Por otra parte observando los resultados de las deconvoluciones para los catalizadores soportados se puede apreciar que la presencia del soporte ejerce un efecto sobre la capacidad de re-oxidación ya que no permite que ésta sea completa, tal como lo encontraron Creaser *et al.* 1998. Sin embargo, la cantidad que queda de V^{+4} sin re-oxidar es muy pequeña y no parecieran tener efectos acumulativos por lo que potencialmente los catalizadores pueden utilizarse por un número más elevado de ciclos de reducción-oxidación.



(a)



(b)

Figura 17. Espectros de XPS en las regiones C 1s y V 2p.

- (a) Deconvoluciones de la señal C1s para el catalizador base (B16), base reoxidado (B16-reox), soportado en alumina reoxidado (A16-reox) y soportado en sílice re-oxidado (S16-reox).
 (b) Deconvoluciones de la señal V2p para los mismos catalizadores.

Los resultados de actividad y selectividad, como lo demostraron Dávila y Ojeda (2006); y Hernández y Vásquez (2006), no varían significativamente con la presencia del soporte, lo cual concuerda con los resultados que se muestran en este trabajo.

CONCLUSIONES

Con las modificaciones introducidas al método de preparación de los catalizadores se ha logrado su reproducibilidad. Además se encontró que la principal fase involucrada en el proceso catalítico estudiado es el orto-vanadato de magnesio y que la especie predominante en la superficie del catalizador fresco, sea másico o soportado, es el V^{+5} . Se comprobó que la temperatura de calcinación tiene influencia sobre la cristalinidad de las fases presentes, pero no en los estados de oxidación de las especies observadas en la superficie. También se observó que el tamaño de cristal tiene influencia en la deshidrogenación oxidativa (a mayor tamaño la selectividad hacia los butenos aumenta), y que la presencia de cantidades crecientes de la especie V^{+4} tiene influencia negativa creciente sobre la selectividad hacia butadieno. El catalizador másico calcinado a 600°C presenta una mayor estabilidad, actividad y una mejor combinación orto-vanadato-óxido de magnesio que los catalizadores calcinados a 700°C . Se encontró que la superficie específica de los catalizadores cambia a medida que cambia el tamaño del cristal y los niveles de reacción, y también con el tipo del tercer óxido. Igualmente se encontró que al re-oxidarlos, los catalizadores recuperan totalmente la actividad. Además, se observó que en presencia de oxígeno molecular sólo se detecta la presencia de las especies de V^{+5} y que bajo condiciones anaeróbicas no se observa la generación de especies V^{+3} o inferiores dentro del rango explorado de extensión de la reacción. La presencia de soporte no mostró tener influencia sobre las especie de vanadio existentes, pero se comprobó que promueve la formación de carbonatos, que aumenta la dispersión de las especies y que reduce la selectividad hacia los productos deseados. Las fases activas de los sólidos disminuyen su grado de cristalinidad luego de la DHOX, pero siempre están presentes al culminar las pruebas catalíticas realizadas. Durante la DHOX la presencia de alfa alúmina confiere al catalizador una mayor reducibilidad de las especies de vanadio, e inhibe la formación de carbonatos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad Central de Venezuela (UCV), del Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) y del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) y los oportunos consejos del Profesor José Manuel López Nieto del ITQ de la Universidad Politécnica de Valencia, España.

REFERENCIAS

ARMAS, N., LÓPEZ NIETO, J.M., PAPA J., SOLSONA, B. Y BRICEÑO A. (2003). «Cinética y Mecanismo de la

- Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un Catalizador VMgO soportado en SiO₂», Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, LUZ, Vol 26(2), 117.
- ARMAS M. (2004). Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos Ligeros, Tesis de Doctorado, Universidad Politécnica de Cataluña.
- BLANCO, C. Y REINOSO, N. (2000). Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre catalizadores V-Mg/SiO₂. Trabajo Especial de Grado. UCV.
- BLASCO, T., GALLI, A., LÓPEZ NIETO, J.M. AND TRIFIRÓ, F. (1997). Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n-Butane on VO_x/Al₂O₃ Catalyst, J. Catal., 169, 203.
- BRICEÑO B., A. (2001). Mecanismo y cinética de la deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre un catalizador V-Mg/SiO₂, Trabajo Especial de Grado. UCV.
- CAVANI, F. AND TRIFIRÓ, F. (1995). The Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane as an Alternative Way for the Production of Light Olefins, Catal. Today, 24, 307.
- CREASER, D., ANDERSSON, B., HUDGINS, R.R., SILVERSTON, P.L. (1998). Transient Kinetic Analysis of the Oxidative Dehydrogenation of Propane, J. Catal., 182, 264.
- 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.
- 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.
- HERNÁNDEZ, Y. C. Y 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. (1994). «Oxidative Dehydrogenation of Light (C2 to C4) Alkanes», Adv. Catal. 40, 1.
- LÓPEZ NIETO, J. M., DEJÓZ, A., VÁSQUEZ, M. I., O'LEARY, W. CUNNINGHAM, J. (1998). Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on MgO Supported Vanadium Oxide Catalysts, Catal. Today, 40, 215.
- MAMEDOV, E. A. AND CORTÉS-CORBERÁN, V. (1995). Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-based Catalysts. The Present State of the Art and Outlooks, Appl. Catal. A: General, 127, 1.
- PAPA J., BRITO J.M., MARZUKA S., DÁVILA K. D., OJEDA D. A. Y GUARÁN N. (2007). Preparación y evaluación de catalizadores másicos y soportados a base de óxidos de vanadio y magnesio. DHOX de n-butano, Revista de Ingeniería, Vol. 22(1), p. 79.
- VEDRINE, J.C., COUDURIER, G. AND MILLET, J-M. M. (1997). Molecular Design of Active Sites in Partial Oxidation Reactions on Metallic Oxides, Catal. Today 33, 3.
- VIDAL-MICHEL, R. AND HOHN, K. L. (2004). Effect of crystal size on the oxidative dehydrogenation of butane on V/ MgO catalysts». J. Catal., 221,127.