

## PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES MÁSICOS Y SOPORTADOS A BASE DE ÓXIDOS DE VANADIO Y MAGNESIO. DHOX DE n-BUTANO

PAPA J.\*†, BRITO J.L.†, MARZUKA S.†, DÁVILA K. D.†, OJEDA D. A.†, Y GUARÁN N.†.

\*Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.

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

Recibido: noviembre de 2006

Recibido en forma final revisado: abril de 2007

### RESUMEN

En este trabajo se estudió la Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-butano sobre cuatro catalizadores de VMgO soportado y no soportado, con una relación atómica Mg/V igual a 4. Uno de ellos fue soportado sobre un 30% en peso de SiO<sub>2</sub> (S16) y otro sobre un 30% en peso de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A16). Ambos fueron calcinados a 600°C. Del catalizador no soportado se prepararon dos muestras: una calcinada a 600°C (B16) y la otra a 700°C (B17). Todos los catalizadores fueron caracterizados mediante DRX, XPS, TPR, análisis químico por absorción atómica y la medición de la superficie específica (BET). Salvo por el mayor nivel de sinterización y la menor superficie específica, se encontró que el catalizador B17 no presenta diferencias significativas con el B16. Para las pruebas experimentales se utilizó un reactor tubular de cuarzo al que los reactantes se alimentaron con una composición de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 8/12/80, la temperatura de reacción se varió en un rango de 480 a 550°C, y los tiempos de contacto utilizados fueron 6, 25 y 50 g<sub>cat</sub> min/mol<sub>tot</sub>. La variante introducida en el método de preparación demostró ser efectiva para asegurar la reproducibilidad en la preparación. Con el catalizador B17 el control del reactor, bajo condiciones aeróbicas, resultó ser muy difícil y en consecuencia se trabajó con los catalizadores calcinados a 600°C. Se encontró que el uso de un tercer óxido, como el SiO<sub>2</sub> o la α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, desmejora la actividad y la selectividad de la fase activa, pero que las variaciones son leves: del orden del 5% al 8% en la selectividad a butadieno y del 3 al 5% en la actividad. Los resultados obtenidos muestran una consistente mejora en el comportamiento de los catalizadores cuando se los compara con los obtenidos por otros autores, lo cual se explica por las mejoras introducidas en el método de preparación. El catalizador soportado sobre α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A16) presentó mejor actividad (31% de conversión) y selectividad integrada (total) hacia hidrocarburos no saturados (80%) que el soportado sobre SiO<sub>2</sub>, el cual mostró una conversión del 29% con una selectividad total del 77%.

*Palabras clave:* Deshidrogenación oxidativa, n-butano, olefinas, butadieno, catalizadores.

## PREPARATION AND EVALUATION OF NON SUPPORTED AND SUPPORTED CATALYSTS BASED ON MIXTURES OF VANADIUM AND MAGNESIUM OXIDES FOR THE ODH OF n-BUTANE

### ABSTRACT

In this work the Oxidative Dehydrogenation (ODH) of n-butane has been studied over four supported and non-supported VMgO catalysts with an atomic Mg/V ratio of 4. One of them was supported over 30% by weight of SiO<sub>2</sub> (S16) and another on 30% of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A16), both being calcined at 600°C. Two samples of the non-supported catalyst were prepared, one calcined at 600°C (B16) and the other at 700°C (B17). All catalysts were characterized by DRX, XPS, TPR, chemical analysis by atomic absorption, and by the specific surface (BET). With the exception of the sintering level and the lower specific surface area, the catalyst B17 gave results similar to those obtained with the B16. Experimental runs were done in a quartz tubular reactor with an inlet composition for reactants of C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 8/12/80, the reaction temperature was varied from 480 to 550 °C and contact times of 6, 25 y 50 g<sub>cat</sub> min/mol<sub>tot</sub> were used. The change introduced in the catalysts preparation method has demonstrated to be effective in assuring the reproducibility in their synthesis. The reaction conditions for the catalyst B17 proved to be quite difficult to control and for this reason was not used. It was found that the addition of a third oxide, such as SiO<sub>2</sub> or α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reduces the catalytic activity and selectivity of the active phase, but this variations are small: from 5 to 8% in selectivity toward butadiene and from 3 to 5% for the activity. The experimental results showed a consistent

improvement in the catalyst's behavior when it is compared with similar catalysts prepared by other researchers, which is explained by the improvement introduced in the preparation method. The catalyst A16 showed a higher activity (31% of conversion) and a higher overall selectivity (total) toward unsaturated hydrocarbons (80%) than the supported over SiO<sub>2</sub> (S16), which showed a conversion of 29% with a total selectivity around 77 %.

*Keywords:* Oxidative Dehydrogenation, n-butane, olefins, butadiene, catalysts.

## INTRODUCCIÓN

La demanda de olefinas se ha incrementado a nivel mundial debido al crecimiento de la industria química y petroquímica, por lo que la DHOX de alcanos ligeros (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) para la producción de alquenos sigue siendo una alternativa de producción interesante, cuando se la compara con la pirolisis térmica y a la deshidrogenación catalítica actualmente en uso. Además, la DHOX de alcanos ligeros es una tecnología potencialmente más económica que la deshidrogenación directa porque las reacciones que tienen lugar son exotérmicas, y no requieren el suministro de energía térmica, y porque las reacciones involucradas son irreversibles y por lo tanto no están sujetas a limitaciones termodinámicas (Albonetti *et al.*, 1996; Armas, 2004).

El hecho de que los alcanos livianos son de bajo costo y un impacto ambiental relativamente bajo debido a su baja reactividad química, incentiva su uso como materia prima para la elaboración de productos químicos de gran demanda. Adicionalmente, siendo el precio de mercado de los alquenos aproximadamente el doble del de sus correspondientes alcanos, su producción es rentable (Armas, 2004).

Venezuela es un importante productor de gas natural, el sexto a nivel mundial, mientras que como consumidor ocupa el décimo tercer lugar. Esto deja una importante cantidad de materia prima utilizable para futuros desarrollos industriales que permitirían 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 n-pentano asociado al gas natural son utilizados en procesos de alquilación y para producir antidetonantes para gasolina. Resulta entonces interesante buscar alternativas con mejores tasas de retorno que las producidas por su uso en refinerías y en la producción de energía. Además, Venezuela presenta una gran capacidad de expansión debido al incremento de las reservas probadas de gas natural, la cual de producirse determinaría un aumento en la producción de hidrocarburos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>. Esta posibilidad es un importante estímulo para el desarrollo de nuevas tecnologías que permitirían la producción de olefinas a partir de n-butano (Armas, 2004).

La 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 la deshidrogenación directa, 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 *et al.*, 1995; Vedrine *et al.*, 1997; Cavani *et al.*, 1995; Blasco *et al.*, 1997-a). 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 activos y selectivos para la DHOX, y que estas propiedades dependen de la concentración de vanadio, del tipo de soporte utilizado, del hidrocarburo 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 *et al.*, 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 *et al.*, 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 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 (Vrieland *et al.*, 1996; Soler *et al.*, 1998; Soler *et al.*, 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 explosivos. Sin embargo estos tipos de reactores requieren el uso de catalizadores con 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (Armas, 2004). Estos soportes sin embargo desmejoran considerablemente la selectividad por lo que se ha sugerido sustituirlos por  $\text{SiO}_2$  o por  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , los cuales presentan buenas propiedades mecánicas y físicas (Blanco y Reinoso, 2000; De Risi y Rosillo, 2003; Rojas y Padilla, 2003; Dávila y Ojeda, 2006). De los catalizadores soportados previamente estudiados, para el presente trabajo se utilizaron los que ofrecían las mejores expectativas, es decir los soportados sobre  $\text{SiO}_2$  o  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En los estudios previos se observó también que la actividad de los catalizadores variaba con el tiempo en uso, y que la magnitud de dichos cambios dependía, en alguna medida, del método de agitación empleado durante la preparación, y del tiempo en uso. Dada la importancia que estos hechos tienen sobre la reproducibilidad y confiabilidad de la información experimental, en este trabajo se le prestará la atención necesaria.

## 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 dos 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 de todas las formulaciones estudiadas en trabajos previos, se encontró que son los que más probabilidades tienen de llegar a ser la base de la tecnología de deshidrogenación oxidativa (Hernández y Vásquez, 2006; Blanco y Reinoso, 2000; De

Risi y Rosillo, 2003; Dávila y 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, y para ello, a una disolución acuosa de Ácido Óxálico (AO) en agua desionizada y a 70°C, se le 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 la disolución total del metavanadato luego de lo cual se dejó reposar a temperatura ambiente. Se obtiene una disolución de color azul-verdoso lo que indica la formación del oxalato de vanadilo. Por separado se prepara también una disolución acuosa de Acetato de Magnesio (AM) en agua desionizada. Ambas soluciones fueron tituladas antes de utilizarlas. Conocido el título, la segunda disolución se agrega a la primera manteniendo temperatura ambiente y agitación continua, y 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 a velocidades constantes se procedió a evaporar todo el líquido. El sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante toda la noche.

### Catalizadores base soportados (VMgO/30%SiO<sub>2</sub>; VMgO/30% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

El procedimiento es idéntico al utilizado para la preparación del catalizador base, solo que una vez obtenida la disolución con una relación Mg/V=4, se le añade la sílice (o la  $\alpha$ -alúmina según sea el caso) en la cantidad adecuada para lograr un porcentaje en peso del 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 (B16) se calcinó a 600°C, en corriente de aire por 16 h, empleando para llegar a dicha temperatura una rampa de calentamiento de 5°C/minuto. La segunda carga de catalizador base (B17) fue en cambio calcinada a 700°C con el propósito de analizar el efecto de dicha variable. Los catalizadores soportados, S16 (VMgO, Mg/V=4,  $\text{SiO}_2$  30% peso) y A16 (VMgO, Mg/V=4,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  30% peso) fueron calcinados a la temperatura de 600°C que es la recomendada por la literatura. Todos los catalizadores fueron sometidos a ensayos de caracterización como análisis químico por absorción atómica, DRX, XPS, TPR y BET.

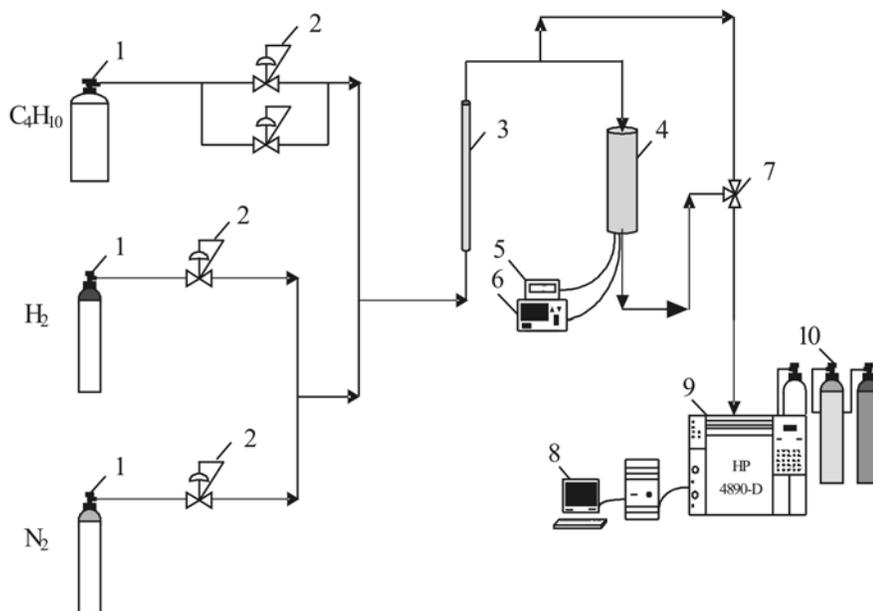
La DRX se realizó con un equipo Siemens D-5005 en el que se introduce una cantidad de catalizador previamente pulverizado el cual se irradió con radiación X al mismo tiempo que se rotaba. Se generó un difractograma representativo de las fases que componen al catalizador. Para la identificación de los 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.

Los experimentos de TPR se hicieron mediante un sistema para análisis termogravimétrico (TGA) Mettler Toledo TGA/SDTA851<sup>e</sup> empleando un flujo de 100 ml/min de una mezcla de 10% H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de 10°C/min entre 25 y 900°C. 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 ultralto, a una presión inferior a 10<sup>-9</sup> Torr. El tratamiento de la información experimental con el fin de 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. El área superficial específica se determinó por el método de adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido (BET), y el análisis químico se realizó por absorción atómica.

## Equipo experimental

En la figura 1 se muestra el equipo utilizado, el cual está conformado principalmente por un sistema de válvulas y de controladores de flujo, un reactor de cuarzo, un horno con su respectivo control de temperatura, un cromatógrafo de gases y una computadora, la cual permitió visualizar los resultados.

Los controladores de flujos máscicos de marca AALBORG modelo AFC2600D, se conectaron a tres líneas de gases (n-butano, aire sintético y nitrógeno), y mediante la unidad de control se establecieron los valores de los flujos de alimentación deseado para cada experimento. Posteriormente, los gases son introducidos a un reactor tubular catalítico de lecho fijo, el cual opera en un régimen similar a flujo pistón. El mismo está construido de cuarzo y consta de dos secciones de diámetros diferentes. La primera sección está conformada por un diámetro externo de 12 mm, 10 mm de diámetro interno y 27 cm de longitud; la segunda sección es de 9 mm de diámetro externo, 7 mm de diámetro interno y de 21 cm de longitud. El reactor se ubicó dentro de un horno eléctrico, monitoreado mediante un termopar que está conectado a un controlador PID de marca Omega serie CN9000A. Adicionalmente, dentro del reactor se introdujo un termopar de Cromel-Alúmina (tipo k), que permitió medir la temperatura del lecho catalítico. Asimismo, el equipo posee una bifurcación de la alimentación al reactor conectada a una válvula de tres vías que permite seleccionar



Leyenda: 1-Cilindros a presión de n-butano, aire sintético y nitrógeno; 2- Válvulas de control automático de flujo máscico; 3- Deshumidificador; 4- Horno; 5- Indicador de Temperatura del lecho; 6- Controlador PID de temperatura del horno; 7- Válvula de tres vías; 8- Computador; 9- Cromatógrafo de gases HP-4890D; 10- Cilindros a presión de aire comprimido, hidrógeno y aire sintético.

**Figura 1.** Esquema del equipo experimental.

la toma de muestras entre la entrada y la salida del reactor. Para el análisis de los gases se utilizó un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo HP4890D, equipado con dos detectores: uno de conductividad térmica (TCD) y otro de llama (FID), además de dos columnas para el análisis de compuestos orgánicos e inorgánicos en forma simultánea. La columna para compuestos orgánicos fue una HP-PLOT/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 50 m x 0.53 mm x 15.0  $\mu\text{m}$ , y la encargada de separar los compuestos inorgánicos fue de zeolita 13X 100/120 mesh Supelco 1-0212.

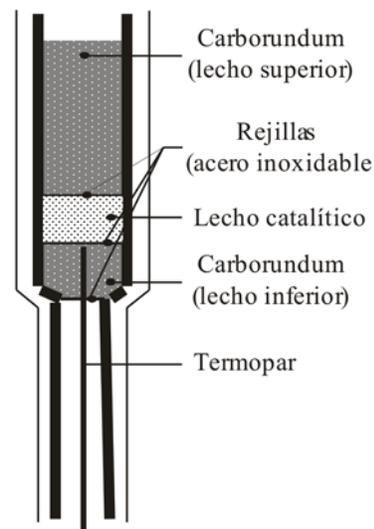
### Preparación del lecho catalítico

Uno de los factores más importantes para lograr una operación isotérmica con reacciones exotérmicas es la adecuada preparación del lecho catalítico. Para este trabajo se utilizaron partículas de catalizador compactado con un tamaño promedio seleccionado por tamizado de 425  $\mu\text{m}$ , y como diluyente se usó carburo de silicio con partículas de aproximadamente el mismo tamaño. Por su elevada conductividad térmica este diluyente ayuda a evitar la formación de puntos calientes que determinarían la pérdida de control del reactor y la desactivación permanente del catalizador. El tamaño de partículas seleccionado es también un factor importante en la preparación de la zona de reacción; la literatura recomienda mantener una relación de diámetro del reactor/diámetro de partícula mayor o igual a 8, para garantizar que el lecho catalítico pueda reproducirse (Van Den Bleek *et al.*, 1968).

Antes de armar el lecho catalítico, el catalizador compactado y tamizado fue introducido en un horno donde se secó durante un período de 24 horas. Una vez seco, se procedió a pesar 0.4 g y se mezcló con carburo de silicio en una relación volumétrica de 1 a 3, respectivamente, hasta obtener una mezcla homogénea.

Para cargar el reactor, primero se deslizó en su interior una rejilla circular de acero inoxidable del mismo diámetro del reactor, con una perforación en su centro de forma tal que ayudara a ajustar y a centrar la varilla de cuarzo contenedora del termopar. Posteriormente, se introdujo al reactor una capa de 2,455 g de carburo de silicio seguida de otra rejilla de acero inoxidable para evitar que las partículas de dicha capa se mezclaran con las que se agregarían a continuación. Luego, se procedió a colocar los 0,4 g de catalizador diluido con carburo de silicio y finalmente, se añadieron 10,55 g de carburo de silicio para formar el lecho superior. La razón para colocar capas de carburo de silicio antes y después del lecho catalítico fue la de obtener un mejor perfil de temperatura a lo largo del reactor y la de aproximar lo mejor posible un flujo tipo pistón. Todo lecho ubicado por debajo y por arriba de la zona catalítica debe tener, al menos, una

altura equivalente a 50 diámetros de partícula. En nuestro caso, un diámetro de 425  $\mu\text{m}$  equivale a una altura mínima de 2.2 cm, la cual fue superada por cada uno de los lechos (3.3 cm el inferior y 8.8 cm el superior). En la figura 2 se puede apreciar la ubicación del lecho catalítico y del material inerte en el interior del reactor.



**Figura 2.** Montaje del lecho catalítico en el reactor.

### Oxidación del catalizador

Una vez instalado el lecho catalítico, se procedió a asegurar su estado de oxidación a  $\text{V}^{5+}$ . Ello se hizo bajo un flujo de aire de 70 cc/min con el siguiente protocolo de operación: calentamiento desde temperatura ambiente hasta 70°C a razón de 2 °C/min, una hora a 70°C, calentamiento a una velocidad 2°C/min hasta alcanzar 120°C, la cual se mantuvo también por 1 hora, en un calentamiento a razón de 1°C/min hasta alcanzar la temperatura de 550 °C, mantuyéndose por un período de tres horas. Finalmente transcurrido este tiempo el catalizador se enfría a 120°C en ambiente de aire, manteniéndolo en estas condiciones hasta el momento de realizar las experiencias catalíticas.

### Pruebas catalíticas realizadas

Se comenzó con el catalizador base calcinado a 600°C para luego cargarlo al reactor, como se explicó anteriormente. En ambiente de nitrógeno se llevó la temperatura a 400°C, momento en el cual se establecieron las condiciones de reacción: tiempo de contacto de 6 [ $\text{g}_{\text{cat}} \text{min}/\text{mol}_{\text{total}}$ ], y composición  $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 8/12/80$  (% base molar). Luego de 40 minutos, se realizó un análisis cromatográfico de los efluentes del reactor para verificar que no hubiera reacción. Posteriormente se calentó por etapas de la forma establecida a: 480, 500, 520 y 540°C. A cada una de estas temperaturas, luego de un período de estabilización de 40 minutos, se

realizó un análisis cromatográfico y se determinó la conversión lograda. A la temperatura de 540°C se realizaron análisis cada 40 minutos hasta que no se observó una variación significativa de la conversión con el tiempo en operación. El experimento se repitió con una carga de catalizador nuevo fijando temperaturas de 400, 485, 505, 525 y 550°C, y procediendo luego a verificar el tiempo necesario de estabilización. A partir de este momento se realizaron ensayos en la escala descendente de temperaturas (550, 525, 505, 485) y luego ascendente para los tres tiempos de contacto utilizados de 6, 25 y 50  $\text{g}_{\text{cat}} \text{ min/mol}_{\text{tot}}$ . Con cada uno de los catalizadores preparados se procedió en forma similar. Al concluir con cada catalizador todos los ensayos programados, se verificó que no hubiera sufrido cambios de actividad luego del procedimiento de estabilización. Al finalizar la serie de experimentos diarios se reemplazó la alimentación de nitrógeno y n-butano por una de aire a 20 cc/min con el propósito de conservar el catalizador en su estado de oxidación máximo y luego se enfrió hasta 120 °C, que se mantuvo para evitar que el catalizador vuelva a humidificarse.

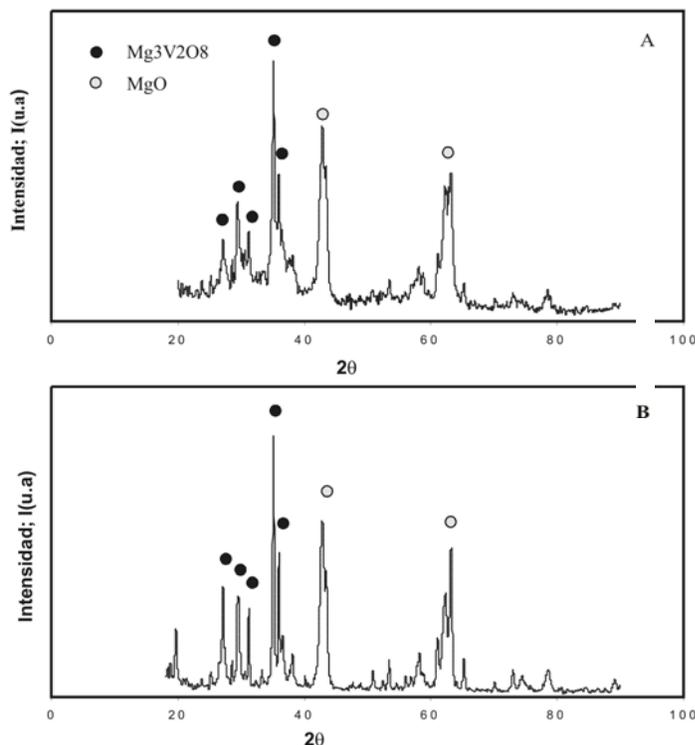
## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Caracterización de los catalizadores

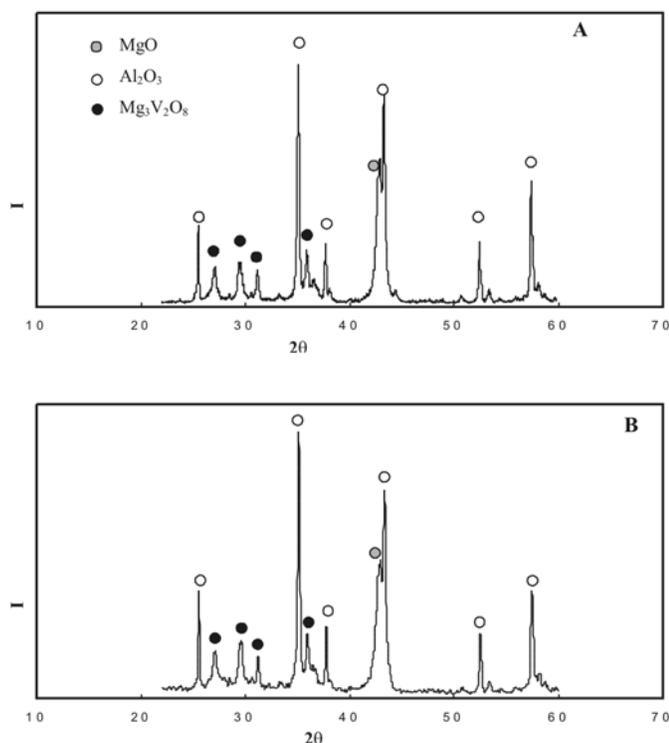
Los catalizadores preparados fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), análisis químico por absorción

atómica, superficie específica (técnica BET), Reducción a Temperatura Programada (RTP) mediante termo-gravimetría y XPS. 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 están mejor definidos para el segundo. Ello se ajusta a lo esperado ya que a mayor temperatura de calcinación la sinterización es más profunda, el contenido de fases amorfas disminuye y los cristales se desarrollan mejor, reflejándose en una disminución de aproximadamente el 50% en la superficie específica. En la figura 4 se muestran los difractogramas para el catalizador soportado sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el preparado localmente (figura 4B) y una muestra preparada a nuestro pedido por un laboratorio independiente (figura 4A). 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. En el catalizador soportado sobre  $\text{SiO}_2$  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.** Difractogramas de Rayos X para: **A.**- Catalizador másico calcinado a 600°C. **B.**- Catalizador másico calcinado a 700°C.



**Figura 4.** Difractogramas de Rayos X para los catalizadores soportados en  $\alpha$ -Alúmina. A. Preparado en un laboratorio independiente, Instituto de Tecnología Química (ITQ)- B.- Preparado en el presente trabajo.

Los resultados de superficie específica, análisis químico (relación Mg/V), TPR y XPS, se muestran resumidos en la tabla 1. Los catalizadores máscicos tienen menor superficie específica que los soportados y es notable la diferencia entre los máscicos (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 ( $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que está en concordancia con el hecho de que el soporte es muy 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 máscicos 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 de 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. La deconvolución del pico correspondiente al vanadio en los espectros de XPS muestra una señal de mayor intensidad a  $517,5 \text{ eV}$  que corresponde al  $\text{V}^{+5}$ . Una señal de menor intensidad que aparece a  $524 \text{ eV}$  también pertenece a  $\text{V}^{+5}$  pero con un número cuántico spin diferente. Ello no representa una diferencia en cuanto a las especies de vanadio presentes desde el punto de vista de especies activas. Esto pone en evidencia que los catalizador se encuentra en su estado de oxidación máximo ( $\text{V}^{+5}$ ). Un tercer pico que se encuentra a  $522 \text{ eV}$  de energía de ligadura está asociada a una señal satélite de oxígeno que normalmente aparece entre las dos señales de vanadio. Debido a la ausencia de diferencias significativas, en los resultados obtenidos por XPS para las cuatro muestras de catalizador, se puede asegurar que la temperatura de calcinación no tiene influencia sobre los estados de oxidación de las especies activas de los catalizadores frescos.

**Tabla 1.** 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 $^\circ\text{C}$ (pico)	XPS
Másico ( $600^\circ\text{C}$ )	27	5,38	540	$\text{V}^{5+}$
Másico ( $700^\circ\text{C}$ )	15	5,33	525	$\text{V}^{5+}$
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	48	4,10	550	$\text{V}^{5+}$
$\text{SiO}_2$	80	4,16	560	$\text{V}^{5+}$

## Pruebas catalíticas

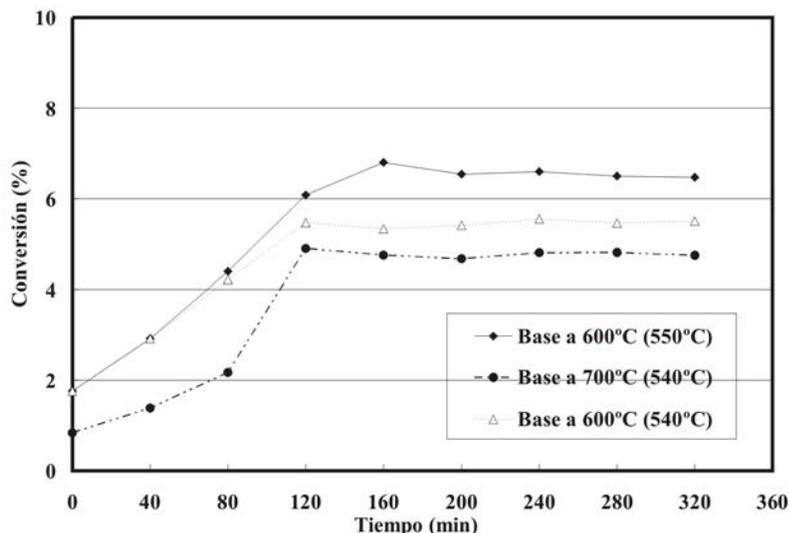
En primera instancia se estudió la estabilidad de los catalizadores máxicos y el efecto que sobre ella tiene la temperatura de calcinación (600 y 700°C). A fin de evitar el agotamiento del oxígeno molecular contenido en la alimentación, las pruebas catalíticas se limitaron a un tiempo de contacto máximo de 50 gr.<sub>cat.</sub>/mol<sub>tot</sub> min<sup>-1</sup>. Al agotarse el oxígeno aparecen cambios importantes de actividad y selectividad que afectan en mayor o menor medida los datos experimentales, dependiendo de la posición del lecho catalítico donde se produce (Hernández y Vásquez, 2006).

## Pruebas de estabilidad

A fin de que los resultados obtenidos sean reproducibles es importante que el catalizador sea estable a lo largo de su tiempo en uso. Para lograr dicha estabilidad se desarrolló un método cuyos resultados se comprobaron haciendo experiencias diseñadas con tal propósito a un tiempo de contacto de 6 gr.<sub>cat.</sub>/mol<sub>tot</sub> min<sup>-1</sup>.

En la figura 5 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de estabilidad a 540 y 550 °C para los catalizadores máxicos calcinado a 600 °C y a 700 °C. Como puede observarse la conversión aumenta con el aumento de la temperatura, pero una vez que ésta llega al máximo programado la actividad disminuye levemente hasta estabilizarse luego de haber transcurrido aproximadamente 120 minutos en operación. El catalizador calcinado a 700 °C presentó problemas durante el proceso de estabilización, observándose la aparición de un aumento brusco y no controlable de la temperatura del lecho, seguida de la desactivación casi total del mismo. Sin embargo, en un caso

en el que se logró evitar la pérdida de control térmico, mostró un comportamiento más estable, con un decaimiento muy leve de actividad con el tiempo en operación, luego de haber alcanzado la temperatura máxima de operación de 540 °C. Con este catalizador resultó imposible encontrar una técnica que asegurara la no formación de puntos calientes, lo que impidió estudios más detallados sobre el efecto de la temperatura de calcinación sobre la selectividad y la actividad. Dicho comportamiento se atribuye al proceso de sinterización que, a 700°C, daría origen a la formación de centros superficiales no detectables con las técnicas de caracterización utilizadas, pero muy activos y por tanto capaces de desencadenar un mecanismo de reacción por radicales libres que conduce a la pérdida de control de la temperatura del reactor. Las pruebas de DRX y de XPS realizadas a las muestras de catalizador desactivado no revelan la aparición de fases y estados de oxidación diferentes a los hallados en muestras frescas. Además no se encontró la causa real de la desactivación casi total del catalizador ya que al realizar las pruebas de caracterización disponibles no se encontraron diferencias que justifiquen la desactivación. Sólo puede suponerse que fue debido a la sinterización por el brusco aumento de la temperatura que se observó. A diferencia de lo que sucede con los catalizadores calcinados a 600°, los calcinados a 700°C no se reactivaron al aplicarle el proceso de re-oxidación con aire. Estos inconvenientes desaparecen cuando el catalizador se opera en forma anaeróbica (Hernández y Vásquez, 2006). En la figura 5 también se observa que los catalizadores calcinados a 600 °C son más activos que los calcinados a 700 °C, y no presentan los inconvenientes de los últimos, por lo que se seleccionó la primera como temperatura de calcinación para el resto de los catalizadores. Los catalizadores soportados no presentaron problemas,



**Figura 5.** Efecto de la temperatura de calcinación sobre la estabilidad de catalizadores máxicos para la DHOX de n-butano ( $t_c = 6$ ).

mostrando durante su estabilización una tendencia similar a los catalizadores máxicos calcinados a 600 °C.

### Catalizadores máxicos

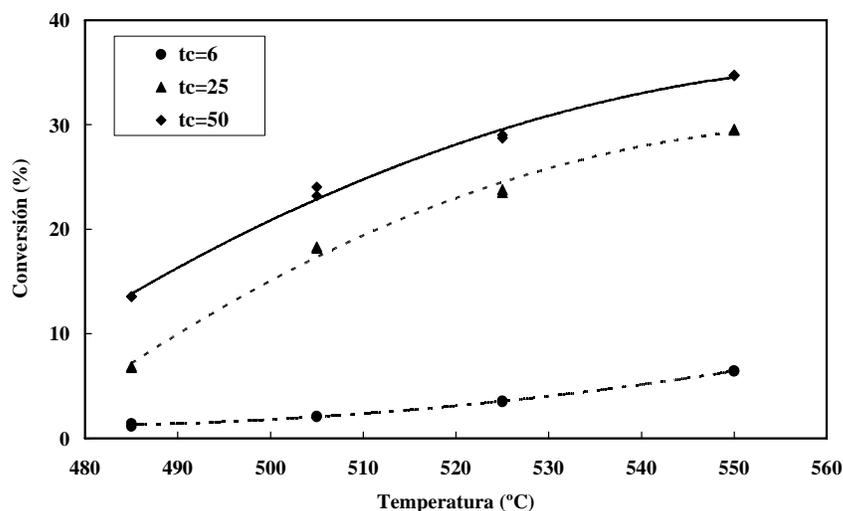
El estudio del comportamiento de los catalizadores máxicos preparados para este trabajo se realizó con la finalidad de crear una base de datos a fin de comparar los resultados de actividad y selectividad obtenidos usando los catalizadores soportados, y también para comparar el efecto de las variaciones en el método de preparación.

Los catalizadores máxicos presentaron una mayor actividad global que los soportados, lo cual se debe a que tienen mayor cantidad de fase activa por unidad de peso de catalizador. Sin embargo, la conversión por unidad de peso de fase activa es mayor en los soportados, lo que se atribuye al incremento de su dispersión por efecto del soporte (tabla 1). En la figura 6 se presentan algunos de los resultados obtenidos, observándose el efecto esperado de la temperatura de reacción y de los tiempos de contacto sobre la conversión, los cuales aumentan con el aumento de dichas variables. Como se recordará, la DHOX no presenta limitaciones termodinámicas, y en consecuencia el factor dominante en la actividad y selectividad es el cinético.

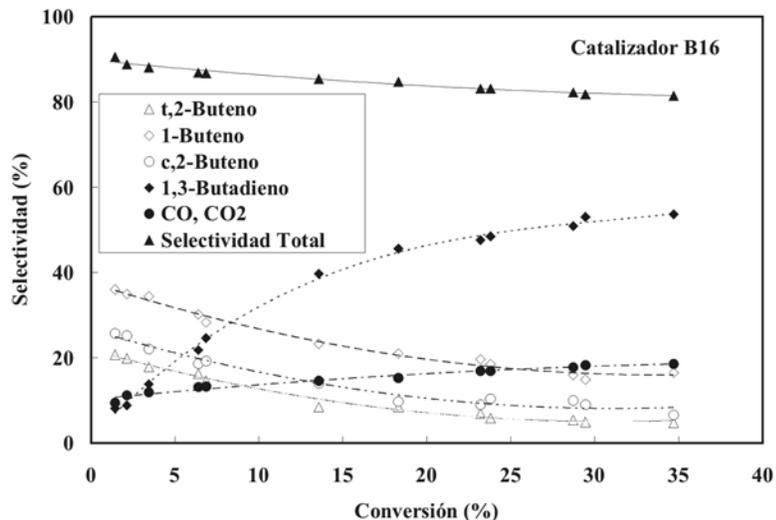
En la figura 7 se muestra como evolucionan las selectividades hacia los productos de reacción en función de la conversión. En la gráfica se incluyeron todos los datos experimentales y se observa que independientemente de la temperatura de reacción y del tiempo de contacto utilizado, siguen líneas de tendencias comunes, lo cual indicaría que el mecanismo de la reacción no se altera por efecto de dichas variables. La selectividad total y la consolidada a butenos disminuyen

con la conversión mientras que la correspondiente a los productos finales de oxidación más estables aumenta. En cambio el butadieno, por ser principalmente un producto secundario de reacción, experimenta un aumento de selectividad con la conversión con claras indicaciones de pasar por un máximo antes de comenzar a disminuir.

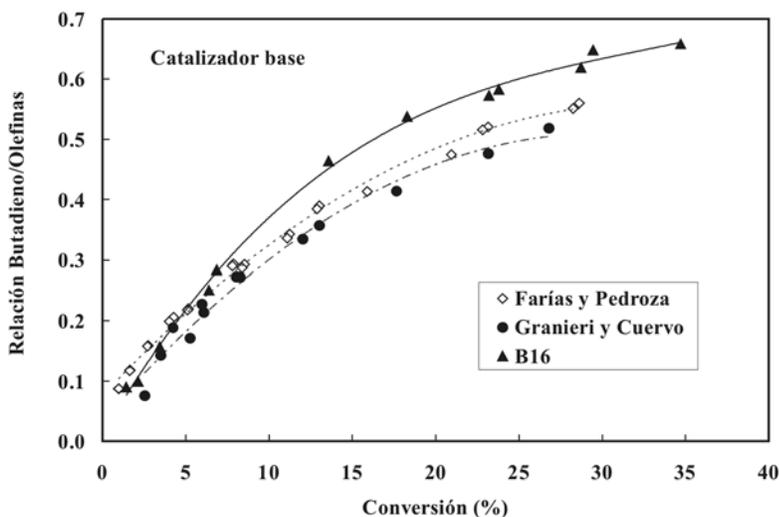
En la figura 8 se comparan los resultados obtenidos con los de publicaciones previas graficando los valores de la relación [butadieno/olefinas] en función de la conversión para todas las temperaturas y tiempos de contacto. Los catalizadores cuyo comportamiento se comparan tienen la misma formulación química, pero difieren en el método de agitación utilizado durante el proceso de secado. El utilizado por Granieri y Cuervo (2002) fue preparado por un laboratorio independiente usando el método de agitación al rota-vapor, mientras que el utilizado por Farías y Pedroza (2005) fue preparado localmente usando agitación magnética. Para el catalizador preparado para este trabajo (B16) se utilizó en cambio un método de secado manteniendo el número de revoluciones constante, conduciendo esto a un catalizador apreciablemente más selectivo a butadieno. Este método de agitación reduce considerablemente la segregación de especies por diferencias de solubilidad, y por lo tanto conduce a catalizadores con composiciones locales más uniformes que evidentemente favorecen la selectividad a butadieno. En cambio, como se muestra en la figura 9, donde se presentan valores de la relación  $[CO_x/Olefinas]$  en función de la conversión, la dependencia con el método de agitación empleado durante el proceso de secado no es tan clara. Pudiera sospecharse que este comportamiento se debe a que el óxido de magnesio tiene algún grado de participación en la catálisis de las reacciones de oxidación total. La preparación del catalizador usado en este trabajo (B16) se repitió tres veces con resultados idénticos, mientras que el



**Figura 6.** Efecto de la temperatura y los tiempos de contacto en la DHOX de n-Butano empleando el catalizador máxico calcinado a 600°C.



**Figura 7.** Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano sobre el catalizador B16.



**Figura 8.** Efecto del método de preparación sobre la relación [butadieno/Olefinas] en función de la conversión.

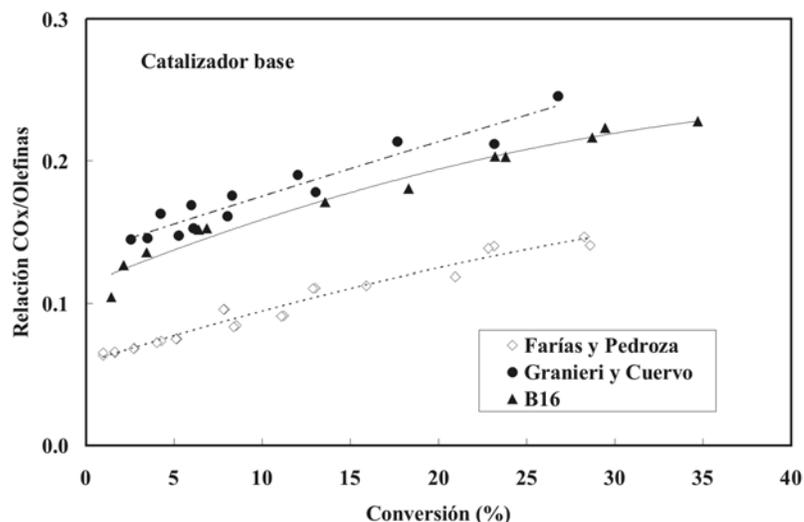
preparado por Fariás y Pedroza (2005) presentó algunos problemas de reproducibilidad que se manifestaron principalmente con variaciones de la superficie específica. Los datos que se presentan en la figura 9, corresponden a la preparación de estos autores que mostró el mejor comportamiento. Las diferencias sin embargo son pequeñas, si bien significativas, y aparecen magnificadas por la escala utilizada.

Las tendencias de las relaciones presentadas en las figuras 8 y 9, indican que las mismas no tienden a cero cuando la conversión tiende a cero, lo cual según Tellez *et al.*, 1998, Briceño, 2001 y Armas *et al.*, 2003, se debe a que el butadieno y los  $CO_x$  son a la vez productos primarios y secundario de reacción. Los resultados obtenidos confirman que el método de preparación incide sobre los resultados de actividad, selectividad y especies formadas sobre la superficie,

confirmando observaciones similares de otros investigadores (López *et al.*, 1998).

### Catalizadores soportados

En estudios anteriores se observó que los catalizadores de óxidos de magnesio y vanadio soportados sobre óxidos de sílice y  $\alpha$ -alúmina presentan mejoras en las propiedades mecánicas que son importantes para aumentar las posibilidades de uso de la tecnología de DHOX, pero la actividad y la selectividad se ven en alguna medida afectadas (Solsona *et al.*, 2001; Blanco y Reinoso, 2000). La sílice ha sido frecuentemente empleada como soporte en catalizadores de oxidación debido a su baja reactividad y buenas propiedades físicas y mecánicas, y por esta razón se consideró conveniente estudiar su uso. La característica ácida de la sílice tiene sin embargo un efecto sobre la



**Figura 9.** Efecto del método de preparación sobre la relación  $[CO_x/Olefinas]$  en función de la conversión para los catalizadores másicos.

estructura de la fase activa que determina una desmejora en la selectividad, aunque es tolerable. Con la intención de comparar el efecto del método de preparación, la fase activa también se soportó sobre  $\alpha-Al_2O_3$  por haberse comprobado que los catalizadores resultan más selectivos hacia la formación de butenos y butadieno (Concepción *et al.*, 2004; Pilonieta, 2001, De Risi y Rosillo, 2003).

En la figura 10 se presentan las curvas de evolución de las selectividades en función de la conversión para los dos catalizadores soportados preparados para este trabajo, y como puede observarse las tendencias son casi idénticas a las observadas sobre el catalizador B16. Esto indica que los mecanismos de las reacciones de DHOX son idénticos sobre todos los catalizadores utilizados, observándose sólo pequeños pero significativos cambios en las velocidades de cada reacción individual. Adicionalmente en la figura 10-B se graficaron los datos obtenidos sobre un catalizador idéntico al A16 pero preparado en un laboratorio independiente. Como puede observarse la superposición de datos es casi perfecta. Las diferencias a baja conversión se deben a que para preparar el catalizador A16 se utilizó una  $\alpha-Al_2O_3$  diferente, pero son cada vez menos significativas a medida que la conversión aumenta, lo cual nuevamente pone en evidencia la importancia del método de agitación empleado para el proceso de secado.

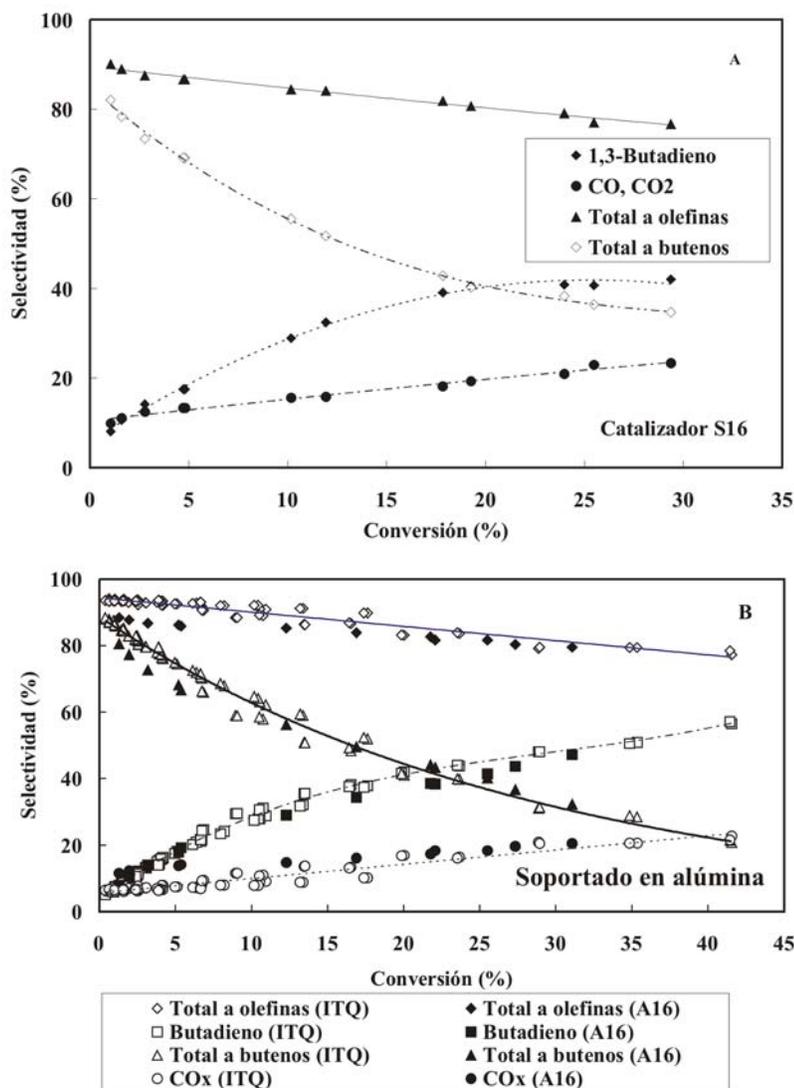
En la figura 11 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo para la relación [butadieno/Olefinas] con los valores correspondientes a trabajos realizados con anterioridad (Blanco y Reinoso, 2000; Malaver y Rosato, 2004; Rojas y Padilla, 2003). En cuanto a los catalizadores soportados sobre  $SiO_2$ , la figura 11A muestra una notable influencia del método de agitación utilizado, observándose

nuevamente que la mejor homogeneización de las especies favorece notablemente la selectividad hacia butadieno. En cuanto a los catalizadores soportados sobre alúmina, solo se realizaron dos estudios: uno con un catalizador preparado por un laboratorio independiente y el otro localmente (A16), y los resultados se muestran en la figura 11B. El catalizador preparado para este trabajo presenta un desempeño algo inferior pero se observa que las selectividades evolucionan de tal forma que a altas conversiones tienden a superar al catalizador usado previamente (figura 10B). Estas diferencias se deben principalmente a que para este trabajo se empleó una  $\alpha-Al_2O_3$  diferente, la cual tiene una superficie específica algo mayor. Las diferencias de selectividad mostradas en la figura 11B son sin embargo mínimas, y aparecen magnificadas por la escala empleada. Nuevamente se observa que la extrapolación, a conversión cero, de las curvas de tendencia de la figura 11 no pasan por cero lo cual significa que el butadieno tiene a la vez características de producto de reacción primario y secundario (Tellez *et al.*, 1998).

En cuanto a la dependencia de la relación  $[CO_x/Olefinas]$  con la conversión, los resultados muestran un efecto notable del método de preparación sobre el comportamiento de los catalizadores soportados en  $SiO_2$  en favor del preparado en este trabajo. En cambio el efecto es menos notable sobre los catalizadores soportados en  $\alpha-Al_2O_3$ , lo cual concuerda con lo que puede observarse en la figura 10-B.

#### **Análisis comparativo entre catalizadores másicos y los soportados**

En la figura 12A se presenta una comparación gráfica del comportamiento de los catalizadores preparados para este estudio. Se observa que la conversión máxima corresponde

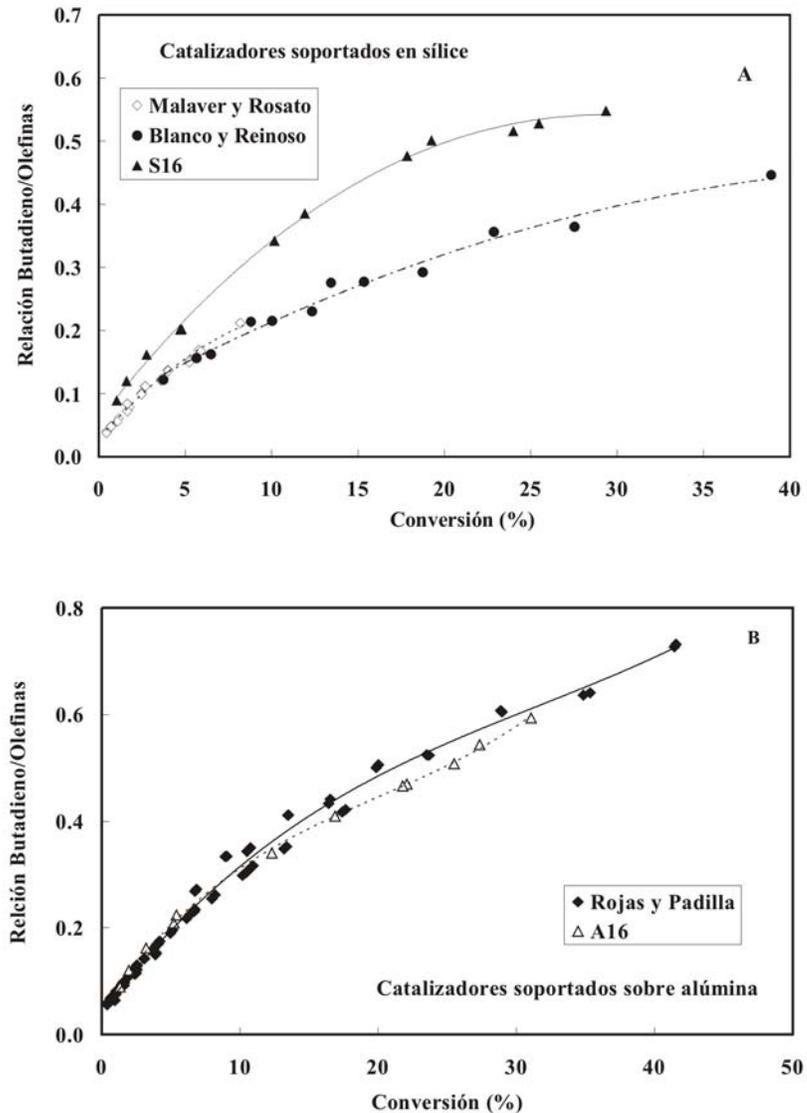


**Figura 10.** Efecto de la conversión sobre la selectividad en la DHOX de n-butano, empleando el catalizador soportado sobre  $\text{SiO}_2$  (figura 10-A) y el catalizador soportado sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (figura 10-B).

al catalizador másico (B16) lo cual puede explicarse por el hecho de que este tiene el mayor contenido de fase activa por unidad de peso. Para los catalizadores soportados (S16 y A16) la presencia de un 30% en peso de soporte significa que a igual carga de catalizador deberían presentar una reducción del 30% en actividad. Sin embargo puede observarse que la disminución de conversión, y por lo tanto de actividad, es del orden del 3 al 5% para los soportados, diferencia que es menor a la que cabe esperar por el efecto de dilución (del orden del 10%). En consecuencia debe aceptarse que al efecto de dilución, se le opone el efecto contrario de mayor accesibilidad de los reactantes a los centros activos que presentan los catalizadores soportados, debido a que la fase activa se dispersa en capas más finas. Combinado con estos efectos, está el efecto que la acidez superficial relativa de los soportes tiene sobre la actividad y

la selectividad del catalizador (Blanco y Reynoso, 2002; Armas, 2004; Corma *et al.*, 1994). Se sabe que la  $\text{SiO}_2$  tiene una acidez superficial alta, comparada con la alúmina, y que por ello induce la formación de fases de vanadio menos favorables para la selectividad (Armas, 2004; Blasco *et al.*, 1995). Este efecto se ve confirmado en la figura 12A, donde el catalizador S16 es el de menor selectividad y actividad. Sin embargo las desmejoras en actividad y selectividad de los catalizadores soportados son relativamente pequeñas y son superadas por la ventaja tecnológica de tener catalizadores más resistentes a la atrición.

En la figura 12B se muestra la dependencia de la relación 1,3-butadieno/olefinas con la conversión, y como puede observarse los valores son mayores para el catalizador base (B16). Para conversiones menores a un valor aproximado

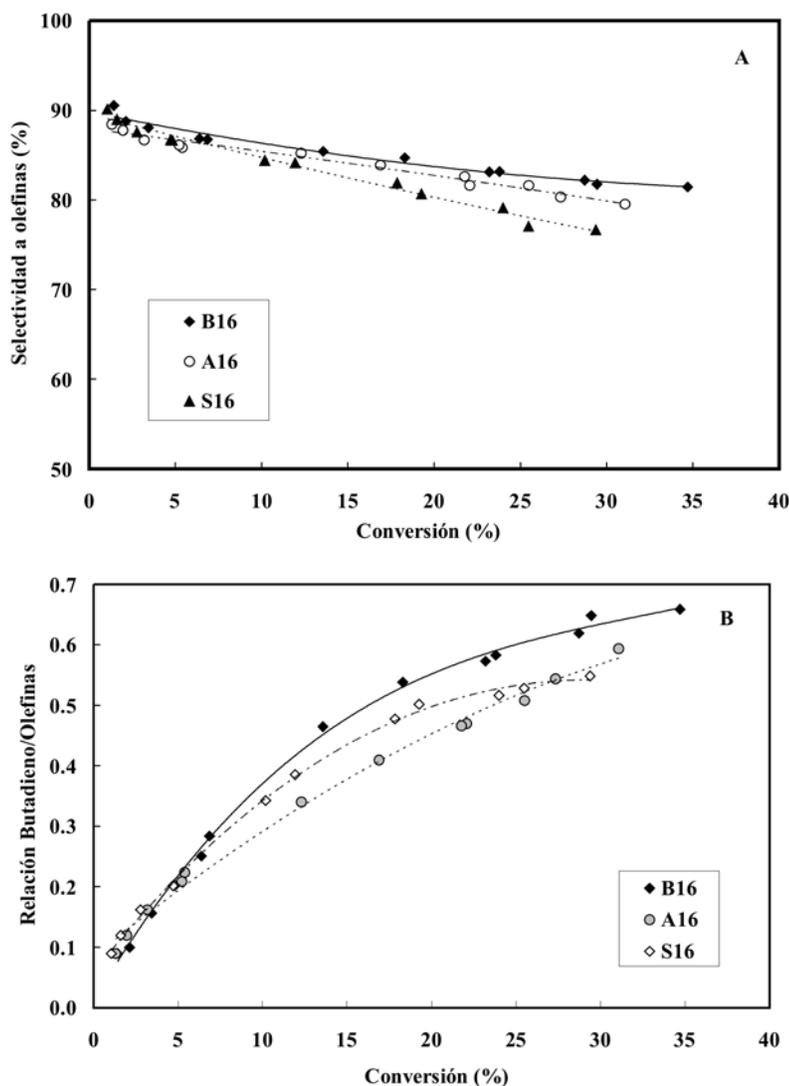


**Figura 11.** Efecto del método de preparación sobre la relación [butadieno/Olefinas] en función de la conversión para catalizadores Soportados en  $\text{SiO}_2$  (figura 11-A), y catalizadores soportados en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (figura 11-B).

del 27% se observa que la relación es mayor sobre el catalizador soportado sobre  $\text{SiO}_2$  (S16), que sobre el soportado sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este comportamiento puede atribuirse a que siendo el S16 más poroso que el A16, los butenos que difunden en el sistema poroso tienen un mayor número de oportunidades para oxidarse antes de ser arrastrados por el flujo que atraviesa el lecho catalítico. Otra interpretación que no anula la anterior es la dada por Blasco *et al.*, (1995) que sostienen que los catalizadores con un carácter ácido como el S16, son más selectivos hacia el 1,3-butadieno a bajas conversiones. Sin embargo, a medida que la conversión avanza las reacciones secundarias de degradación adquieren mayor velocidad de reacción (Owens *et al.*, 1993), afectando entonces en mayor medida al S16 que al A16. Como puede observarse en la figura 12B, para

conversiones superiores al 27% la selectividad hacia butadieno se vuelve netamente favorable para el catalizador A16, el cual presenta una tendencia que sugiere que a conversiones mayores al 35% pudiera llegar a superar también al catalizador B16.

Al analizar con más detalle la relación de 1,3-Butadieno/olefinas, se observa una tendencia hacia un máximo, el cual se produce cuando las reacciones que producen el butadieno son compensadas por las de degradación a  $\text{CO}_x$  (López *et al.*, 1998). Dicha tendencia a alcanzar un máximo se observa mejor con los datos obtenidos sobre el catalizador S16 donde pareciera que el mismo se localiza a una conversión aproximada del 30%.



**Figura 12.** Comparación del comportamiento de los catalizadores preparados para este trabajo: Selectividad total a olefinas (A) y relación de butadieno/olefinas (B).

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron catalizadores activos y selectivos para la DHOX de n-butano, y los resultados demuestran que la variante introducida en el método de preparación es efectiva para asegurar la reproducibilidad en la preparación. Las pruebas de caracterización a las cuales fueron sometidos demostraron que el catalizador B17, calcinado a 700°C, no presenta diferencias sustanciales con el B16, calcinado a 600°C salvo por el mayor nivel de sinterización y la menor superficie específica. Sin embargo al utilizarlo se observó la formación de puntos calientes que provocan la pérdida de control sobre la temperatura del reactor y la desactivación casi total del catalizador, la cual no pudo recuperarse por re-oxidación. Los resultados obtenidos trabajando con los catalizadores calcinados a 600°C muestran que el uso de un

tercer óxido como soporte ( $\text{SiO}_2$  o la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) desmejora la actividad y la selectividad de la fase activa, pero que las variaciones son leves: del orden del 5% al 8% sobre la selectividad a butadieno y del orden del 3 al 5% en la actividad. La variación en la actividad es menor a la que se esperaría por el efecto de dilución, lo que indica que los soportes compensan dicho fenómeno facilitando un mejor acceso de los reactantes a los centros activos (Armas, 2004). En este trabajo los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos por otros autores sobre catalizadores similares, y muestran una consistente mejora en las propiedades catalíticas que se relacionan directamente con las mejoras introducidas en el método de preparación. Se encontró también que la mejor homogenización del catalizador favorece la selectividad hacia butadieno y que el proceso

de estabilización desarrollado asegura la reproducibilidad de la información experimental.

## AGRADECIMIENTOS

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

## REFERENCIAS

- ALBONETTI S., CAVANI, F. AND TRIFIRÓ F., (1996): «Key Aspects in Catalyst Design for the Selective Oxidation of Paraffins», *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38, 413.
- ARMAS N., LÓPEZ NIETO J.M., PAPA J., SOLSONA B. Y BRICEÑO, A., (2003): «Kinetics and Mechanism of the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane Over a SiO<sub>2</sub>-Supported VMgO Catalyst». *Rev. Téc. Fac. Ing. de L. U. Z.* 26, 117-126.
- ARMAS M. N., (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/SiO<sub>2</sub>». Trabajo Especial de Grado. UCV.
- BLASCO T., DEJOZ A., LÓPEZ NIETO J. M. AND VÁZQUEZ 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, 271.
- BLASCO T., LOPEZ NIETO, J. M., (1997): «Oxidative Dehydrogenation of Alkanes on Supported Vanadium Oxide Catalysts», *Appl. Catal. A*, 157, 117.
- 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, 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, 173.
- CONCEPCIÓN P., GALLI A., LÓPEZ NIETO J. M., DEJOZ A. AND VÁZQUEZ M. I., (1996): «On the Influence of the Acid-Base Character of Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes», *Top. Catal.*, 3, 451.
- CONCEPCIÓN P., NAVARRO M. T., BLASCO T., LÓPEZ NIETO J.M., PANZACCHI B., (2004): «Vanadium Oxide supported on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Preparation, characterization and reactivity. *Catalysis Today*, 96, 179-186.
- CORMA A., LÓPEZ NIETO J. M., PAREDES N., DEJOZ A., VÁZQUEZ M. I., (1994): «Oxidative Dehydrogenation of Propane and n-Butane on V-Mg Based Catalysts», *Stud.Surf. Sci. Catal.*, 82, 113.
- CORMA A., LÓPEZ NIETO J. M., PAREDES N., PÉREZ M., SHEN Y, CAO H. AND SUIB S.L., (1992): «Oxidative Dehydrogenation of Propane over Supported-Vanadium Oxide Catalysts» *Stud.Surf. Sci. Catal.*, 72, 213.
- DÁVILA K. Y 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.
- 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.
- FARIAS A. Y PEDROZA R., (2005): «Deshidrogenación Oxidativa de N-butano en contacto directo con oxígeno sobre catalizadores de óxido de magnesio y vanadio promovidos con molibdeno y galio». Trabajo Especial de Grado. U.C.V.
- GALLI A., LÓPEZ NIETO J. M., DEJOZ A. AND VÁZQUEZ 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, 51.
- GRANIERI S. Y CUERVO N., (2002): «Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre Catalizadores VMgO promovidos y soportados», Trabajo Especial de Grado. U.C.V.
- 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. AND 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, 1.
- LÓPEZ NIETO J.M., DEJOZ A., VÁSQUEZ M.I., O'LEARY W. AND CUNNINGHAM J., (1998): «Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on MgO-Supported Vanadium Oxide Catalysts», *Applied Catalysis A*, 40, 215-228.
- MALAVAR R. Y ROSATO G.F., (2004): «Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador de óxidos de magnesio y vanadio VMgO promovidos con molibdeno y galio. Efecto de la concentración del promotor», Trabajo Especial de Grado. U.C.V.
- 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.
- OWENS L. AND KUNG H.H., (1993): *J. Catal.* 144, 202. Pilonieta L., (2001): «Deshidrogenación oxidativa del n-butano sobre catalizadores VMgO soportados y VMgO promovidos con Ga y Sb». Trabajo Especial de Grado. U.C.V.
- ROJAS M. Y PADILLA A., (2003): «Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre un catalizador de Óxido de Magnesio y Vanadio soportado sobre 30% en peso de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estudio detallado del efecto de las variables operativas». Trabajo Especial de Grado. UCV.
- SOLER J., LÓPEZ NIETO J. M., HERGUIDO J., MENÉNDEZ M. AND SANTAMARÍA J., (1998): «Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on V/MgO Catalysts. Influence of the Type of Contactor», *Catal. Lett.* 50, 25.
- SOLER J., LÓPEZ NIETO J. M., HERGUIDO J., MENÉNDEZ M. AND SANTAMARÍA J., (1999): «Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor», *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 90.
- SOLSONA B., DEJOZ A., VÁSQUEZ M.I., MÁRQUEZ F. AND LÓPEZ NIETO J.M., (2001): « $\text{SiO}_2$ -supported vanadium magnesium mixed oxides as selective catalysts for the oxydehydrogenation of short chain alkanes». *Applied Catalysis A*, 208, 99-110.
- TELLEZ C., MENÉNDEZ M. Y SANTAMARÍA J., (1998): «Comparación de diversos catalizadores de óxidos mixtos en reactores de membrana de pared porosa en la DHOX de n-butano», Simposio de Cartagena, Colombia.
- VAN DEN BLEEK K., VAN DER WIELE P. J. AND VAN DEN BERG, (1969): «The Effect of Dilution on the Degree of Conversión in Fixed Bed Catalytic Reactors», *Chem. Eng. Sci.*, 24, 681.
- 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.
- VRIELAND G. E. AND MURCHISON C. B., (1996): «Anaerobic Oxidation of Butane to Butadiene over a Magnesium Molybdate Catalyst. I. Magnesia Supported Catalysts», *Appl. Catal. A. General* 134, 101.