

## DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE n-PENTANO SOBRE CATALIZADORES A BASE DE ÓXIDOS DE VANADIO Y MAGNESIO MODIFICADOS CON $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

\*<sup>†</sup>PAPA, JOSÉ; <sup>†</sup>ARMAS, NORKA; <sup>†</sup>BRITO, JOAQUÍN L., <sup>†</sup>MARZUKA, SAMIR;  
<sup>†</sup>DE RISI, LUISA; <sup>†</sup>ROSILLO, CRISTÓBAL Y <sup>†</sup>GUARÁN, NURY

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

<sup>†</sup>Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC. \*E-mail: jpapa@reacciun.ve

Recibido: noviembre de 2006

Recibido en forma final revisado: julio de 2007

### RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio sobre la Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-pentano sobre dos catalizadores preparados a base de óxidos de vanadio y magnesio soportados sobre un 30% en peso de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uno con una relación atómica Mg/V=4 (Alfa 30) y el otro con dicha relación igual a 12 (Alfa-31). Se encontró que en la superficie del catalizador la fase principal que se forma es  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  y que la relación Mg/V afecta a la cinética de las reacciones que tienen lugar, pero que lo hace con todas en la misma proporción ya que las selectividades evolucionan con la conversión siguiendo líneas de tendencias coincidentes. Los pentenos evolucionan como productos primarios de reacción, encontrándose entre ellos que el 1-penteno es significativamente más estable. Los pentadienos en cambio presentaron características mixtas de ser productos de reacción primarios y secundarios a la vez. La mayor reactividad de los productos intermedios de reacción asociada al aumento en el número de carbonos de la cadena, conduce a selectividades que decrecen con la conversión con una pendiente mayor a la observada para la DHOX de n-butano.

*Palabras clave:* Deshidrogenación Oxidativa, n-pentano, Catalizadores, Actividad, Selectividad.

## OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF n-PENTANE OVER $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ MODIFIED CATALYSTS BASED ON MIXTURES OF VANADIUM AND MAGNESIUM OXIDES

### ABSTRACT

In this work, a study is presented on the behaviour of two catalysts based on vanadium and magnesium oxides, Alfa-30 (Mg/V=4) and Alfa-31 (Mg/V=12), and supported on a 30% by weight of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . It was found that on the catalyst surface the main phase formed is  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  and that the atomic ratio Mg/V modifies the kinetics of all the reactions in the same proportion because the selectivity of all formed compounds follow the same tendency lines, no matter what that ratio is. Pentenes behave like primary reaction products and it was found that the 1-pentene is significantly more stable than its isomers. Pentadienes proved to be products with mixed characteristics of primary and secondary reaction products, whose selectivity goes through a maximum and showing a low relative stability. It was also found that the selectivity toward olefins decreases with conversion as was expected.

*Keywords:* Oxidative Dehydrogenation, n-pentane, Catalysts, Activity, Selectivity.

### INTRODUCCIÓN

Algunos procesos de la industria de la refinación, como son los de hidrocrackeo para la producción de combustibles (por ejemplo, la nafta), producen cantidades importantes de hidrocarburos de cinco átomos de carbono que al no tener un mercado específico para su venta se usan como aditivos de la gasolina. Sin embargo, legislaciones recientes que tratan de limitar la contaminación ambiental en una cantidad

significativa de países, imponen restricciones sobre la presión Reid de las gasolinas, lo cual se traduce en una disminución sustancial en el contenido de hidrocarburos C5. Esto origina la necesidad de encontrar procesos que permitan transformarlos en productos de mayor valor agregado o que permitan su reincorporación a las naftas. La importancia económica de esta fracción sirve como incentivo para el desarrollo de investigaciones tanto aplicadas como de innovación que permitan el desarrollo de tales procesos.

El panorama de posibilidades es bastante amplio y en la mayoría de los casos implica el uso de catalizadores. La más inmediata está relacionada con la hidroconversión, isomerización y alquilación, con el objetivo primario de lograr la reincorporación de los  $C_5$  a la gasolina como productos de mayor peso molecular y menor presión de vapor (Kandari *et al.* 2005). También se están explorando las vías que implican procesos de oxidación parcial o controlada. Éstas enfrentan a los investigadores con la dificultad de cómo maximizar la producción de los compuestos de mayor valor agregado, que son intermedios y termodinámicamente inestables bajo las condiciones de reacción (Dejooz, 1995). Una de las alternativas propuestas es la deshidrogenación y craqueo simultáneo bajo condiciones oxidativas, utilizando por ejemplo catalizadores a base de ZSM-5 modificados con el agregado de alguno o varios metales como Co, Mo, K, Ca, Mg, etc., (Ling-Xiang *et al.* 1994) o catalizadores a base de Pt y/o Rh soportados sobre alúmina en reactores estructurados (Dietz *et al.* 1996), etc. Otra de las vías propuestas y que ha alcanzado importancia industrial es la de oxidación parcial con inserción de oxígeno para la producción de anhídrido maléico y ftálico (Umit *et al.* 1997; Zazhigalov *et al.* 2001; Michalakos *et al.* 1993; Mamedov *et al.* 1995).

En años recientes también se ha estudiado la Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de etano, propano y principalmente n-butano, con el objetivo de producir hidrocarburos no saturados y sin inserción de oxígeno en la cadena carbonada. Sin embargo, en lo que al n-pentano se refiere, la información disponible es muy escasa (Armas, 2004; Korili *et al.* 1996). Estos procesos conducen a la producción de CO y  $CO_2$  que son termodinámicamente más estables. Para controlar la selectividad hacia los hidrocarburos intermedios no saturados, hay que recurrir a catalizadores modificados que permitan controlar las cinéticas de las reacciones de la forma más conveniente. Las ventajas de la DHOX son que no existen limitaciones de equilibrio, lo cual permite bajar la temperatura de reacción, y que las reacciones de oxidación total son altamente exotérmicas y aprovechables para ayudar a mantener la temperatura en el nivel apropiado.

La DHOX de hidrocarburos ligeros ha sido objeto de numerosos estudios durante las últimas dos décadas conduciendo a la preparación de varios catalizadores promisorios para futuros desarrollos. Para el caso de la DHOX de n-butano, en años recientes se han estudiado al menos dos (Armas, 2004; De Risi y Rosillo, 2003; Korili *et al.* 1996; Michalakos *et al.* 1993). Uno de ellos consiste de una fase activa compuesta por una mezcla de óxidos de magnesio y de vanadio modificada con  $\alpha-Al_2O_3$  (30% en peso) (Armas, 2004; De Risi y Rosillo, 2003).

El comportamiento catalítico del óxido de vanadio en la oxidación de hidrocarburos, varía dependiendo de si está puro o modificado por el agregado de fósforo o de ciertos óxidos (particularmente si son alcalinos), del método empleado para la preparación, de la acidez superficial, etc., además de las relaciones Hidrocarburo: $O_2$  alimentadas al reactor (Armas, 2004). Así, si se utiliza óxido de vanadio puro o mejor, mezclado con fósforo (VPO), el n-butano y el n-pentano en presencia de  $O_2$  son oxidados principalmente a anhídrido maléico, anhídrido ftálico CO y  $CO_2$  (Umit *et al.* 1997; Michalakos *et al.* 1993; Mamedov *et al.* 1995; Zazhigalov *et al.* 2001). Si en cambio se lo modifica o soporta sobre óxidos como  $SiO_2$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ , MgO,  $TiO_2$ , etc., se puede evitar la inserción de oxígeno a la cadena carbonada aumentando la actividad, y en mayor medida la selectividad, hacia productos de DHOX (Michalakos *et al.* 1993; Mamedov *et al.*; Armas, 2004; Papa *et al.* 2007).

De la gran cantidad de catalizadores que se han estudiado para la DHOX de n-butano, los basados en mezclas de óxidos de vanadio y óxido de magnesio se perfilan como los más activos y selectivos. Estos catalizadores operan de acuerdo con el mecanismo redox de Mars-van Krevelen, y se ha encontrado que separando el ciclo de reducción de oxidación del catalizador, la selectividad aumenta considerablemente (Soler *et al.* 1998; Soler *et al.* 1999, Hernández y Vásquez, 2006). La separación de dichos ciclos requiere del uso de reactores especiales como los de lecho fluidizado, de lecho móvil, de arrastre o de caída libre, para los cuales los catalizadores deben tener, además, una resistencia a la atrición apropiada. Para ello, se los modifica agregándole la cantidad apropiada de un óxido que se caracteriza por su resistencia al desgaste, como es el caso de la  $\alpha-Al_2O_3$  (Armas, 2004; Papa *et al.* 2007). Además la selectividad de los catalizadores a base de óxidos de vanadio dependen del valor de la relación Mg/V (Mamedov *et al.* 1995) y para el caso de la DHOX de n-butano se encontró que debía situarse en el rango 4-12 (Blanco y Reynoso, 2002; De Risi y Rosillo, 2003).

Los trabajos publicados sobre el proceso de DHOX de n-pentano utilizando catalizadores basados en mezclas de  $V_2O_5$  y MgO son escasos (Korili *et al.* 1996; Armas, 2004). El propósito de este trabajo fue el de estudiar las posibilidades de extender el proceso de DHOX al n-pentano, utilizando para ello el catalizador MgVO/ $\alpha-Al_2O_3$  que se caracterizó por su buen comportamiento en la DHOX de n-butano (Papa *et al.* 2007). Dada la mayor longitud de cadena carbonada del n-pentano respecto al n-butano, también se estudió el efecto del aumento de la distancia promedio entre centros activos, modificando la relación atómica Mg/V.

## TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Este trabajo se basó en el uso de dos catalizadores modificados mediante el agregado de 30% en peso de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el propósito fue el estudio de la deshidrogenación oxidativa de n-pentano. Dichos catalizadores se diferencian entre sí por la relación atómica Mg/V utilizada. El nombre Alfa-30 se refiere al catalizador cuya relación Mg/V es igual a 4, y el de Alfa-31 al catalizador cuya relación Mg/V es de 12.

### Preparación de los catalizadores

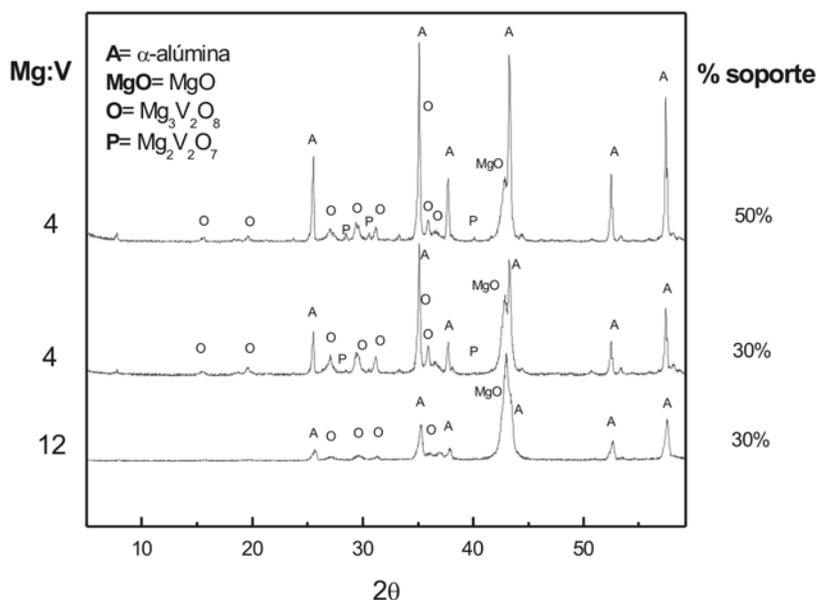
Según la cantidad en peso de catalizador que se desea preparar, primero se pesan las cantidades necesarias de Metavanadato Amónico [ $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ] (MVA), Acetato de Magnesio [ $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] (AM), Ácido Oxálico [ $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] (AO), y  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  de modo de obtener la relación atómica Mg/V deseada, manteniendo una relación AO/MVA=3.2. Primero se prepara una disolución acuosa de oxalato de vanadilo. Para ello se disuelve el ácido oxálico en una cantidad de agua desionizada a 70°C de modo que la relación en peso  $\text{H}_2\text{O}/\text{AO}$  sea aproximadamente igual a 10 y luego, a esta disolución, se le añade poco a poco y manteniendo agitación continua el metavanadato de amonio. La agitación se mantiene hasta la disolución total del metavanadato, y finalmente se deja reposar a temperatura ambiente. Se obtiene una disolución de color azul-verdoso que indica la formación del oxalato de vanadilo. Por separado

se prepara también una disolución acuosa de acetato de magnesio en una cantidad de agua que haga que la relación en peso  $\text{H}_2\text{O}/\text{AM}$  sea aproximadamente igual a 1.2. Una vez preparadas las dos soluciones, la segunda se agrega a la primera a temperatura ambiente, se mezclan y la solución resultante se agrega a la cantidad apropiada de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La mezcla resultante se calienta en baño de silicona a 80° C, agitando vigorosamente hasta llegar a sequedad. El sólido que se obtiene se seca en estufa a 110° C durante 24 horas. Posteriormente se tritura hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a 0.25mm y se calcina en aire a 600° C durante 16 horas.

La  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pechiney utilizada como modificador tiene un área superficial de 4 m<sup>2</sup>/g (tamaño de partícula utilizado de 0.25-0.45 mm). El difractograma de rayos X que se le realizó muestra la presencia de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como única fase cristalina.

### Caracterización

Los catalizadores fueron caracterizados mediante análisis químico por absorción atómica en un equipo Varian AA-10 plus y la superficie específica fue determinada por BET mediante la adsorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido, en un equipo ASAP 200 Micromeritics. La difracción de rayos X se realizó con un equipo Phillips X'Pert-PW-3719. Los resultados se muestran en la figura 1 superpuestos a un difractograma realizado a un catalizador soportado sobre 50% en peso de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y relación Mg/V=4.



**Figura 1.** Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre  $\alpha$ -alúmina: a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 50% en peso de soporte.

Se observan los picos correspondientes a la fase  $Mg_3V_2O_8$  (ortovanadato de magnesio),  $MgO$  y  $\alpha-Al_2O_3$ . Debido a la baja intensidad de los picos no puede asegurarse la presencia de la fase  $Mg_2V_2O_7$  (pirovanadato de magnesio) ya que se confunden con el ruido de la línea base. Tampoco puede descartarse la presencia de fases como  $AlV_2O_4$  y  $AlVO_4$  que aportan señales aproximadamente dentro del mismo intervalo. La espectroscopia de infrarrojo en el intervalo  $400-1200\text{ cm}^{-1}$  realizada con un equipo NICOLET 710 FTIR, muestra las bandas características de los enlaces V-O y Mg-V a  $856, 830$  y  $691\text{ cm}^{-1}$  y dos de menor intensidad a  $970$  y  $912\text{ cm}^{-1}$ . La espectroscopia de reflectancia difusa en el rango RD-UV-vis realizada con un equipo Cary 5 equipado con una cámara de tratamiento presenta un pico centrado en  $274\text{ nm}$  que confirma también la presencia mayoritaria de la fase ortovanadato. Las experiencias de reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR- $H_2$ ) se realizaron con un equipo 2910 Micromeritics y muestran picos de reducción entre  $608$  y  $625^\circ\text{C}$ . Los resultados de caracterización que reflejan la presencia de la especie activa se resumen en la tabla 1.

### Equipo experimental

El equipo experimental utilizado para las pruebas catalíticas se muestra en la figura 2 y básicamente consta de un baño térmico, cilindros de gases, controladores de flujo, reactor y cromatógrafo. Además, integraron el sistema de reacción los dispositivos necesarios para el control de la temperatura de reacción. El sistema está dispuesto de manera de poder trabajar en la deshidrogenación oxidativa de n-butano o de n-pentano. La alimentación está constituida por cuatro líneas de gases: 1) aire, 2) nitrógeno, 3) n-butano y 4) nitrógeno de arrastre para alimentar n-pentano cuyos flujos máxicos fueron dosificados con controladores de flujo AALBORG AFC2600D. Luego de los controladores y de la unidad de saturación con n-pentano, los gases se mezclan y se hacen pasar a través de un lecho de zeolita para absorber la

humedad y remover posibles trazas de contaminantes. El baño termostático fue diseñado para mantener la temperatura del n-pentano contenido en tres (3) saturadores, de los cuales sale una corriente de nitrógeno saturada con dicho reactante. La presión dentro del sistema de saturación fue medida mediante un manómetro en U con mercurio como líquido manométrico. Los flujos que salen del lecho de zeolita son introducidos a un reactor tubular de lecho fijo que opera en régimen de flujo tipo pistón. El reactor es de cuarzo y consta de dos secciones de diferentes diámetros, una de  $12\text{ mm}$  de diámetro externo,  $10\text{ mm}$  de diámetro interno y  $27\text{ cm}$  de longitud y otra de  $9\text{ mm}$  de diámetro externo,  $7\text{ mm}$  de diámetro interno y  $21\text{ cm}$  de longitud. El reactor se encuentra en el interior de un horno cuya temperatura es medida con un termopar tipo K y controlada mediante un controlador PID. En el interior del reactor se encuentra otro termopar tipo K mediante el cual se mide la temperatura del lecho catalítico. Los gases que salen del reactor se analizaron con un cromatógrafo modelo HP4890D, equipado con dos detectores: uno catarométrico (TCD) y otro de llama (FID). Además, el cromatógrafo posee dos columnas para el análisis simultáneo de los gases orgánicos e inorgánicos.

La columna encargada de separar y analizar los compuestos orgánicos es una HP-PLOT/ $Al_2O_3$  de  $50\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 15.0\text{ }\mu\text{m}$  Film Thickness HP part N° 19095P-S25, y la otra columna que realiza el análisis de los compuestos inorgánicos es de zeolita 13X 100/120 mesh Supelco 1-0212 y pueden operar hasta una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ . El método de control que se utilizó fue optimizado para una adecuada separación de los picos.

Para el empaque del reactor, se respetaron los parámetros sugeridos en la literatura respecto a la relación de diámetro de reactor a diámetro de partícula, al grado de dilución del lecho catalítico y a las alturas mínimas de los lechos en números de partículas (Bleek *et al.* 1969).

**Tabla 1.** Características de los Catalizadores Empleados, V-Mg-O modificados con  $\alpha-Al_2O_3$

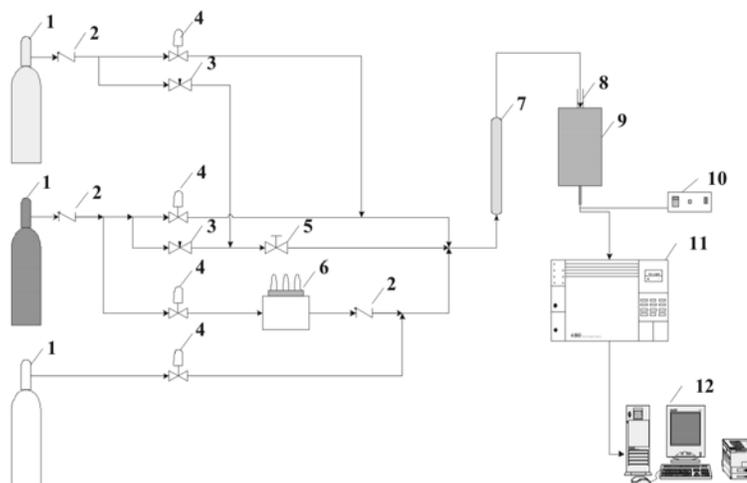
Muestra	Mg/V	Soporte (% en peso)	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Fases cristalinas (DRX) <sup>b</sup>	TPR (máximos) <sup>c</sup>	UV- Visible <sup>d</sup>
Alfa-30	4	$\alpha-Al_2O_3$ (30%)	43	$\alpha, M, O \gg P$	623	( $V^{5+}O_4$ )
Alfa-31	12	$\alpha-Al_2O_3$ (30%)	39	$Mg > \alpha \gg O$	636v ( 610)	( $V^{5+}O_4$ )
Alfa-50	4	$\alpha-Al_2O_3$ (50%)	34	$\alpha > Mg > O \gg P$	658	( $V^{5+}O_4$ )

a)  $\alpha-Al_2O_3$  ( $S_{BET}=4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ );

b) O= ortovanadato magnésico; P= pirovanadato magnésico; Mg= MgO;  $\alpha = \alpha-Al_2O_3$ ;

c) Temperatura de los máximos observados durante los TPR-de  $H_2$ ;

d) ( $V^{5+}O_4$ ) = Tetraedros  $VO_4$  aislados con el vanadio en estado de oxidación  $5^+$ .



- 1: Cilindros a presión de aire, nitrógeno y n-butano. 2: Válvulas anti-retorno. 3: Válvulas reguladoras de flujo de aire y nitrógeno. 4: Válvulas de control de flujo de aire, nitrógeno y n-butano.  
 5: Válvula paso rápido. 6: Baño termostático de n-pentano. 7: Purificador de lecho de zeolita y sílica.  
 8: Reactor tubular de lecho fijo. 9: Horno. 10: Controlador PID e indicador de temperatura.  
 11: Computador con impresora. 12: Cromatógrafo de gas HP-4890D.

**Figura 2.** Diagrama del equipo

Los catalizadores estudiados poseen un tamaño muy fino de partícula, que no se corresponden con las del carburo de silicio (material conductor inerte) disponible en el laboratorio ( $425 \mu\text{m}$ ), el cual satisface la relación de diámetro del reactor/diámetro de partícula sugerida por la bibliografía: mayor a 8. Para lograr un mezclado uniforme, es necesario adecuar el tamaño de partícula del catalizador al del carburo de silicio aglomerándolo primero, por compresión en forma de pastilla en un molde, para luego molerlo y tamizarlo. El catalizador con tamaño promedio de partícula del orden de  $425 \mu\text{m}$  es llevado a una estufa durante 24 horas, para así eliminar la humedad. Una vez seco, se procede a pesar  $0.4 \text{ g}$  y luego se mezcla con carburo de silicio en una proporción volumétrica de una de catalizador por tres de carburo. Al hacerlo debe procederse muy cuidadosamente hasta obtener una mezcla homogénea para evitar así la generación de zonas de alta temperatura.

#### Montaje del lecho catalítico en el reactor

Una vez preparado el catalizador se procede a introducirlo en un reactor de lecho fijo en el cual se realiza la reacción. Primero se desliza en su interior una rejilla circular de acero inoxidable del mismo diámetro del reactor, con una perforación en su centro, de forma tal, que ayude a ajustar y a centrar el termopar. Luego se introducen al reactor  $2.455 \text{ g}$  de carburo de silicio cuyo diámetro promedio de partícula es de  $425 \mu\text{m}$ . A continuación, se procede a colocar los  $0.4 \text{ g}$  del catalizador diluido con la cantidad arriba indicada de carburo de silicio. Finalmente, se adicionan  $10.55 \text{ g}$  de carburo.

Cada lecho se encuentra separado por una rejilla de acero inoxidable del mismo diámetro del reactor que permite aislar las zonas inertes de la zona de reacción. La finalidad de colocar capas de carburo de silicio antes y después del lecho catalítico es la de obtener un mejor perfil de temperatura dentro del reactor y de distribuir en forma homogénea el flujo de gas alimentado, aproximando de esta manera, el efecto deseado de flujo pistón. Todo lecho ubicado por debajo y por arriba de la zona catalítica debe tener, al menos, una altura equivalente a 50 partículas. En nuestro caso, para un diámetro de  $425 \mu\text{m}$ , se debe disponer de una altura mínima de  $2.2 \text{ cm}$ , la cual es superada por cada uno de los lechos dispuestos.

Una vez preparado el lecho catalítico, se debe garantizar que el catalizador se encuentre en el máximo estado de oxidación ( $\text{V}^{5+}$ ). Para ello se introduce el reactor en el interior del horno, realizando las conexiones de los termopares y de las líneas de flujos de entrada y salida. Con un flujo constante de aire de  $70 \text{ cc/min}$ , se programa el controlador de manera de aumentar la temperatura a razón de  $2^\circ \text{ C/min}$ , desde la temperatura ambiente hasta  $70^\circ \text{ C}$  la cual se mantiene por una hora. El calentamiento es suave para evitar la acumulación de presión dentro de las partículas del catalizador que pudiera demolerlas. Se vuelve a incrementar la temperatura a la misma velocidad ( $2^\circ \text{ C/min}$ ) hasta alcanzar  $120^\circ \text{ C}$ , temperatura que se mantiene por un período de una hora. El calentamiento continúa suavemente, para evitar dilataciones rápidas que pudieran debilitar la estructura de las partículas. Finalmente se incrementa nuevamente la

temperatura hasta 550°C a razón de 1°C/min. y se mantiene a esta temperatura por tres horas. A continuación se disminuye la temperatura hasta 120°C y el flujo de aire a 20 cc/min para mantener el catalizador oxidado mientras no esté en operación.

Con el objeto de verificar la reproducibilidad del lecho catalítico, con algunos de los catalizadores se procedió a armar el reactor varias veces con catalizador fresco. Las experiencias realizadas luego de cada empaque, mostraron diferencias promedio en los resultados del orden del 4%, lo cual confirma la importancia de respetar las normas sugeridas por Bleek *et al.* (1969).

Las experiencias se realizaron en el rango de temperatura de 475 a 550°C, primero en escala descendente, y luego en forma ascendente para verificar la reproducibilidad de los datos. Al concluir el programa de experiencias se repitieron las que se realizaron de primeras y para todo el rango de temperaturas, con la finalidad de verificar que el catalizador no había sufrido cambios de actividad.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron experiencias usando tres tiempos de contacto: 5, 10 y 15  $[g_{cat} \text{ h/mol}_{pentano}]$  y a cuatro temperaturas de reacción: 470, 490, 510 y 530°C. La composición de la alimentación se mantuvo constante en una relación molar  $C_5:O_2:N_2$  de 4:8:88. Los resultados obtenidos con ambos catalizadores se muestran en términos de conversión en función de la temperatura de reacción en la figura 3. Por razones de claridad no se incluyeron los datos correspondientes al tiempo de contacto 10, los cuales presentan valores intermedios.

Korili *et al.* (1969) publicaron datos de la DHOX de n-pentano sobre dos fases de vanadato de magnesio: ortovanadato de magnesio ( $Mg_3V_2O_6$ ) y piro-vanadato de magnesio ( $Mg_2V_2O_7$ ), utilizando un tiempo de contacto aproximado de 230  $[g_{cat} \text{ h/mol}_{pentano}]$  y una relación molar  $C_5:O_2:He$  de 3.5:3.5:93. Las líneas de tendencia de sus resultados se presentan superpuestas a nuestros datos en la figura 3. La comparación resulta difícil por la disparidad en los tiempos de contacto utilizados, por diferencias en el rango de temperaturas explorado, por el valor de la relación  $C_5/O_2$  (igual a 0.5 en este trabajo e igual 1.0 para Korili *et al.* (1996) y por la diferencia en la relación atómica Mg/V (4 para el catalizador Alfa-30, 12 para Alfa-31, 1.5 para  $Mg_3V_2O_6$  y 1.0 para  $Mg_2V_2O_7$ ).

Como puede observarse, para el mismo tiempo de contacto la conversión obtenida sobre el catalizador Alfa-30 es mayor que la obtenida con el Alfa-31. Este comportamiento puede justificarse, al menos parcialmente, considerando que para la misma masa de catalizador, el Alfa-31 tiene un contenido de vanadio igual a la tercera parte del que contiene el Alfa-30. Sin embargo, mientras que la relación del contenido de vanadio Alfa-30/Alfa-31 es igual a 3, la conversión normalizada por átomo de vanadio favorece al catalizador Alfa-31 por un factor aproximado de 2. Dar una explicación a este fenómeno no parece simple y pudiera ser el resultado de la combinación de varios factores, como el grado de accesibilidad a los centros activos, que el MgO en exceso desempeñe alguna función como la de aportar los reactivos a los centros activos, etc. Al compararlos con los datos de Korili *et al.* (1996), se observa que las curvas de conversión con la temperatura tienen formas diferentes, lo cual se debe en primera instancia a la marcada diferencia en los tiempos de contacto y en segunda instancia a que hay agotamiento

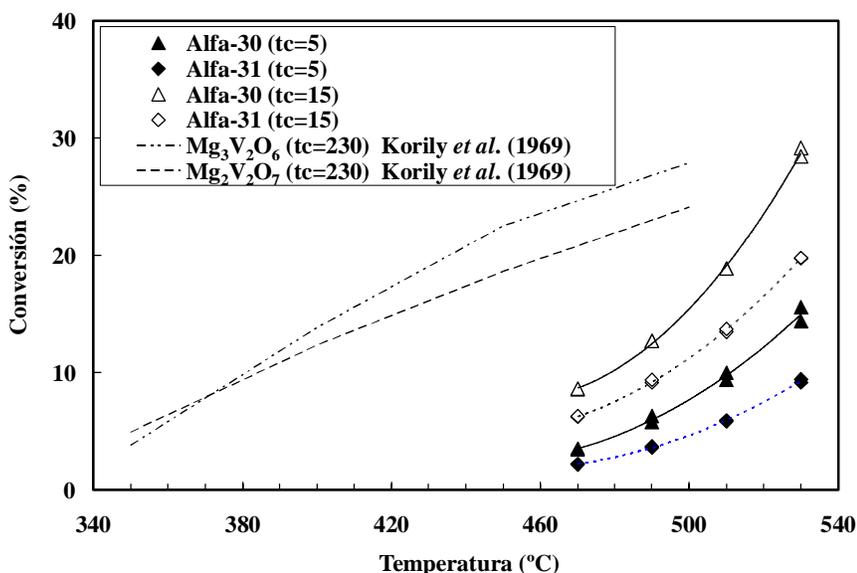


Figura 3. Conversión en función de la temperatura de reacción.

de oxígeno a las temperaturas de reacción más elevadas: 500°C sobre  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_6$  y 450 y 500°C sobre  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . A esto hay que añadir que la relación  $\text{O}_2/\text{C}_5$  utilizada por dichos autores es la mitad de la utilizada en nuestro caso.

La conversión en función del tiempo de contacto, para dos niveles de temperatura de reacción, se muestra en la figura 4. Nuevamente se omiten las temperaturas intermedias para evitar confusiones, lo cual no impide que puedan derivarse las conclusiones pertinentes. Como puede observarse las pendientes de las curvas disminuyen con la conversión lo cual es una consecuencia de la disminución en la concentración de reactivos.

Los catalizadores utilizados son a base de óxidos de magnesio y vanadio, pero difieren considerablemente en cuanto a la relación  $\text{Mg}/\text{V}$  y a la presencia de un sólido modificador como la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Además, en este trabajo se tuvo especial cuidado de que el oxígeno nunca se agotara, a diferencia del trabajo de Korili donde a las temperaturas de reacción más elevadas se reconoce su agotamiento. En consecuencia es virtualmente imposible hacer una comparación más allá de lo cualitativo.

La relación entre las selectividades a óxidos de carbono y la selectividad a olefinas sin discriminar [ $\text{COx}/\text{Olefinas}$ ] nos da en cierto modo una idea de cómo varía la selectividad con la conversión. En la figura 5 se presentan estos datos para ambos catalizadores (Alfa-30 y Alfa-31), para todos los tiempos de contacto y todas las temperaturas, en función de la conversión. Como puede observarse los datos caen prácticamente sobre la misma curva de tendencia. Esto quiere decir que la relación atómica  $\text{Mg}/\text{V}$  no tiene incidencia sobre el mecanismo de reacción y que afecta la cinética de todas las reacciones involucradas en el mecanismo de

reacción en la misma proporción. Superpuestas a los datos de este trabajo, se presentan las líneas de tendencia correspondientes al trabajo de Korili. Las diferencias son notables pero pueden explicarse como una suma de varios efectos. Es sabido que uno de los factores que afectan la selectividad es el valor de la relación  $\text{Mg}/\text{V}$ . A medida que esta relación crece, aumenta la basicidad de la superficie, y disminuye su afinidad con los hidrocarburos no saturados, cuya basicidad relativa es mayor que la de los hidrocarburos saturados. Esto favorece la adsorción de las parafinas sobre las olefinas, lo cual se traduce en velocidades de oxidación menores para éstas respecto de las primeras, y por lo tanto en un aumento de la selectividad. Sin embargo, valores muy altos de la relación  $\text{Mg}/\text{V}$  inducen a la formación de centros  $\text{Mg}^{2+}$  que en alguna medida contribuyen a las reacciones de combustión total y disminuyen la selectividad. Al efecto ácido-base mencionado se superpone otro efecto que es el aumento de la distancia entre centros activos a medida que la relación  $\text{Mg}/\text{V}$  aumenta. Esto favorecería la formación de la fase orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$  con una mayor proporción de especies aisladas  $\text{V}^{5+}$  (con coordinación tetraédrica) que favorecen la selectividad. Simultáneamente, si la relación  $\text{Mg}/\text{V}$  es pequeña (contenidos en peso de óxido de vanadio mayores al 20-30%) la disponibilidad de oxígeno reticular y la probabilidad de que una molécula de  $\text{C}_4$  o  $\text{C}_5$  se adsorba simultáneamente sobre dos centros activos aumenta y en consecuencia la selectividad disminuye. El valor de la relación  $\text{Mg}/\text{V}$  para los catalizadores utilizados en este trabajo y los utilizados por Korili sigue la secuencia Alfa-31 > Alfa-30 >  $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_6$  >  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  (12 > 4 > 1.5 > 1). El punto de máxima selectividad se ubica en el entorno del valor  $\text{Mg}/\text{V}=4$ , que explica lo que se observa en la figura 5 (Mamedov *et al.* 1995; Corma, 1993a, Corma 1993b, Corma 1994; López Nieto *et al.* 1995; Blanco y Reinoso, 2000; Armas, 2004). Los espectros de RX para los catalizadores utilizados en este

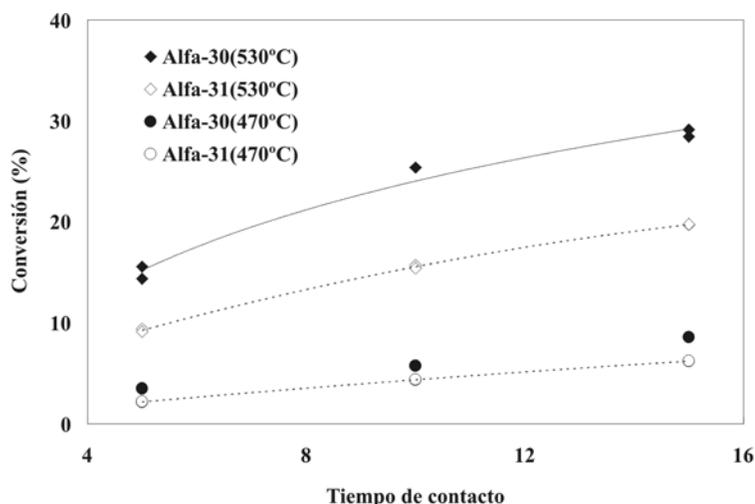
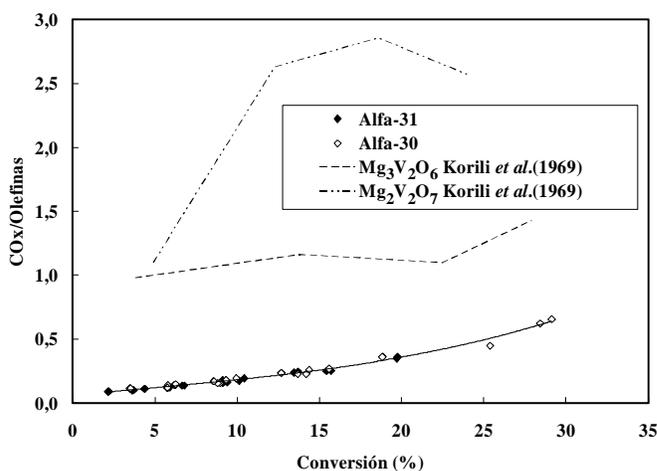


Figura 4. Conversión en función del tiempo de contacto.



**Figura 5.** Relación [COx/Olefinas] en función de la conversión para los catalizadores Alfa-30 y Alfa-31 a todos los tiempos de contacto y todas las temperaturas de reacción.

trabajo muestran que la especie superficial dominante es la de  $Mg_3V_2O_6$ , especie a la cual se atribuye la mejor selectividad hacia hidrocarburos no saturados.

Adicionalmente en la figura 5 se observa una diferencia notable de comportamiento entre las especies  $Mg_3V_2O_6$  y  $Mg_2V_2O_7$ . Son fases puras y las diferencias en la relación Mg/V es muy pequeña y no explica la magnitud de dicha diferencia. En la primera fase el vanadio está en coordinación tetraédrica con el magnesio enlazando a tres oxígenos como elemento puente, mientras que en la segunda fase los dos tetraedros están enlazados por un  $O^{2-}$ . Este oxígeno es mucho más móvil y contribuye a aumentar las velocidades de las reacciones de oxidación total, perjudicando la selectividad (Mamedov *et al.* 1995). Como se observa en la figura 3 la curva de conversión en función de la temperatura para la fase  $Mg_3V_2O_6$  supera a la correspondiente de la fase  $Mg_2V_2O_7$ . Como en ambos casos, para  $T = 500^\circ C$ , se ha agotado el oxígeno, el ordenamiento observado es una consecuencia lógica de la mayor selectividad de la primera fase, ya que a igual cantidad de oxígeno en la alimentación se transformarán más moléculas de n-pentano cuanto mayor sea la selectividad. Este comportamiento y el hecho de que en los catalizadores Alfa-30 y Alfa-31 la fase dominante es la de  $Mg_3V_2O_6$ , soportan la opinión generalizada de que esta fase es la responsable de la selectividad.

En la figura 5 puede observarse también una característica común de la DHOX de hidrocarburos livianos, la cual es que dicha relación tiende a un valor superior a cero para conversión cero, lo cual significa que los óxidos de carbono son simultáneamente productos primarios y secundarios de reacción. Además, como los productos de oxidación total son termodinámicamente más estables bajo las condiciones de reacción, su tendencia es a aumentar a medida que aumenta la conversión y en forma acelerada debido a que

los hidrocarburos no saturados que se producen son más inestables que el n-pentano.

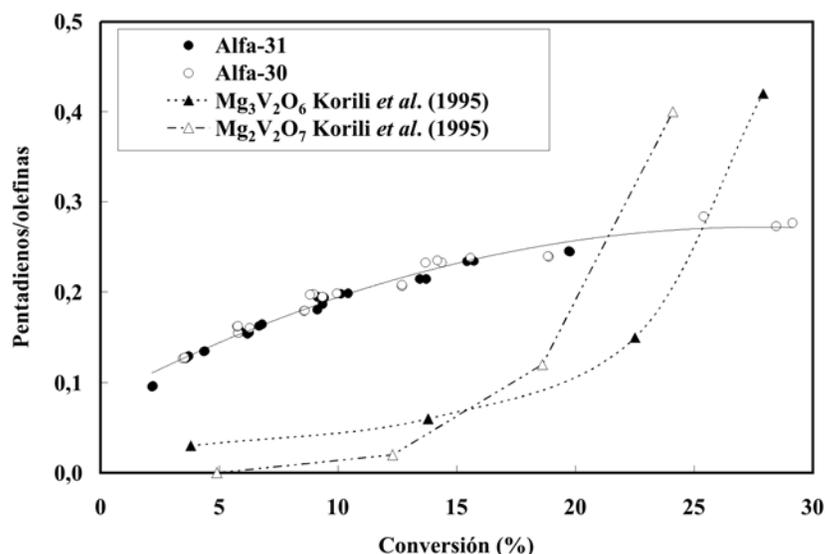
En la figura 6 puede observarse el comportamiento de la relación [Pentadienos/olefinas] en función de la conversión. Muestra el comportamiento clásico de productos secundarios meta-estables de reacción, es decir que aumenta con la conversión sin sobrepasar el valor unitario. Nuevamente una extrapolación a conversión cero indica que la relación no cae a cero, lo cual significa que los pentadienos tienen también características de productos primarios. Si el oxígeno se agotara los catalizadores se volverían algo más selectivos hacia los dienos (Hernández y Velásquez, 2006) y la curva debería mostrar un rápido incremento sin superar el valor unidad.

En la figura 6 se superponen los valores correspondientes a los datos de Korili que muestran el cambio de pendiente, a menor conversión para la fase  $Mg_2V_2O_7$ , que para la  $Mg_3V_2O_6$ , lo cual concuerda con el hecho de que el oxígeno se agota a conversiones menores para el primero. La diferencia con los datos de este trabajo, se justifican por el hecho de que los catalizadores Alfa-30 y Alfa 31, con relaciones Mg/V iguales a 4 y 12, respectivamente, retardan considerablemente las reacciones de oxidación total, y a que en nuestro caso no se llegó nunca al agotamiento total del oxígeno.

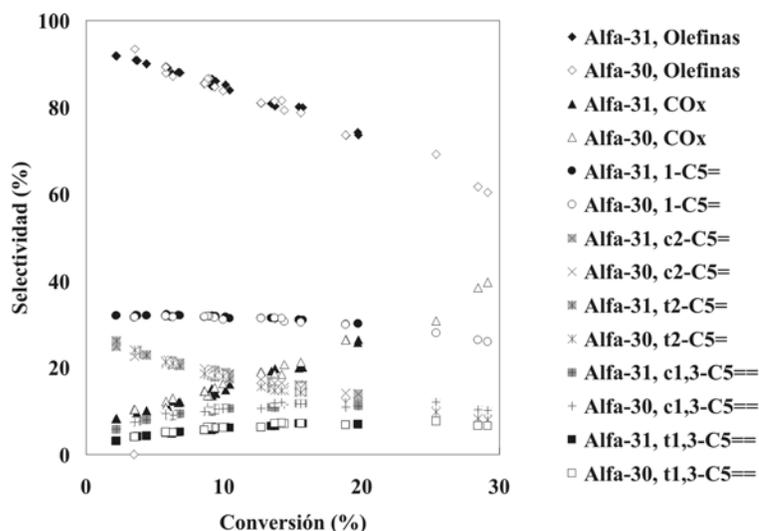
Otro fenómeno que se observa en las figuras 5 y 6, es que graficando los valores de ambas relaciones en función de la conversión, los datos caen sobre una curva común. Esto pudiera explicarse por el hecho comprobado de que la selectividad sólo depende marginalmente de la relación Mg/V, si ésta se encuentra por encima del valor 4 (Blanco y Reinoso, 2002; Armas, 2004).

En la figura 7 se condensa toda la información. Como puede observarse las selectividades a pentenos muestran una tendencia decreciente con el aumento de conversión, comportamiento característico de productos primarios. También puede observarse que el 1-penteno es más estable que los isómeros de posición de doble ligadura. En cuanto a los pentadienos es ya observable la tendencia a pasar por un máximo lo cual nos dice que son más inestables que el butadieno en el caso de la DHOX de n-butano. Resulta también claro que los resultados obtenidos sobre ambos catalizadores siguen una tendencia común para todos los

productos de reacción, lo cual confirma que la relación Mg/V no tiene mayor influencia sobre el mecanismo de la reacción, dentro del rango explorado. En cuanto a la selectividad a olefinas, sin discriminar, se observa un decaimiento con el aumento de la conversión llegando a valores próximos al 60% para conversiones del orden del 30%. Este decaimiento es mayor al observado con n-butano, lo cual sugiere que debería analizarse la posibilidad de modificar los catalizadores de modo de disminuir la afinidad a adsorberse de los productos de deshidrogenación.



**Figura 6.** Relación [Pentadienos/Olefinas] en función de la conversión para los catalizadores Alfa-30 y Alfa-31 a todos los tiempos de contacto y todas las temperaturas de reacción.



**Figura 7.** Selectividades de los diferentes productos de reacción en función de la conversión para todos los tiempos de contacto y todas las temperaturas utilizadas.

## CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento de los catalizadores Alfa 30 y Alfa 31 en la DHOX de n-pentano, y los resultados se comparan con los escasos datos publicados. Se observa que la relación Mg/V afecta la cinética de reacción en la misma proporción para todas las reacciones que describen al mecanismo de reacción, sin afectar al mecanismo mismo, ya que los datos de ambos catalizadores se ajustan a líneas de tendencia comunes. La importancia de la relación Mg/V y del nivel de alcalinidad del catalizador se resalta por comparación con los datos publicados por otro investigador. Además se observa que el 1-penteno es más estable que sus isómeros de posición de la doble ligadura, y que los pentadienos se producen en menor cantidad y son menos estables que los productos primarios de reacción. La caída de la selectividad a olefinas es relativamente pronunciada por lo que para fomentar el uso de estos catalizadores en la DHOX de n-pentano sería conveniente intentar su optimización.

## 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

- ARMAS, M. N. (2004). «Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos Ligeros», Tesis de Doctorado, Universidad Politécnica de Cataluña, España.
- BLANCO, C. Y REINOSO, N. (2000). «Deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre un catalizador VMgO/SiO<sub>2</sub>», Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- CORMA, A., LÓPEZ NIETO, J.M. AND PAREDES N. (1993a). «Preparations of V-Mg-O Catalysts: Nature of Active Species Precursors». *Appl. Catal. A: General*, 104, 161-174.
- CORMA A., LÓPEZ NIETO J.M. AND PAREDES, N. (1993b). «Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium Supported on Magnesium Silicates». *Appl. Catal. A: General*, 97, 159-175.
- CORMA A., LÓPEZ NIETO, J.M., PAREDES, N., DEJOZ, A. AND VÁZQUEZ, I. (1994). «Oxidative Dehydrogenation of Propane and n-Butane on V-Mg Based Catalysts». *New Development in Selective Oxidation II*, 113-123.
- DEJOZ, A. (1995). «Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre Catalizadores de óxido de vanadio soportado», Tesis de Doctorado, Universidad de Valencia, España.
- DE RISI, L. Y ROSILLO, C. (2003). «Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y n-Pentano sobre Catalizadores VMgO Soportados y Promovidos». Trabajo Especial de Grado. UCV.
- DIETZ, III A. G., CALSSON, A. F. AND SCHMIDT, L. D. (1996). «Partial oxidation of C<sub>5</sub> and C<sub>6</sub> alkanes over monolith catalysts at short contact time», *Journal of Catalysis*, 176, 459.
- H. AL KANDARI, AL-KHARAFI, F., AL-AWADI, N., EL-DUSOUQUI, O.M., ALI, S. A. AND KATRIB, A. (2005). «The catalytic active sites in partially reduced MoO<sub>3</sub> for the hydroisomerization of 1-pentene and n-pentane», *Applied Catalysis A: General*, 295, 1.
- 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.
- KORILI, S. A., RUIZ, P. AND DELMON, B. (1996). «Oxidative dehydrogenation of n-pentane on magnesium vanadate catalysts», *Catalysis Today*, 32, 229.
- LÓPEZ NIETO, J.M., DEJOZ, A., VÁSQUEZ, M.I. (1995). «Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Vanadium Oxides Supported on Calcined Mg/Al-Hydrotalcite». *Appl. Catal. A*, 132, 41-59.
- 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.
- MICHALAKOS, P.M., KUNG, M-C., JAHAN, I. AND KUNG, H.H. (1993). «Selectivity patterns in alkane oxidation over Mg<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-MgO, Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>», *Journal of Catalysis*, 140, 226.
- PAPA, J., BRITO, J. L., MARZUKA, S., DÁVILA, K.D., OJEDA, D.A. & GUARÁN, N. (2007). «Preparation and evaluation of non supported and supported catalysts base don mixtures of vanadium and magnesium oxides for the ODH of n-butane», *Rev. de Ingeniería*, 22, in Press.
- 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, HERGUIDO, J. M., MENÉNDEZ, J., M. AND SANTAMARÍA, J. (1999). «Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor», Ind. Eng. Chem. Res., 38, 90.

TAO LING-XIANG, WANG LIN-SHENG, XIE MAO-SANG, XU GUI FEN AND WANG SUE-LIN. (1994). «New method for olefin production from Light alkanes» React. Kinet. Catal. Letter, 1994, 53(1), 205.

UMIT S. OZKAN, HARRIS, TODD A. AND SCHILF, BRIAN T. (1997). «The partial oxidation of C<sub>5</sub> hydrocarbons over vanadium-based catalysts», Catalysis Today, 33, 57.

VAN DEN BLEEK, K., VAN DER WIELE, P. J. AND VAN DEN BERG. (1969). «The Effect of Dilution on the Degree of Conversion in Fixed Bed Catalytic Reactors», Chem. Eng. Sci., 24, 681.

ZAZHIGALOV, V. A., HABER, J., STOCH, J. AND CHEBURAKOVA, E.U. (2001). The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts», Catalysis Communications, 2, 375.