

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE n-BUTANO SOBRE UN CATALIZADOR DE OXIDOS DE MAGNESIO Y VANADIO VMgO PROMOVIDOS CON MOLIBDENO Y GALIO. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL PROMOTOR

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título de
Ingeniero Químico
Por los Brs. Rosato C. Gian F
y Malaver O. Rafael A

Caracas, Junio del 200

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE n-BUTANO SOBRE UN CATALIZADOR DE OXIDOS DE MAGNESIO Y VANADIO VMgO PROMOVIDOS CON MOLIBDENO Y GALIO. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL PROMOTOR

TUTORES: Prof. Armas Norka
Prof. Marzuka Samir

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar al Título de
Ingeniero Químico
Por los Brs. Rosato C. Gian F
y Malaver O. Rafael A

Caracas, Junio del 2004

Caracas, Junio de 2004

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Gian Franco Rosato Calella y Rafael Antonio Malaver Osorio, titulado:

“DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE n-BUTANO SOBRE UN CATALIZADOR DE OXIDOS DE MAGNESIO Y VANADIO VMgO PROMOVIDOS CON MOLIBDENO Y GALIO. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL PROMOTOR”

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

Prof. Papa José
(Jurado)

Prof. Johnny Vasquez
(Jurado)

Prof. Samir Marzuka
(Tutor académico)

Dedicatorias

Gian Franco

A mi madre por darme todo el apoyo y confianza, a mi hermanita y cuñao por estar conmigo y cuidarme cuando me hacia falta, y especialmente a mi padre ya que desde el cielo me guió, aconsejo y cuidado (te quiero mucho papa), se que estas orgulloso de mi y ahora si podemos decir que lo logramos!!! Porque sin ustedes hubiese sido tan cómodo esta dura carrera. Es por ello que este trabajo es para ustedes.

A todas las personas que me han querido, como mis amigos.

Rafael

A la vida que me ha dado la oportunidad de conseguir un sueño.

A mis padres, lo logre ¡!!!!!!.....

*Hermanos siguen ustedes **Valor Paciencia y resistencia.***

A mi familia.

Vanessa, Te falta poco no desmayes.

A mis amigos.

Agradecimientos

Gian Franco

A mi profe, preferida Rosalba Sciamanna por siempre confiar en mí y aconsejarme en muchas ocasiones. De usted no solo aprendí métodos numéricos, también aprendí de esas cosas que no están escritas en ningún libro que son aún mas valiosas. Gracias por todo, la Quiero Mucho.

A mi amigo Alejandro Padilla, gracias por ser mi amigo durante todos estos años de estudios, estar en las buenas y malas conmigo, eres como un hermano para mi, solo faltaría ser de la misma sangre y por ser en estos últimos meses el compañero de trabajo que nunca tuve, también valoro mucho tu amistad y se que continuará después de que cada uno tome su camino.

Al profesor José. Papa. Gracias por su paciencia y dedicación durante todos estos meses. Lo considero excelente profesor y persona, además de ser un guía estupendo.

Al tutor profesor Samir. Marzuka. Gracias por el tiempo que dispuso para realizar las correcciones lo más rápido posible.

A todos mis amigos Joao y Anális, Fermín y Marijor, Humberto, Álvaro, Maria virginia, Ángel Galeano, Luis Cataño, Jean carlos, Adriana, Aracelis Rondon, Thais y Jesús, Heidy, y a todos mis amigos que conocí en Métodos Numéricos y Control de Procesos.

Rafael

*No existen palabras para agradecer a todos los que hicieron posible la conclusión de este sueño, **GRACIAS.***

La Universidad Central de Venezuela, quien me adopto como un hijo entregándome gran cantidad de conocimientos para enfrentar la próxima etapa de mi vida (LA DE INGENIERO).

A mis Padres por haberme dado todo lo necesario para dedicarme exclusivamente a los estudios.

A mis Hermanos y Familia quienes me han apoyado.

A Vanessa quien ha estado apoyándome en lo bueno y malo, dándome ánimos para seguir adelante sin importar lo que pasara alrededor.

A mis amigos, que de una u otra forma me ayudaron y apoyaron en este gran reto. Víctor Guzmán, Juan Ferrari, Daniela, Maritzel, Adriana. Gracias.

Al profesor Jose Papa, prof gracias por su paciencia y toda la ayuda prestada para culminar este trabajo a tiempo.

Por ultimo, pero no menos importante a DIOS quien me a bendecido y ayudado con este difícil reto.

**Rosato C., Gian F.
Malaver O., Rafael A.**

**DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE N-BUTANO SOBRE
CATALIZADORES DE VMgO SOPORTADOS Y PROMOVIDOS
CON MOLIBDENO Y GALIO. EFECTO DE LA
CONCENTRACION DEL PROMOTOR.**

**Tutores académicos: Prof. Samir Marzuka y Prof. Norka Armas. Tesis. Caracas,
U.C.V., Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, 113 pp.**

Palabras clave: Deshidrogenación oxidativa, n-butano, catalizador, promotor,
soporte.

Resumen. Con el propósito de superar algunos de los problemas que presenta la deshidrogenación directa, como son el craqueo del alcano, la desactivación del catalizador y las limitaciones termodinámicas, se buscan métodos alternativos de deshidrogenación, siendo el más promisorio la deshidrogenación en presencia de oxígeno o deshidrogenación oxidativa (DHOX). En este trabajo, se realiza el estudio del efecto sobre la DHOX del n-Butano con catalizadores de VMgO, que tiene el agregado de diversas concentraciones de promotores como el vanadio y el molibdeno, ante las variaciones de temperatura, tiempo de contacto para una sola relación en composiciones de reactantes (flujos de entrada). También se estudia el efecto que sobre la actividad y selectividad tienen la concentración de óxido de galio añadido como promotor (0,1; 0,3; 0,6; 1). La concentración de óxido de molibdeno añadido como promotor (0,1; 0,3; 0,6; 1). La temperatura de operación en el rango 480-540 °C. El tiempo de contacto en el rango 6-50 $\text{g}_{\text{cat}} / (\text{mol}_{\text{tot}} \cdot \text{min}^{-1})$

La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo operado a presión atmosférica. La composición de alimentación se reguló con controladores másicos

automáticos, la temperatura de reacción se fijó mediante un horno provisto de un controlador PID, y la corriente de salida se analizó mediante un cromatógrafo de gases. Se estudió el efecto de la temperatura en el rango de 480 a 540 °C para seis tiempos de contacto comprendidos entre 6 y 50 $\text{g}_{\text{cat}}/(\text{mol}_{\text{Tot}}\cdot\text{min}^{-1})$. El barrido de temperaturas se realizó en forma descendente y luego ascendente para así garantizar la repetibilidad de las experiencias. Los productos de oxidación fueron 1-buteno, c-2-buteno, t-2-buteno, 1,3-butadieno, CO y CO₂. Se encontró que un incremento de la temperatura de reacción incrementa la conversión, este mismo comportamiento se observó al aumentar el tiempo de contacto de los reactivos. Sin embargo, al aumentar la conversión de hidrocarburo alimentado la selectividad hacia olefinas disminuye, mientras que la selectividad hacia diolefinas se incrementa, independiente del tiempo de contacto. Además se demostró la capacidad que tenemos en la reproducibilidad del los catalizadores con características similares. Por otro lado, en la serie de catalizadores estudiados se encontró que el catalizador más activo y selectivo es el catalizador másico. También se encontró que el catalizador soportado estudiado en este trabajo es más selectivos que el estudiado por **Blanco y Reinoso (2000)**, pero menos activo. Además de esto se determino que existe un problema en la síntesis de estos catalizadores y se recomienda su repetición cambiando el método de agitación de los mismos.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Pág.
INDICE DE FIGURAS	XI
INDICE DE TABLAS	XIII
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
OBJETIVOS	
Objetivo General.....	3
Objetivos Específicos.....	3
CAPÍTULO I	
Fundamentos de la Catálisis	
I.1. Historia de la Catálisis	4
I.2. Catálisis	5
I.3. La Catálisis y La Termodinámica	7
I.4. La Catálisis y La Cinética	10
I.5. Clasificación de la Catálisis	12
I.5.1. Catálisis Homogénea	12
I.5.2. Catálisis Heterogénea	12
I.6. Constituyentes de un Catalizador	14
I.6.1. Agente Activo	15
I.6.2. Soporte	15
I.6.3. Promotor	16
I.7. Comportamiento de un Catalizador	16
I.7.1. Actividad	17
I.7.2. Selectividad	17
I.7.3. Estabilidad	17
I.7.4. Desactivación del Catalizador	17

I.8. Reactores Utilizados en Catálisis	18
I.9. Deshidrogenación Oxidativa Vs. Deshidrogenación Directa...	21
CAPÍTULO II	
Estudios Realizados	
II.1. Actividad y Selectividad en la Catálisis. Productos de Reacción	25
II.2. Mecanismo de reacción en la DHOX del n-butano	27
II.3. Influencia de la Concentración de Vanadio para un Soporte utilizado	30
II.4. Influencia del Soporte Utilizado en Catalizadores de DHOX.	36
II.5. Reactores Recomendados para la DHOX	41
II.6. Influencia de la concentración de otros catalizadores en la DHOX de n-butano utilizando soporte	45
II.7. Estudios Realizados en la UCV	47
CAPÍTULO III	
Metodología Experimental	
III.1. Descripción del Equipo	53
III.1.1. Gases	53
III.1.2. Catalizadores	54
III.1.3. Equipo Experimental	55
III.2. Procedimiento Experimental	59
III.2.1. Preparación del Lecho Catalítico	59
III.2.2. Montaje del Lecho Catalítico del Reactor.....	60
III.2.3. Oxidación del Catalizador	62
III.2.4. Alimentación Al Reactor	63
III.2.5. Deshidrogenación Oxidativa (DHOX)	63
III.2.6. Análisis de Productos	64
III.2.7. Plan de Experiencias	64

CAPITULO IV

Resultados y Análisis

IV.1. Efecto de la temperatura (T) y el tiempo de contacto (τ).....	66
IV.2. Catalizadores masicos.....	67
IV.3. Efecto del promotor utilizado.....	68
IV.3.1. Serie de catalizadores a base de VMgO promovidos Con molibdeno (Mo).....	72
IV.3.2. Serie de catalizadores a base de VMgO promovidos Con galio (Ga)	72
IV.4. Efecto del soporte Utilizado	77
CONCLUSIONES	86
RECOMENDACIONES	88
BIBLIOGRAFIA	89
APENDICES	
Apéndice A	94
Apéndice B	99
Apéndice C	100
Apéndice D	107
Apéndice E	108
Apéndice F	111
Apéndice G	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1.	Variación de la conversión con el tiempo de reacción en un sistema con y sin catalizador.....	8
Figura I.2.	Esquema del aumento de conversión máxima real que tiene lugar en ciertas reacciones al utilizar un catalizador conveniente.....	9
Figura I.3	a)-Reactor típico de lecho fijo.....	20
Figura I.3	b)-Reactor de lecho fluidizado.....	20
Figura I.3	c)-Reactor de lecho móvil.....	21
Figura II.1	Variación de la selectividad con respecto a la conversión del n-butano a butenos.....	26
Figura II.2	Mecanismo de reacción para la deshidrogenación de n-butano.....	27
Figura II.3	Mecanismo de reacción para la DHOX.....	29
Figura II.4	Mecanismo para la deshidrogenación oxidativa de n-butano en catalizadores de vanadio soportados en óxidos.....	29
Figura II.5	Selectividad a olefinas durante la DHOX de etano, propano y n-butano en catalizadores de vanadio soportados a 550°C. Conversión de alcano del 30%.....	40
Figura II.6	Esquema del reactor fluidizado de dos zonas.....	44
Figura II.7	Esquema de un reactor tipo Riser.....	44
Figura III.1	Esquema del reactor tubular de cuarzo.....	57
Figura III.2	Diagrama del equipo.....	58
Figura III.3	Montaje del lecho catalítico.....	61
Figura III.4	Rampa de calentamiento para la oxidación del catalizador.....	62
Figura IV.1	Comportamiento de los Catalizadores masicos.....	70
Figura IV.2	Relaciones de selectividades para catalizadores masicos en la DHOX de n-butano.....	71

Figura IV.3	Actividad y selectividad de los catalizadores promovidos con molibdeno a distintos tiempos de contacto.....	73
Figura IV.4	Relaciones de selectividades para los catalizadores de molibdeno en la DHOX de n-butano.....	74
Figura IV.5	Selectividades de los catalizadores promovidos con molibdeno a distintas concentraciones.....	76
Figura IV.6	Actividad y selectividad de los catalizadores promovidos con galio a distintos tiempos de contacto.....	79
Figura IV.7	Relaciones de selectividades para los catalizadores de galio en la DHOX de n-butano.....	80
Figura IV.8	Selectividades de los catalizadores promovidos con galio a distintas concentraciones.....	81
Figura IV.9	Actividad y selectividad de los catalizadores soportados en silica a distintos tiempo de contacto.....	83
Figura IV.10	Relaciones de selectividades para los catalizadores soportados en silica en la DHOX de n-butano.....	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.1	Diferencias entre absorción química y física	14
Tabla III.1	Lista de gases	53
Tabla III.2	Catalizador Base	54
Tabla III.3	Catalizadores promovidos y soportados	55
Tabla III.4	Flujos de los gases alimentados al reactor para una relación molar de 8:12:80 para diferentes tiempos de contactos	63
Tabla III.5	Plan de experiencias a realizar	65

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Venezuela es un país con alta potencialidad en la producción de gas. Basta con revisar las cifras que para el año 1.998 se tienen en relación con el recurso gas, la cual alcanza la expresión de 226 trillones de pies cúbicos (TPC). De ellas 146 corresponden a reservas probadas de las cuales 132 están asociadas a la extracción de petróleo y 14 no asociadas. Por otro lado, a escala mundial Venezuela ocupa el 7° lugar dentro de los países con reservas probadas, mientras que en consumo ocupa el lugar 13, incluso detrás de países como México y Argentina. Básicamente, la producción de gas natural esta distribuida en metano y LGN, estando su principal aplicación en la generación de energía.

El gas natural, al igual que el petróleo, una vez extraído es fraccionado para conseguir los siguientes productos: Metano, Etano, Propano, Butano, Gasolina Natural, siendo posteriormente utilizados en Petroquímica, Electricidad, cubriendo las necesidades del Mercado Interno, la Industria del Acero, Aluminio, para Exportación y por supuesto, para Refinerías. En lo que respecta a LGN, para 1.998 se tuvo una producción de 170 MBD distribuidos en cuatro renglones: el Sector Petroquímico con el 19,3%, Refinación con 27,2%, exportación con 34,1% y el mercado interno con 19,4%.

Como se dispone de una gran capacidad de expansión, el incremento en producción conducirá a un aumento de la producción de hidrocarburos C_3 - C_5 .este potencial de producción de C_4 para la petroquímica y para funcionalizarlo, sustenta y alienta el desarrollo de nuevas tecnologías para su valoración.

Actualmente en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, en conjunto con el Instituto de Tecnología Química en Valencia, España, se están preparando y estudiando catalizadores aptos para la DHOX de n-butano, con el fin de mejorar las características intrínsecas de estos, tales como: actividad, selectividad y resistencia mecánica.

Este trabajo formara parte del proyecto global y será dedicado al estudio del efecto en la adición de diversas concentraciones de dos de los promotores mas promisorios encontrados previamente sobre la actividad y selectividad de catalizadores VMgO en la Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) de n-butano.

OBJETIVOS

General

Realizar el estudio del efecto sobre la DHOX del n-Butano con catalizadores de VMgO, que tiene el agregado de diversas concentraciones de promotores como el molibdeno y el galio, ante las variaciones de temperatura, tiempo de contacto para una sola relación en composiciones de reactantes (flujos de entrada).

Específicos

Estudiar el efecto que sobre la actividad y selectividad tienen:

- ✓ La concentración de oxido de galio añadido como promotor(0,1; 0,3; 0,6; 1).
- ✓ La concentración de oxido de molibdeno añadido como promotor(0,1; 0,3; 0,6; 1).
- ✓ La temperatura de operación en el rango 480-540 ° C.
- ✓ El tiempo de contacto en el rango $6-50 \text{ g}_{\text{cat}}/(\text{mol}_{\text{tot}} \cdot \text{min}^{-1})$

CAPITULO I

I. FUNDAMENTOS DE LA CATÁLISIS.

Este capítulo conforma la base teórica necesaria para el estudio de la DHOX, esta conformada por una serie de conceptos y trabajos realizados sobre la catálisis.

I.1. Historia de la Catálisis

En la Edad Media los conocimientos relacionados con las transformaciones químicas eran manejados a nivel de magia y poderes por los llamados Alquimistas que imaginaban que debía existir una sustancia capaz de convertir metales comunes como el plomo y el hierro en el metal más valioso conocido hasta entonces como lo era el oro. Esta sustancia nacida de la imaginación del hombre se le llamó la *pedra filosofal*.

La acumulación de experiencias y observaciones en este campo de las transformaciones casi mágicas, llevó a la asimilación de estos fenómenos en una definición propuesta por Berzelius en 1836. La descripción textual del fenómeno es la siguiente: "Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. Yo la llamaré *fuerza catalítica* y llamaré a la descomposición de sustancias por esta fuerza *catálisis*."

Esta descripción de Berzelius fue producto de una serie de reacciones catalíticas vistas y estudiadas por personas como Parmentier en 1781 quien observó la hidrólisis del almidón por medio de ácidos o Davy en 1816 que vio la oxidación por contacto de metano sobre platino. También en 1825 Fumiseri sugirió que debía

existir un lazo posible entre la adsorción y la reacción química, dando importancia a la heterogeneidad de las superficies. En 1831 se encuentra la primera patente para la oxidación de SO_2 catalizada por esponja de platino. Faraday en 1.834 hace mención al fenómeno de envenenamiento de los metales por ciertas impurezas.

Estas descripciones junto con la acumulación de experiencias a lo largo de los años en el estudio de la catálisis han traído grandes avances, convirtiendo al uso de los catalizadores en la opción numero uno a la hora de llevar a cabo reacciones químicas en donde la conversión, selectividad y el tiempo sean los factores determinantes.

I.2. Catálisis.

Es una rama de la cinética, la cual se encarga del estudio de la aceleración de una reacción química por la adición de una pequeña cantidad de sustancia (Catalizador), mientras que la naturaleza y cantidad del catalizador permanece esencialmente sin cambios durante la reacción.

Con una buena selección del catalizador, la catálisis puede ser usada para acelerar selectivamente la reacción deseada. Esta selectiva y dirigida acción del catalizador junto con la aceleración de la reacción son las responsables de la propagación del uso de la catálisis dentro de la industria química. Por ejemplo, en la transformación química del petróleo alrededor del 90% de los procesos son catalíticos.

Un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto. La presencia de un catalizador en una mezcla reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serian difíciles o

prácticamente imposibles. En efecto, de acuerdo con la teoría del compuesto intermediario puede interpretarse que el catalizador forma con alguno de los reactantes, un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y facilita los caminos de reacción que en su ausencia serían de escasa significación (Blanco y Linarte, 1976).

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben superar para formar los productos (Blanco y Linarte, 1976).

Las características básicas de la catálisis son las siguientes: (Levenspiel, 1995)

- En una reacción catalítica, el catalizador no sufre ningún cambio al concluir la reacción, pero puede participar en las etapas intermedias para acelerar la velocidad de reacción.
- Cuando la reacción puede seguir más de un mecanismo, el catalizador manifiesta a veces cierta selectividad favoreciendo uno sobre los demás. Esta situación genera por lo común una distribución de productos diferente a la que se observa con otros mecanismos. La aplicación correcta de la selectividad de catalizadores, permite acelerar la reacción deseada en tanto que se demoran las indeseables.
- La velocidad de reacción es generalmente proporcional a la concentración del catalizador. En el caso de una reacción catalizada por un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados centros activos o sitios catalíticos adquieren importancia.

- En una reacción reversible, el catalizador acelera la reacción inversa al igual que la directa. Por ende, la composición en el equilibrio del sistema reaccionante es la misma que la de un sistema no catalizado.
- En una reacción autocatalítica, en donde uno de los productos de reacción actúa como catalizador, debe estar presente una cantidad pequeña del producto para iniciar la reacción, o debe generarse por otra reacción.

I.3. La Catálisis y La Termodinámica.

El estudio termodinámico de una reacción química no solamente suministra información sobre la viabilidad de la misma, sino que aporta datos de gran interés para el conocimiento general del sistema. La determinación del calor de reacción y de la conversión de equilibrio son etapas fundamentales en cualquier estudio de una reacción química.

Conviene señalar que la presencia de un catalizador en el medio de reacción, se limita a aumentar la velocidad de transformación, pero en modo alguno, modifica las variables termodinámicas. De este hecho se pueden derivar las consecuencias siguientes:

- a) un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles.
- b) El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico. Considerando el sistema reversible elemental:



En el equilibrio se tendrá:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad \text{Ec. (2)}$$

Dado que el valor de la constante de equilibrio K , no se altera por la presencia de un catalizador, este debe aumentar la constante de velocidad k_1 y de forma proporcional la correspondiente a la reacción inversa k_2 .

Cuando la velocidad neta del sistema es nula, se alcanza la conversión de equilibrio. Esta conversión, que determina la extensión de la reacción, se calcula la constante de equilibrio y por tanto, su valor tampoco es afectado por la presencia de un catalizador, en la figura I.1, se representa la conversión frente al tiempo de reacción de un sistema con y sin catalizador.

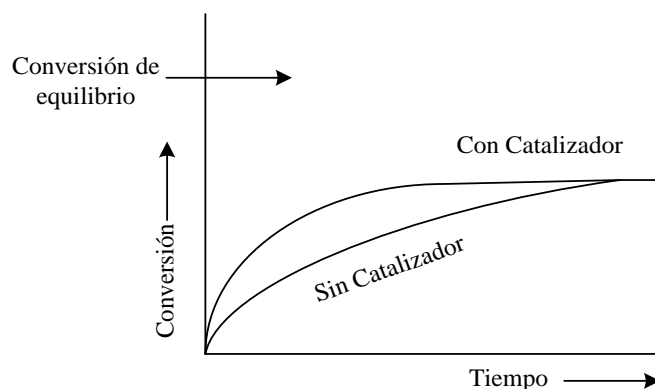


Figura I.1. Variación de la conversión con el tiempo de reacción en un sistema con y sin catalizador. (Blanco y Linarte, 1976).

Evidentemente la reacción catalizada presentara mayores valores de conversión respecto al sistema no catalizado para tiempos inferiores al necesario, a fin de alcanzar el equilibrio termodinámico.

El incremento de la velocidad de un proceso químico, mediante el aumento de la temperatura de operación puede dar lugar a descomposiciones parciales de los productos y/o a una disminución de la conversión real del equilibrio.

Estos inconvenientes pueden evitarse introduciendo en el sistema un catalizador adecuado, de forma que los valores de la conversión sean suficientes (figura I.2), para temperaturas relativamente bajas y tiempos de reacción semejantes.

- c) El calor de reacción de un sistema catalítico es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada. Es decir, la cantidad de energía que desprende o absorbe una reacción química depende única y exclusivamente de la naturaleza de los reactantes y productos y de la temperatura y presión a la que se encuentra el sistema.

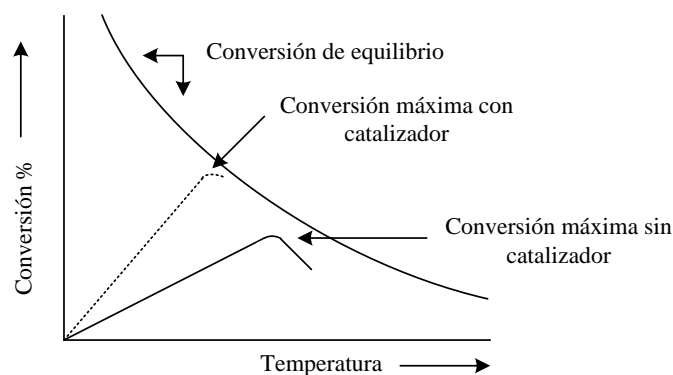


Figura I.2. Esquema del aumento de conversión máxima real que tiene lugar en ciertas reacciones al utilizar un catalizador conveniente. (Blanco y Linarte, 1976).

La termodinámica estudia las condiciones estáticas o de equilibrio del proceso, sin poder predecir el mecanismo de la reacción o la velocidad a que tiene lugar la transformación. Es decir, la termodinámica desconoce la mecánica de la reacción y, por tanto, todo lo relacionado con el fenómeno catalítico.

I.4. La Catálisis y La Cinética.

El estudio de la velocidad de reacciones catalíticas, así como de los factores que influyen sobre ella, es un tema de gran interés, tanto desde el punto de vista fundamental, como bajo un aspecto de aplicación industrial.

En una reacción sencilla el modelo cinético caracterizara únicamente la actividad del catalizador. Cuando la reacción coexiste con otras, el modelo debe describir no solo la actividad sino la selectividad del catalizador.

Las reacciones catalíticas pueden clasificarse en homogéneas y heterogéneas atendiendo al número de fases presentes. Sin embargo, existen reacciones, principalmente las enzimáticas, donde esta clasificación parece un tanto confusa.

Por otro lado, conviene señalar que en el mismo sistema pueden coexistir reacciones homogéneas y heterogéneas. Así, en reacciones catalíticas que usan catalizadores sólidos, es frecuente que la reacción heterogénea que tiene lugar en la superficie del catalizador este acompañada por una reacción en fase homogénea originada por interacción entre los reactantes o productos del proceso.

La velocidad de reacción suele expresarse en moles de una sustancia producida o consumida por unidad de tiempo y unidad de peso o volumen del

catalizador. Esta depende de las concentraciones de los compuestos que existen en el sistema reaccionante, de la temperatura y presión de operación y de las características funcionales del catalizador.

La velocidad de reacción que tiene lugar en presencia de un catalizador no responderá a la ecuación estequiométrica deducida al sistema; es decir, se trata de reacciones complejas que transcurren a través de diversos pasos intermedios siguiendo mecanismos más complicados debido a la acción del catalizador.

Por otro lado la ecuación de Arrhenius, desarrollada en 1.889, relaciona la constante de velocidad, k , con la temperatura absoluta de la reacción ($^{\circ}\text{K}$) y ha sido confirmada experimentalmente.

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{Ec. (3)}$$

En donde A se denomina factor de frecuencia y E energía de activación de la relación. La constante R de los gases y T la Temperatura Absoluta.

Para un sistema la presencia de un catalizador en el medio, normalmente reduce la energía de activación, facilitando la transformación química. Sin embargo, el factor de frecuencia A , que desde el punto de vista de la teoría de colisión representa el producto del número de colisiones por un factor esférico, debe ser bastante más pequeño en reacciones catalizadas que en los sistemas que reaccionan en la ausencia de catalizador.

En efecto, el número de colisiones entre las moléculas de los reactantes es mucho mayor que el de estas con los centros activos del catalizador. Por tanto puede entenderse que el valor de A será menor en las reacciones catalizadas, donde este

hecho debe estar compensado por una notable disminución de la energía de activación, E, con objeto de que el valor de la constante de velocidad sea superior al correspondiente a la reacción sin catalizar.

I.5. Clasificación de la Catálisis.

I.5.1. Catálisis Homogénea.

Una reacción homogénea es aquella en la que todas las sustancias que intervienen, incluido el catalizador, están en la misma fase. Casi todas estas transformaciones tienen lugar en fase gaseosa o en fase líquida, siendo estas últimas las más numerosas y de mayor importancia industrial (Blanco y Linarte, 1976).

I.5.2. Catálisis Heterogénea.

En el proceso catalítico heterogéneo interviene más de una fase; por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y los productos en forma líquida o gaseosa. A veces la mezcla de reacción está en ambos estados, líquido y gaseoso, como en la hidrodeshidrosulfurización de las fracciones pesadas del petróleo. La catálisis heterogénea es la más utilizada debido a su sencillez y lo completo de la separación de la mezcla de productos fluidos, del catalizador sólido, hace que la catálisis heterogénea sea económicamente más atractiva, sobre todo porque muchos de estos catalizadores son muy valiosos y es imperativo reutilizarlos (Foogler H., 2001)

Etapas involucradas en la Catálisis Heterogénea.

Según (Perry, 1996), generalmente las reacciones catalíticas heterogéneas comprenden cinco etapas consecutivas que son las siguientes.

- Difusión de los reactivos desde el fluido hacia la superficie y a través de los poros del catalizador.
- Absorción química de los reactivos en la superficie externa del catalizador y en el interior de los poros del mismo, específicamente en los centros activos.
- Reacción de los reactivos adsorbidos en la superficie para formar los productos.
- Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a las superficies.
- Difusión de los productos desde los poros y desde la superficie externa hacia el seno de la fase fluida.

En el campo de la catálisis heterogénea una de las etapas más importantes es la *adsorción*. Al realizar un estudio de la adsorción es de sumo interés tener en cuenta que la mayor parte de estos fenómenos se reducen a dos tipos principales. Estos dos tipos surgen según sean las fuerzas que fijan las moléculas del fluido esencialmente físicas, o se formen enlaces químicos. De esta manera aparecen las llamadas adsorción física y adsorción química. Según menciona (*Barrow, 1976*), las características de cualquier proceso de adsorción permiten clasificarlas en uno u otro tipo, tal como se muestra en la tabla I.1.

Se ha explicado que la efectividad de los catalizadores sólidos para reacciones de moléculas estables depende de la adsorción química. Debido a esto, el rango de temperaturas en el cual un catalizador dado es efectivo debe coincidir con el rango donde la adsorción química de uno a más reactantes sea apreciable.

Tabla I.1. Diferencia entre la adsorción física y química. ^(Barrow, 1976)

Adsorción Física:	Adsorción Química:
Entalpía de adsorción inferior a 40.000 J/mol. Pero siempre negativa.	Entalpía de adsorción generalmente superior a 40.000 J/mol. Pero en ciertos casos puede ser positiva.
La adsorción sólo es apreciable a temperaturas inferior a la de ebullición de la sustancia que se adsorbe.	La adsorción se produce a temperaturas elevadas.
La cantidad de sustancia adsorbida incrementa con la presión del gas que se adsorbe.	La cantidad de sustancia adsorbida con el aumento de la presión del gas que se adsorbe es limitada.
La cuantía de la adsorción sobre una superficie depende más de la sustancia que se adsorbe que del adsorbente.	La cuantía de la adsorción depende de la sustancia que se adsorbe y del adsorbente.
No se aprecia energía de activación de adsorción.	Se manifiesta energía de activación de adsorción.
Se forman capas múltiples adsorbidas.	La adsorción da lugar, a lo sumo, a una monocapa.

I.6. Constituyentes de un Catalizador.

En cuanto a la conformación básica de los catalizadores, se pueden conseguir gran variedad de constituyente que podrían ser utilizados en su preparación, pero se describirán solo los tres más importantes: El agente activo del catalizador, el soporte, y los promotores.

I.6.1 Agente Activo.

Como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

I.6.2. El Soporte.

Es la red cristalina sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. A continuación se presentan algunas características:

Área superficial baja ($<10\text{m}^2/\text{g}$)	}	No poroso	{	Vidrio $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ SiC
		Poroso	{	Kieselguhr piedra pómez
Gran área superficial ($>10\text{m}^2/\text{g}$)	}	No poroso	{	SiO_2 - Al_2O_3 carbón TiO_2 ZnO
		Poroso	{	Arcillas naturales Al_2O_3 MgO SiO_2

Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener elevada resistencia mecánica si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo a altas temperaturas.

Sin embargo, un área elevada no siempre es una ventaja para las reacciones catalíticas. En algunas reacciones, las estructuras de poro fino con áreas elevadas tienden a impedir la difusión por poro y la transferencia de calor entre partículas, lo cual puede dar como resultado una distribución desfavorable del producto y/o una sinterización de las partículas del catalizador. En algunos catalizadores el soporte no es inerte, sino que también aporta centros activos de un tipo diferente a la fase activa conduciendo a los conocidos catalizadores polifuncionales.

I.6.3. El Promotor.

Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Los promotores químicos aumentan por lo general la actividad del agente del catalizador, pero ciertos promotores se agregan para retardar reacciones laterales indeseables, en cuyo caso sería un inhibidor.

I.7. Comportamiento de un Catalizador.

Es necesario conocer otros conceptos que describen el comportamiento de un catalizador como lo son: la actividad, la selectividad, la estabilidad y el fenómeno de la desactivación del catalizador.

I.7.1. Actividad.

Se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador.

I.7.2. Selectividad.

Se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la velocidad total de formación de productos. Un catalizador es más selectivo mientras produce mayor cantidad del producto deseado. Es importante ya que con la correcta selección del catalizador se puede llegar a conseguir una alta selectividad que se traduce en un aumento en la producción del producto deseado.

I.7.3. Estabilidad.

Es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

I.7.4. Desactivación del Catalizador.

En términos generales, la disminución de actividad puede originarse de cuatro formas. En primer lugar, un producto de reacción puede depositarse sobre la superficie o desactivarla, se denomina desactivación en paralelo. En segundo lugar, un producto de reacción puede descomponerse o reaccionar posteriormente dando una sustancia que se deposite sobre la superficie y la desactive, se denomina

desactivación en serie. En tercer lugar, una impureza de la alimentación puede depositarse sobre la superficie o reaccionar dando una sustancia que ataque la superficie y la desactive; se denomina desactivación lateral. El cuarto proceso de desactivación de un catalizador corresponde a la modificación estructural o sinterización de la superficie del catalizador, debida a la exposición del catalizador a condiciones extremas; se denomina desactivación independiente. ^(Levenspiel, 1975)

I.8. Reactores utilizados en catálisis.

El contacto del reactante gaseoso con el catalizador sólido puede efectuarse de muchas maneras, y cada una de ellas presenta ventajas y desventajas específicas. En la Figura I.3, se presentan reactores de a) lecho fijo, b) lecho fluidizado y c) lecho móvil. El reactor de lecho móvil es un caso intermedio que presenta algunas de las ventajas y desventajas de los reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado. Comparando las ventajas de estos reactores observamos lo siguiente: ^(Levenspiel, 1975)

- La circulación de gases a través de lechos fijos se aproxima al flujo tipo pistón, mientras que en los de lechos fluidizados de borboteo el flujo es complejo. El comportamiento complejo es inadecuado desde el punto de vista de un contacto efectivo, por necesitarse mucha mayor cantidad de catalizador para conversiones elevadas del gas, y disminuye mucho la cantidad de producto intermedio que puede formarse en reacciones en serie, por consiguiente si la eficacia de contacto en el reactor es de importancia primordial resulta mas adecuado el reactor de lecho fijo.

- Resultar difícil el adecuado control de la temperatura en los lechos fijos, debido a que estos sistemas se caracterizan por una conductividad térmica baja y por un gran desprendimiento o absorción de calor. Por consiguiente, en presencia de reacciones muy exotérmicas puede conducir a la formación

de puntos calientes que se propagan rápidamente a todo el reactor que pueden perjudicar al catalizador. Por el contrario, la mezcla rápida de sólidos en los lechos fluidizados permite un control fácil y adecuado operando en condiciones prácticamente isotérmicas. Por lo tanto, si las operaciones han de efectuarse en un intervalo estrecho de temperatura, bien por la naturaleza explosiva de la reacción o por consideraciones de distribución del producto, será mas adecuado el lecho fluidizado.

- Los lechos fijos no pueden emplear catalizadores con tamaños de partícula muy pequeños debido a la formación de tapones y se originaran caídas de presión demasiado elevadas, mientras que en los de lecho fluidizado son adecuados para emplear partículas pequeñas y por consiguiente favorables para reacciones muy rápidas donde la difusión en los poros y a través de la película gaseosa pueden ser las etapas controlante de la velocidad de reacción. Los reactores de lecho fluidizado con su vigoroso contacto gas-sólido permiten un contacto más eficaz con el catalizador.

- Los reactores de lecho fluidizado facilitan el bombeo del catalizador en casos donde se requiere regenerarlo frecuentemente. Los reactores de lecho móvil presentan las ventajas del flujo en pistón y las desventajas de las partículas grandes en los lechos fijos, pero tiene bajo costo de manejo del catalizador al igual que los lechos fluidizados.

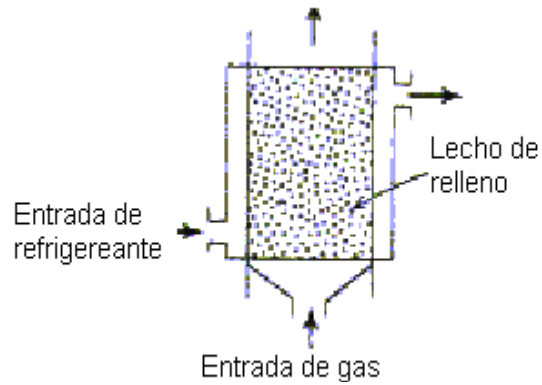


Figura I.3.a)- Reactor típico de lecho fijo. (Levenspiel, 1995)

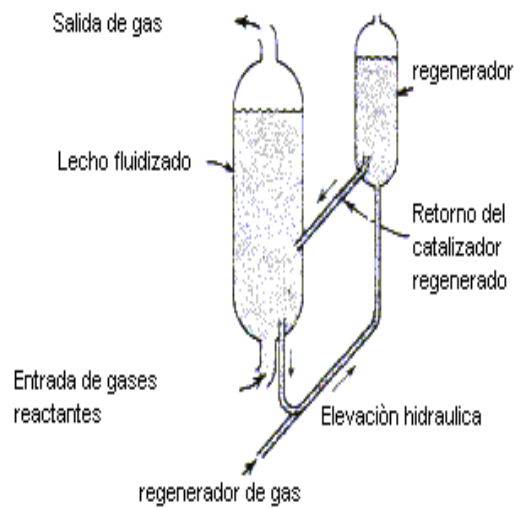


Figura I 3. b)- Reactor de lecho fluidizado. (Levenspiel, 1995)

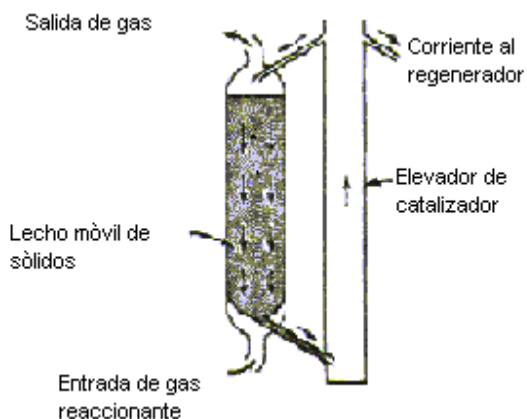


Figura I.3.c)- Reactor de lecho móvil. (Levenspiel, 1995)

I.9. Deshidrogenación Oxidativa Vs. Deshidrogenación Directa

Cualquier compuesto que contenga átomos de hidrógeno puede ser deshidrogenado. La deshidrogenación es una clase de reacción química en la cual se pueden obtener compuestos insaturados. Aunque se refiere principalmente a los hidrocarburos. Algunas

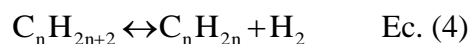
deshidrogenaciones más comunes son las conversiones de parafinas a olefinas, olefinas a diolefinas, entre otras. (Mc Ketta, 1.977)

Las reacciones de deshidrogenación directa no es selectiva y presentan problemas tales como el requerimiento de altas temperaturas para la reacción, craqueo excesivo y deposición de coque, siendo por ello que se han realizado esfuerzos para sustituirlas por la deshidrogenación oxidativa.

Según *Mamedov (1.995)*, estos problemas pueden superarse con el suministro del calor necesario para la reacción “in situ” mediante la oxidación del hidrógeno, o

por la operación con un oxidante, en relación estequiométrica y en presencia de un catalizador capaz de transformar la reacción en una oxidación. La reacción llega a ser exotérmica y puede producirse a bajas temperaturas y no existe el riesgo de la formación de carbón y coque.

Hoy en día la conversión de alcanos ligeros por DHOX son más prometedores que la deshidrogenación directa. En realidad, para los alcanos ligeros (C2 a C4), la reacción termodinámica es:



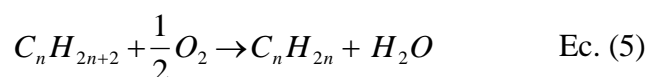
Siendo los alcanos favorecidos por el equilibrio a temperaturas bajas y a presión atmosférica. Las reacciones son endotérmicas (ej., para el n-butano ΔH_r es aproximadamente 134 kJ/mol) y para cambiar el equilibrio hacia los productos, las reacciones deben llevarse a cabo a temperaturas relativamente altas (de 500 a 650°C). Además, el número de moléculas del lado de los productos son mayores y por consiguiente el funcionamiento a presiones altas que usualmente se practica en la industria, cambiaría el equilibrio hacia la dirección desfavorable.

El uso de temperaturas altas en deshidrogenación catalítica presenta varias desventajas como por ej.

- La dificultad de controlar reacciones indeseables que disminuya la selectividad (como el craqueo de hidrocarburos) y la formación de coque por la superficie del catalizador que disminuya su actividad, son los más significantes. Ejemplos específicos de catalizadores es el Cr–Al (usado en el proceso comercial para la conversión de alcanos), que requiere regeneración después de unos minutos de funcionamiento.

- La naturaleza endotérmica de la reacción es otra desventaja debido a que se puede generar exceso de calor que pueda formar coque en el proceso de regeneración.

Por todas estas razones, las reacciones de alcanos con oxígeno:



Son excelentes alternativas en la síntesis de alcanos. La formación de un producto estable como el agua hace de esta reacción termodinámicamente muy favorable. Así, en principio, prácticamente la conversión completa puede incluso lograrse a temperaturas bajas y presiones altas, trayendo enormes ventajas desde el punto de vista económico y de la ingeniería de procesos. Sin embargo, en algunas condiciones la selectividad presenta limitaciones como se menciona mas adelante. Debido al hecho que la reacción es prácticamente irreversible, exotérmica y puede realizarse a bajas temperaturas, la formación de coque y productos de craqueo, es insignificante.

No obstante todo las ventajas antes dichas de la DHOX, se debe tener un cuidado especial debido a su carácter exotérmico en la escogencia del tipo de reactor, algunos rangos de composición de la alimentación pueden ser explosivos (llevando a limitaciones en composiciones de la alimentación o a las entradas múltiples), y el producto deseado deba ser suficientemente estable en las condiciones de reacción para poder ser removido de la corriente de productos antes de que se descomponga o sufre otras reacciones subsecuentes.

De hecho, la oxidación selectiva de alcanos es un gran desafío debido a la naturaleza de los enlaces químicos involucrados. Las innumerables reacciones colaterales con oxígeno son posibles haciendo necesario el uso de catalizadores muy selectivos. En muchos casos tales reacciones son termodinámicamente muy favorables, pero usualmente los productos secundarios no tienen interés económico cuando se comparan con el alto valor del hidrógeno producido como un co-producto en el proceso de deshidrogenación convencional. Una alternativa es operar a niveles de conversiones bajas que lleven a una alta selectividad, pero requiriendo de recuperación de reactivos para ser recirculados a la alimentación o a un segundo reactor. De esta forma, las reacciones de DHOX con rendimiento alto son un gran desafío en catálisis.

El oxígeno gaseoso es un oxidante ampliamente usado, llevando a la formación de agua como un subproducto estable. Este hecho, desde un punto de vista termodinámico, permite el uso de temperaturas de reacción más bajas que en la simple deshidrogenación sin O₂. También es oportuno mencionar otros agentes que en la deshidrogenación podría usarse en lugar de oxígeno, por ejemplo el bromo, azufre, o compuestos de yodo. Los ejemplos que presentan altas selectividades para propano en DHOX ocurre en presencia de yodo, desarrollado por Shell y Petro-Tex y butano DHOX con yodo conocido como el proceso Idas también desarrollado por Shell.

Sin embargo, la naturaleza corrosiva de los productos involucra problemas medio ambientales que han impedido la comercialización de tal proceso. En algunos casos, el uso del óxido de nitrógeno también es mencionado. No obstante, el oxígeno molecular es indudablemente el oxidante más atractivo para la aplicación industrial debido a su bajo costo y ausencia de problemas medio ambientales.

CAPITULO II

II. ESTUDIOS REALIZADOS

En este capítulo se muestran una serie de trabajos realizados anteriormente en los cuales se destacan ciertas características importantes en la búsqueda de la optimización de la DHOX del n-butano.

II.1. Actividad y Selectividad en la Catálisis. Productos de Reacción.

Debido a la gran cantidad de átomos de carbono secundarios, el butano es más reactivo con oxígeno gaseoso que los alcanos con cadena más corta, debido a esto se necesitan menores temperaturas de reacción. Junto con los correspondientes alquenos (1-buteno y 2-butenos), el butadieno que es un producto relativamente constante es obtenido, representando una fracción considerable de la DHOX del n-butano.

Todas las reacciones involucradas son muy exotérmicas. Por instantes, los calores de reacción para la formación de C₄s a partir de n-butano varían entre 27,7 (para 1-buteno) y 58,7 Kcal. /mol_{butano}(para butadieno)(a 25°C), mientras que para CO y CO₂ los calores de formación corresponden a 364,8 y 635,4 Kcal./mol_{butano} respectivamente. Debido a la complejidad del mecanismo involucrado, la reacción de isomerización de butano así como las consecutivas conversiones a butadienos u oxidaciones completas deben ser tomadas en cuenta. Igualmente se sabe que todas estas reacciones son exotérmicas y contribuyen a dificultar el control de temperatura en el sistema.

Hasta en los mejores catalizadores probados, la producción total de la Deshidrogenación es limitada debido a la alta reactividad de los alquenos. Se han hecho gran cantidad de esfuerzos dirigidos a la optimización de la selectividad en los alcanos, lo cual es difícil debido a la baja reactividad atribuible a la ausencia de orbitales libres y a la baja polaridad de los enlaces carbono hidrogeno ^(Madeira L y Portera M). La baja reactividad usualmente requiere de condiciones extremas, condiciones con las cuales decrece la selectividad hacia los productos deseados. Cuando decrece la conversión de butano la selectividad para DHOX se eleva porque disminuye la degradación de butenos.

Los enlaces carbono hidrogeno son mas fuertes en los reactantes que en los productos, por ejemplo en el butano (C-H = 390,8 kJ/mol) mientras que para el buteno (C-H = 345,2 kJ/mol) dando lugar a la oxidación primero de los productos intermedios. ^(Madeira L y Portera M), en la figura II.1, se muestra el cambio de la selectividad con cambios en la conversión.

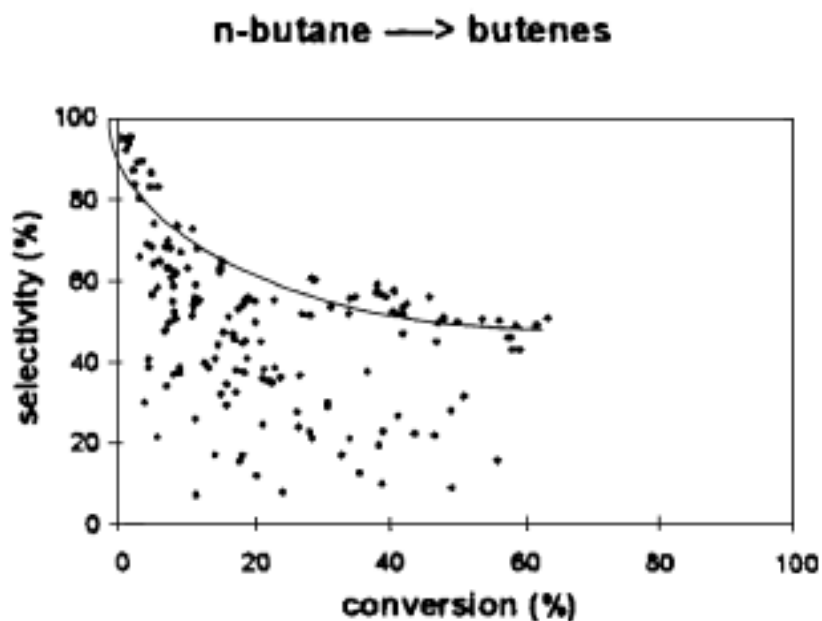


Figura II.1. Variación de la selectividad con respecto a la conversión del n-butano a butenos. ^(Madeira L y Portera M).

II.2. Mecanismo de reacción en la DHOX del n-butano.

Una reacción es una etapa elemental si se efectúa en un solo acto indivisible a nivel molecular, exactamente de la forma en que se escribe la ecuación estequiométrica de la reacción.

Evidentemente, la mayoría de las reacciones de interés no pueden ser etapas elementales y podría parecer que una teoría general que sólo tuviera en cuenta etapas elementales tendría una importancia limitada. Sin embargo, hemos de tener en cuenta que, por regla general, una reacción se efectúa por una secuencia de etapas elementales ^{(Boudart, 1974).}

Dejz y col. (1997)., estudiaron el comportamiento cinético de la oxidación del n-butano a partir del óxido de vanadio soportado sobre una mezcla de Al/Mg, cuyo modelo cinético que mejor se adaptaba para la DHOX y la oxidación del n-butano es el que se presenta a continuación:

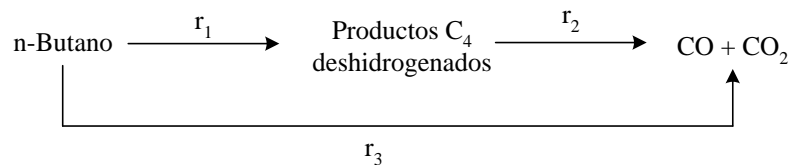


Figura II.2. Mecanismo de reacción para la deshidrogenación de n-butano ^{Dejz y col., 1997}

Este modelo, establecido en el de Langmuir-Hinshelwood admiten que el camino que controla es la reacción entre los dos reactantes adsorbidos, considerando una adsorción no competitiva del oxígeno, aunque esta puede ser disociativa (reacciones de deshidrogenación) y no disociativa (oxidación). Por otra parte, la selectividad hacia olefinas depende de la temperatura de reacción, como consecuencia de la variación de las velocidades de reacción de la deshidrogenación

y la oxidación (formación de óxidos de carbono) con la temperatura. De este modo, la reducibilidad de los sitios activos (especies V^{5+} tetraédricas) pueden ser las responsables de esta tendencia.

Tellez y col. (1998), efectuaron distintos experimentos, manipulando la composición de alimentación, el tiempo de contacto y la temperatura, logrando que la selectividad hacia dióxido de carbono aumente con el tiempo de contacto, una conducta propia de los productos secundarios. Sin embargo una extrapolación para el tiempo de contacto cero, no presenta una selectividad cero, lo que implica que el CO y CO_2 son también productos primarios. La selectividad hacia los butenos tienden a disminuir con el aumento de la conversión del n-butano, esto puede deberse a la formación de productos intermedios.

Además, encontraron que la selectividad hacia butadieno se incrementa con el tiempo de contacto, y aun más cuando este se acerca a cero, mostrando de esta manera que el butadieno es un producto primario y secundario en la reacción del n-butano.

Realizando el mismo experimento, usando una mezcla de buteno/oxígeno, los resultados obtenidos indican que el butadieno es el producto primario de la reacción del buteno, mientras que el CO y CO_2 son productos primarios y secundarios, como se observa en la figura II.3

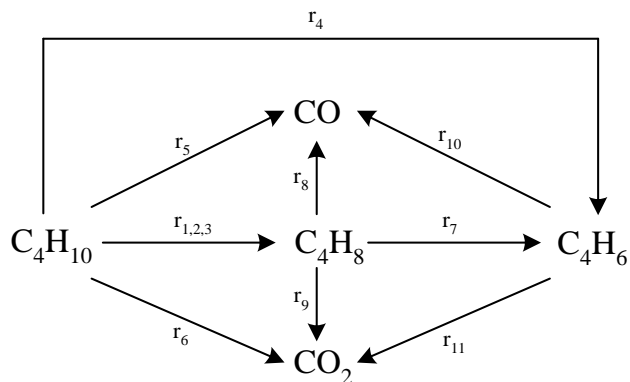


Figura II.3. Mecanismo de reacción para la DHOX. (Télez y col., 1999)

López Nieto y col. (2000), propusieron un modelo de mecanismo de reacción para la DHOX del n-butano, comenzando por la extracción de un hidrógeno formando una especie butil. Posteriormente, para obtener monoolefinas intermedias que puedan ser desorbidas es necesario nuevamente una extracción de un H. Para catalizadores de vanadio sobre soportes de carácter básico, las monoolefinas pueden desorberse rápidamente formando butadieno a través de un mecanismo alílico. Este mecanismo opera en catalizadores con carácter básico a altas temperaturas de reacción, en cuyo caso el butadieno puede formarse selectivamente mostrado en la figura II.4

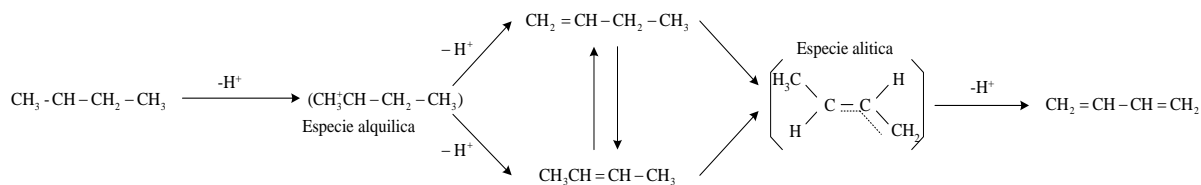


Figura II.4. Mecanismo para la deshidrogenación oxidativa de n-butano en catalizadores de vanadio soportados en óxidos. (López y col., 2000)

II.3. Influencia de la concentración del vanadio para un soporte utilizado.

Las ventajas de los soportes de óxido de metal incluyen una alta fuerza mecánica, mejor estabilidad térmica y una área superficial mayor. No obstante, el comportamiento del catalizador puede modificarse por la naturaleza del soporte y el contenido de vanadio. De este modo, la selectividad del vanadio en la deshidrogenación oxidativa de alcanos de cadena corta como el butano, se mejora cuando el óxido de vanadio se mezcla o soporta en otro óxido de metal, incrementando la velocidad de formación de las olefinas deseadas. Este es el caso del vanadio soportado sobre óxido de magnesio, que muestra una alta selectividad en la DHOX del n-butano, propano y etilbenceno.

Los catalizadores de VMgO han sido propuestos por *Siew y col. (1.990).*, como uno de los más eficientes en la DHOX de propano y butano. La presencia de ortovanadato magnésico parece ser la responsable de las propiedades catalíticas. La importancia de las fases presentes y por comparación con las fases puras ortovanadato, pirovanadato y metavanadato de magnesio, llegaron a la conclusión de que la fase activa en la DHOX de propano es el pirovanadato.

Las propiedades catalíticas en la deshidrogenación oxidativa del propano fueron estudiadas por *Corma y col. (1992).*, de los catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, Bi₂O₃, La₂O₃ y Sm₂O₃ como también sobre ortovanadatos de La, Sm y Bi. Ellos encontraron que las especies activas están constituidas por especies V-O donde el vanadio se encuentra en posiciones tetraédricas y octaédricas. La menos activa, pero más selectiva es la relacionada con vanadio en posiciones tetraédricas.

Owens y col. (1992), estudiaron la influencia del contenido de vanadio en la conducta del sistema V_2O_5/SiO_2 para la DHOX del butano. Encontraron que la existencia de impurezas del tipo Na o Ca reducen la actividad catalítica, mientras que la presencia de Cs favorece la selectividad. Por otro lado los catalizadores con pequeños contenidos de vanadio (<1% en peso de V_2O_5) muestran una gran actividad para la oxidación selectiva del n-butano, debido a la presencia de V_2O_5 altamente disperso.

Corma y col. (1993), encontraron que las especies de vanadato que se forman después de la etapa de calcinación, dependen del contenido de vanadio del catalizador. Así pues, en los catalizadores que presentan bajas cargas de vanadio se obtienen las mejores selectividades lo que se corresponde con la formación de mayores proporciones de ortovanadato de magnesio ($Mg_3(VO_4)_2$), mientras que cuando la carga de vanadio es alta la selectividad es menor en correspondencia con la formación de mezclas de ortovanadato y de alfa-pirovanadato de magnesio ($\alpha-Mg_2V_2O_7$).

El estudio del comportamiento de una serie de catalizadores de vanadio soportado sobre óxido de magnesio y sepiolita fue profundizado por (*Corma y col. 1994*), ellos encontraron grandes diferencias en el tipo de fases cristalinas formadas, dependiendo ello del contenido de vanadio y la naturaleza del soporte. Proponen que los sitios activos para la DHOX de propano y butano están relacionados con especies de vanadio V^{5+} aisladas en coordinación tetraédrica, y que la presencia de especies de vanadio de coordinación mayor tiene una influencia negativa sobre la selectividad.

Blasco y col. (1995), estudiaron los catalizadores de vanadio con MgO como soporte son selectivos para la deshidrogenación oxidativa de propano y n-butano,

pero con poca selectividad hacia olefinas en la DHOX de etano. En todos estos sistemas, las especies tetraédricas aisladas de V^{5+} han sido propuestas como sitios activos para la oxideshidrogenación selectiva de alcanos. Además ellos determinaron que dependiendo del alcano alimentado, existen otros catalizadores basados en vanadio como V/sepiolita, V/SiO₂, V/Al₂O₃, VAPO-5, VMg APO-5 o V-silicatos son también selectivos para la reacción de DHOX.

López Nieto y col. (1995)., prepararon catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre hidrotalcita (relación atómica de Mg/Al de 2.77). Observaron la formación de especies orto y pirovanadato de Mg encontrando que la actividad es similar sobre todos ellos y que el contenido de vanadio favorece la actividad independientemente del método de preparación. La selectividad aumenta inicialmente con el contenido de vanadio, mostrando un máximo cuando alcanza un 30% de pentóxido de vanadio. Proponen que este comportamiento estaría relacionado con la presencia de ortovanadato de Mg, con especie de V^{5+} aisladas en coordinación tetraédrica. Encontraron también que la actividad catalítica en la deshidrogenación oxidativa del n-butano es menor que la observada con catalizadores soportados sobre MgO o alúmina, lo cual estaría relacionado con la menor reducibilidad de la especie de vanadio presente.

Dejoz y col. (1995)., plantean que los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre óxido de magnesio muestran una elevada selectividad para la transformación de n-butano en butenos y butadieno y, en un amplio margen de composiciones, el nivel de selectividad permanece prácticamente constante, salvo para pequeñas concentraciones de vanadio, para las que la contribución del MgO al proceso global de deshidrogenación es mayor.

Dejz y col. (1995)., plantean que la dispersión del vanadio y la formación de cristales de pentóxido de vanadio y/o los correspondientes vanadatos metálicos dependen de las propiedades químicas del óxido metálico empleado como soporte. En general, se ha observado que la interacción vanadio-soporte, y el contenido de vanadio necesario para llegar a obtener cristales de V_2O_5 aumenta a medida que disminuye el carácter ácido del soporte.

Albonetti y col. (1996)., los sistemas catalíticos que han captado mayor atención en los últimos tiempos en deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros, son los que contienen vanadio y molibdeno como especie activa, de los cuales el más utilizado es el vanadio. Este metal conforma la mayoría de los catalizadores para la DHOX de alcanos, ya que le proporciona mayor productividad y rendimiento a temperaturas más bajas. Los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado sobre óxidos metálicos son activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de alcanos de bajo peso molecular, mencionan que el mejor desempeño superior de los catalizadores basados en óxido de vanadio se debe a su capacidad para activar el enlace C-H en parafinas, y a su capacidad en la inserción de oxígeno sobre la molécula activada. En los catalizadores de molibdeno que son activos en la DHOX de alcanos, el vanadio mejora el desempeño catalítico.

El carácter básico de un hidrocarburo aumenta con el número de átomos de carbono, y para un hidrocarburo determinado, con el número de dobles ligaduras. En el caso de n-butano, la presencia de centros básicos (o la ausencia de centros ácidos) favorecería la desorción de los productos con lo que se incrementaría la selectividad a diferencia de lo que sucede con el etano y el propano. En este sentido, se ha observado que los catalizadores de óxido de vanadio soportados sobre alúmina son activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de etano y muestran una baja selectividad en la deshidrogenación oxidativa de butano. Sin embargo, la adición de

potasio reduce la presencia de centros ácidos Lewis del soporte y modifica las propiedades catalíticas. Así los catalizadores que han sido promovidos con potasio son activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa de n-butano, pero muestran una baja actividad y selectividad en la deshidrogenación oxidativa de etano. En el caso de la deshidrogenación oxidativa de propano, en cambio, se observa un comportamiento intermedio, aunque la presencia de potasio aumenta la selectividad a propeno *López y col. (1997).*,

Blasco y col (1998)., estudiaron la variación de las propiedades catalíticas para la deshidrogenación oxidativa de n-butano al incorporar un óxido de vanadio soportado sobre MgO, y un óxido metálico (Mo, W, Fe y Cr) como promotor. De todos los óxidos metálicos estudiados, el óxido de molibdeno presenta un importante efecto promotor para la obtención de butadieno.

Además, observaron que la selectividad para la DHOX de alcanos, de los catalizadores VO_x/MgO, depende de la concentración superficial V/Mg y de la presencia de óxido de magnesio libre.

En este sentido, las propiedades catalíticas del sistema más selectivo (Mo-VMgO) podrían ser explicadas sobre la base de la interacción del óxido metálico incorporado (MoO₄²⁻) con iones Mg²⁺ (centros no selectivos para la deshidrogenación oxidativa), disminuyendo así el número de centros responsables de la oxidación total (bien por combustión de la parafina alimentada y/o de las olefinas formadas). Dado que la incorporación de Mo favorece una mayor selectividad a olefinas C₄, estudiaron con mayor atención la variación de las propiedades catalíticas del sistema VO_x- MoO_x/MgO con el contenido de molibdeno. Se observó que la conversión de n-butano disminuye con el incremento del contenido de molibdeno,

aunque el rendimiento a olefinas inicialmente aumenta con la incorporación de molibdeno.

El máximo de selectividad a productos deshidrogenados, para una conversión de n-butano determinada, corresponde al catalizador con relación atómica Mo/V de 0.6. Estos resultados se justifican, si se considera un aumento inicial del contenido de molibdeno (en el rango de 0.1-0.6) favorece un aumento del rendimiento a productos de deshidrogenación. Además, se observó que la selectividad a butadieno aumenta, y el máximo de selectividad se desplaza a conversiones de n-butano superiores, con el contenido de Mo, indicando que la presencia de molibdeno favorece la reacción consecutiva (butenos → butadieno) frente a los procesos de combustión.

Por otra parte, se destaca la aparición de productos de craqueo (hidrocarburos C₂ y C₃) cuya selectividad aumenta con el contenido de molibdeno en el catalizador. Un aumento de la selectividad a productos de craqueo también se observó en catalizadores ternarios del tipo MgO-V₂O₅-MoO₃ enriquecidos en molibdeno. Este aumento de la selectividad a productos de craqueo en los catalizadores con mayores contenidos de molibdeno podría deberse a una variación en la naturaleza ácida del catalizador (favorecida por la presencia de Mo en la superficie del mismo) lo que podría favorecer una mayor velocidad de reacción del proceso de craqueo frente al de la deshidrogenación oxidativa.

López Nieto y col., (1998), realizaron un estudio sobre la deshidrogenación oxidativa de n-butano en catalizadores de óxido de vanadio soportados en MgO. El catalizador de óxido de Vanadio-magnesio (VMgO) se ha preparado, caracterizado y probado en la DHOX del n-butano. El área de superficie catalítica depende del contenido de vanadio y el método de preparación. Los resultados de la

caracterización del catalizador indican poca presencia de ortovanadato de magnesio cristalino (Mg_3VO_8), mientras que la presencia del vanadato de magnesio no está totalmente comprobada. La actividad catalítica y la selectividad a los productos de la DHOX dependen del contenido de vanadio pero son independientes del método de preparación del catalizador. Este comportamiento se observa en la DHOX del n-butano con el O_2 y N_2O . Sin embargo, mientras que la conversión del n-butano era más alta al usar el O_2 como oxidante, la selectividad a las olefinas C_4 era más alta con N_2O como oxidante. Los experimentos demuestran que las superficies pre-reducidas no son eficaces en producir las olefinas mientras que los catalizadores selectivos se alcanzan con pre-oxidación de la superficie.

Lemonidou y col. (1998), realizaron una investigación de la DHOX del n-butano sobre catalizadores del tipo VMgO. La DHOX de n-butano fue investigada sobre una mezcla de VMgO, y catalizadores de orto y pirovanadato de magnesio puro. La formulación contenía 30 % en peso de V_2O_5 , consistiendo de $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ y MgO en fases cristalinas, presentando mayor selectividad que el $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ puro. La selectividad hacia butenos y butadieno aumenta con la temperatura de reacción y con la relación molar de butano/oxígeno en la alimentación. La adición de agua tiende a disminuir la conversión de butano y aumenta la selectividad hacia los productos de la DHOX, probablemente debido a la adsorción de agua en sitios activos y selectivos hacia la oxidación total.

II.4. Influencia del soporte utilizado en catalizadores de deshidrogenación oxidativa del n-butano.

Los catalizadores a base de óxido de vanadio con soporte muestran importantes avances en las propiedades catalíticas de los procesos de oxidación de

hidrocarburos. La conducta de estos catalizadores depende de la distribución de las especies de vanadio, de su naturaleza y el carácter ácido-base del soporte.

Se ha demostrado que las especies de vanadio que contienen soporte con propiedades ácidas genera una interacción entre las moléculas relativamente bajas, mientras que por el contrario las que contienen propiedades básicas generan una interacción elevada formando vanadatos metálicos.

La importancia que tiene la longitud de los hidrocarburos cuando son atacados los átomo de carbono, producen reacciones indeseables *Michalakos y col. (1993).*, observaron esto en la deshidrogenación oxidativa sobre catalizadores con especies V^{5+} aisladas (ortovanadato magnésico) comparando los resultados con catalizadores en los que aparecen dímeros V-O-V (pirovanadato magnésico) o polímeros V-O-V-O-V (vanadatos de metales alcalinos). Tomado en cuenta la distancia entre los extremos de una especie etilo ($0.244 \mu\text{m}$) y una especie propilo ($0.39 \mu\text{m}$) con la distancia entre dos átomos de vanadio ($0.339 \mu\text{m}$) en el pirovanadato magnésico ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$), parece lógico pensar que en el caso del etano y el propano no podría haber interacción simultánea entre dos átomos de vanadio con dos átomos de carbono de una misma molécula de hidrocarburo. Sin embargo esto si es posible en el caso de la reacción de n-butano con pirovanadato magnésico, dado que la distancia entre los dos átomos de carbono terminales en el n-butano es similar a la del enlace V-O-V. Por esto la baja en la selectividad.

Mamedov y col. (1995)., estudiaron la DHOX de alcanos ligeros sobre catalizadores en óxido de vanadio, concluyeron que si las especies de vanadio tetraédrico son las más favorables para la DHOX, su actividad intrínseca podría ser modificada cambiando la naturaleza y el número de iones vecinos al centro activo. Aun cuando el mecanismo general para la reacción es el ciclo redox entre la especies

V^{5+} y V^{4+} , resaltan la relación inversa que se encontró entre actividad y selectividad con la reducibilidad

Blasco y col, (1995)., estudiaron la influencia de las características ácido-base de catalizadores soportados de vanadio sobre la DHOX de n-butano, concluyendo que la actividad catalítica esta relacionada con el tipo de especie de vanadio presente en el catalizador; sin embargo la selectividad hacia productos de DHOX parecen estar relacionadas con la característica ácido-base del catalizador, encontrando así que la selectividad hacia 1-buteno y butadieno decrece en el orden $V/Mg > V/hidrotalcita > V/sepiolita > V/alúmina$, mientras que la selectividad a 2-buteno y a óxido de carbono presenta la tendencia opuesta. Además, la distribución de olefinas C_4 y la selectividad hacia productos deshidrogenados depende fuertemente del carácter ácido-base de la superficie del catalizador. Catalizadores con un carácter básico (V/MgO y V/HTH , por ejemplo) favorecen la formación inicial de 1-buteno y posteriormente la de butadieno. En contraposición, los catalizadores con carácter ácido, forman inicialmente butenos y butadienos (con altos contenidos de 2-butenos), pero a su vez se convierten con mayor velocidad a óxidos de carbonos con lo que la selectividad decae más rápidamente con la conversión. Proponiendo que la etapa más importante para la selectividad de la DHOX de n-butano es la desorción de los intermedios olefínicos.

Aranda y col, (1995)., y *Galli y col. (1995).*, modificaron las propiedades ácido-base de los catalizadores basados en óxidos de vanadio, no solo empleando soportes de distinta acidez sino también añadiendo diferentes promotores (usualmente iones alcalinos), concluyeron que los catalizadores promovidos con potasio son activos y selectivos en la DHOX de n-butano.

Albonetti y col. (1996)., coincide con lo dicho por *Blasco y col. (1995)*., al garantizar que las propiedades ácido-base del catalizador influyen sobre la naturaleza y la dispersión de sitios activos, afectando de este modo la actividad catalítica y la selectividad.

Concepción y col. (1996)., plantean que a diferencia de lo que sucede con el etano y el propano, en el n-butano exciten centros básicos (o ausencia de centros ácidos) favoreciendo la desorción de los productos con lo que se incrementa la selectividad, concluyendo que la selectividad hacia olefinas depende del carácter ácido-base del catalizador alcano.

Blasco y col. (1997)., plantean que los óxidos no estequiométricos como el V_2O_5 pueden ser reducidos a V_2O_4 sin cambiar de estructura, ya que presentan una gran carga de oxígeno que puede hacerse móvil, y es ese oxígeno estructural el responsable de la oxidación selectiva de alcanos. En presencia de oxígeno gaseoso y de las altas temperaturas usadas en la deshidrogenación de parafinas puede oxidarse regenerándose de nuevo a V_2O_5 .

Se ha relacionado las propiedades catalíticas de los catalizadores de vanadio con la coordinación de las especies presentes. En la mayoría de los catalizadores que han presentado actividades y selectividades altas en las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos se han encontrado principalmente especies de vanadio en coordinación tetraédricas V^{5+} , por lo que son consideradas como los centros activos en la DHOX de parafinas, mientras que las especies con un número de coordinación mayor que cuatro favorecen la formación de productos oxigenados.

En la figura II.5, se muestra como cambia la selectividad para diversos alcanos de cadena corta.

Los catalizadores utilizados en la deshidrogenación oxidativa son selectivos para los alcanos de bajo peso molecular, pero existen algunas diferencias entre estos hidrocarburos, como son la longitud de la molécula y el carácter ácido-base de reactivos y productos *Blasco y col. (1997)*.

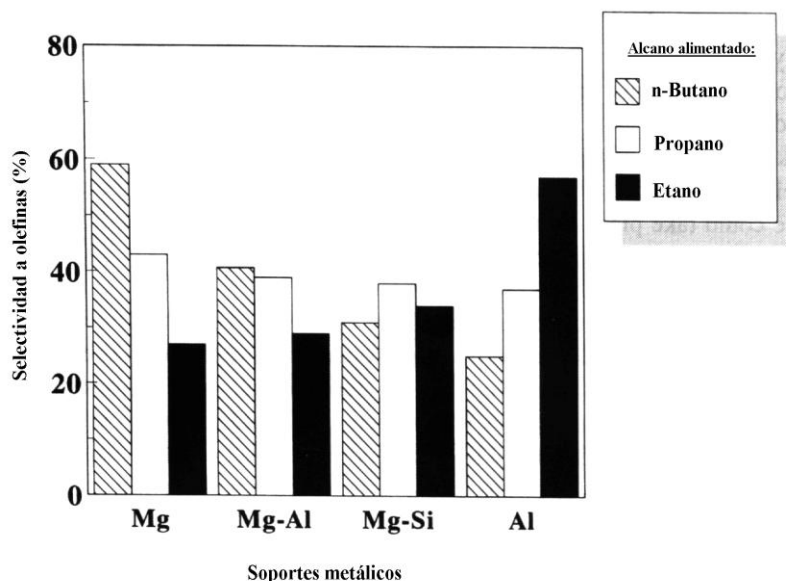


Figura II.5. Selectividad a olefinas durante la DHOX de etano, propano y n-butano en catalizadores de vanadio soportados a 550°C. Conversión de alcano del 30%. (*Blasco y col. 1997*).

Melo y col. (1998)., estudiaron la DHOX del n-butano, 1-buteno y tras-2 buteno, sobre catalizadores de vanadio soportados sobre óxidos metálicos con diferente carácter ácido y encontraron que la selectividad del proceso depende del carácter ácido-base del catalizador, el cual promueve una mayor o menor velocidad de desorción de los intermedios olefínicos adsorbidos, produciendo así una baja o

alta selectividad en el proceso. También coinciden en el efecto del carácter ácido-base del catalizador.

II.5. Reactores recomendados para la DHOX

En los procesos catalíticos es importante garantizar que el contacto entre el catalizador y los reactivos sea lo suficientemente eficaz para aumentar los resultados de reacción, sean estos selectividad o conversión. Con este fin en el estudio de la DHOX, se han probado una gran variedad de reactores que mejoren de manera sustancial las propiedades de la reacción.

López Nieto y col. (1997)., realizaron un estudio comparativo en la DHOX de butano utilizando catalizadores basados en óxidos de vanadio en un lecho fluidizado convencional y en otro que opera en un proceso redox, estudiando diferentes parámetros de trabajo como velocidad relativa a la de mínima fluidización, relación hidrocarburo: oxígeno: inerte en la alimentación, temperatura y altura del lecho catalítico, donde se alcanzaron un 25.8 % de rendimiento para un lecho fluidizado convencional y un 30.4% para el de proceso redox en la obtención de productos deshidrogenados.

Soler y col. (1.997)., realizaron un estudio comparativo del desempeño catalítico de los catalizadores selectivos en la DHOX de n-butano (VMgO), utilizando tres tipos de reactores: reactor de lecho fijo adiabático, reactor de lecho fluidizado y el reactor de lecho fluidizado de dos zonas. Los resultados obtenidos indican que el reactor de lecho fluidizado de dos zonas (una de oxidación y otra de reducción del catalizador) posee un mejor desempeño que los reactores de lecho

fluidizado y de lecho fijo, especialmente para conversiones altas de n-butano. Concluyen a partir de los resultados obtenidos que una buena separación entre las zonas de oxidación y reducción favorecen la obtención de altas selectividades hacia olefinas.

Vivancos y col. (1998)., determino que los aspectos a considerar en la selección del tipo de reactor para la DHOX de alcanos son:

- La elevada generación de calor producto de la reacción, hace necesario el uso de reactores que eliminen de manera conveniente el calor generado.
- Como consecuencia de la cinética de la reacción, se aconseja el uso de bajas concentraciones de oxígeno para favorecer la selectividad a los productos deseados.
- El uso de determinadas composiciones del hidrocarburo y oxígeno es limitado por motivos de seguridad del proceso, ya que se pueden formar mezclas explosivas.

El estudio del catalizador de VMgO en la DHOX de n-butano usando tres tipos de reactores: uno adiabático de lecho fijo, uno de lecho fluidizado y otro de lecho fluidizado redox in situ hecho en el año de 1.997, por *Soler J. y col.* Presenta como resultado que el reactor fluidizado in situ supera los reactores convencionales de lecho fijo y fluidizado, arrojando resultados de selectividades a olefinas más altas con conversiones de n-butano elevadas. De esta forma concluyen que es muy importante el tipo de reactor usado en la DHOX, para optimizar la selectividad a los productos de deshidrogenación y una buena separación entre las zonas de oxidación y reducción.

Tellez y col. (1998)., compararon dos catalizadores de óxidos mixtos (VMgO)

y (K-VAIO), usando un reactor de membrana cerámica y un reactor convencional de lecho fijo. Para el reactor de membrana resultó que con el VMgO se obtiene mejor selectividad hacia butadieno, en comparación con los catalizadores soportados sobre alúmina, lo contrario pasa al usar el reactor de lecho fijo, explicando este hecho por el carácter ácido base del soporte, así como el diferente esquema reaccionante de ambos sistemas.

Soler y col. (1.999)., realizaron un estudio de la DHOX de n-butano en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas, con las alimentaciones de butano y oxígeno separadas y con el uso de un catalizador de VMgO encontraron una mejora sustancial respecto al reactor de lecho fluidizado con alimentación conjunta.

Como resultado *Soler y col. (1.999).*, demostraron el gran potencial que presenta el reactor de lecho fluidizado de dos zonas para realizar la oxidación selectiva, que ocurre siguiendo el mecanismo de Mars Van Krevelen. De esta forma obtienen que la operación en ausencia de oxígeno en fase gaseosa era efectiva en el incremento de la selectividad, donde los aumentos obtenidos en la producción fueron 200 % mayor que la del reactor de lecho fluidizado convencional, en la (Figura II.6) se muestra el esquema del reactor utilizado en el estudio.

En cuanto a la seguridad se determino que este reactor es mas seguro debido a que presenta la segregación de zonas de oxidación y de reducción del catalizador, que impiden la formación de mezclas explosivas. Pero, por otro lado este reactor presenta ciertas limitaciones ya que el catalizador cumple con ciertas especificaciones como por ejemplo que sea reducible, fluidizable, resistente al desgaste y selectivo en condiciones anaeróbicas.

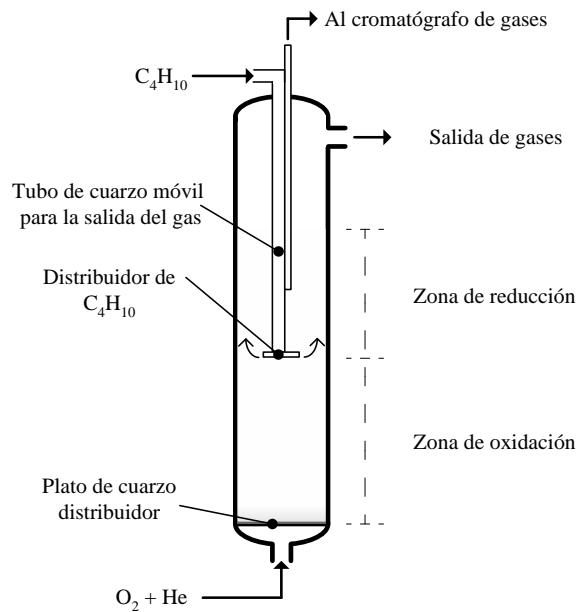


Figura II.6. Esquema del reactor fluidizado de dos zonas

Otro de los reactores fluidizados de dos zonas existente es el reactor tipo riser, utilizado en la unidades de FCC para el craking térmico de hidrocarburos en la industria petroquímica, presenta una desventaja que es la recirculación continua del catalizador entre el reactor y el regenerador y no puede evitarse la entrada de oxígeno al reactor de Deshidrogenación ni la entrada de hidrocarburo al regenerador. En la figura II.7, se muestra la configuración típica de un reactor tipo raiser.

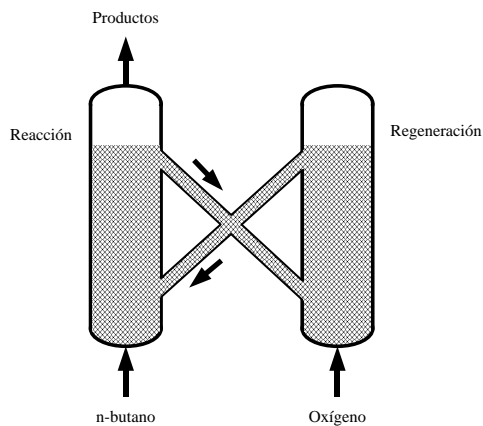


Figura II.7. Esquema de un reactor tipo Riser.

II.6. Influencia de la concentración del catalizador en la DHOX de n-butano utilizando soportes.

También se han realizados estudios con otros catalizadores soportados para observar como es el comportamiento en la selectividad y conversión hacia los productos dando.

Aranda y col. (1995)., estudiaron el efecto de los promotores alcalinos (Li, Na, K, Ce) sobre el desempeño catalítico de los catalizadores basados en NiO-MoO₃ empleados en la DHOX de n-butano y encontraron que disminuyen la actividad pero tienden a incrementar la selectividad hacia butenos y 1,3-butadieno. Al parecer, la presencia de un mayor carácter básico en el catalizador debido al aumento del contenido del promotor alcalino favorece la selectividad, sin embargo su exceso tiende a afectarla negativamente.

Maldonado y col. (1995)., estudiaron el efecto de la adición de cesio como promotor en el desempeño catalítico de los catalizadores NiO-MoO₃ empleados en la DHOX de n-butano y encontraron que el cesio no modifica la estructura del molibdato de níquel a la temperatura ambiente pero dificulta la transformación de la fase α hacia la fase β por medio de calentamiento. Al aumentar el contenido de cesio la actividad tiende a disminuir mientras que la selectividad aumenta independientemente de la presencia de cualquiera de las dos fases (α y β) presentes sobre el molibdato de níquel.

Sham y col. (1998)., estudiaron el efecto de emplear molibdeno como precursor en la preparación de catalizadores MoO₃/alúmina para la DHOX de n-butano y encontraron que los mayores valores de conversión se obtienen cuando los catalizadores son preparados con dicho precursor y para una cantidad de MoO₃

mayor o igual al 4% en peso. Sin embargo, la selectividad resultó ser independiente del precursor empleado.

La selectividad a olefinas es máxima cuando se tiene una proporción semejante de especies monoméricas y diméricas en superficie y está aún más favorecida cuando se tiene menor dispersión de molibdeno en superficie, con probable formación de especies coordinativamente insaturadas $\text{Mo} = \text{O}$, favorecidas en los catalizadores preparados en medio neutro a partir de heptamolibdato de amonio.

Toledo y col. (2000)., estudiaron la DHOX de n-butano con catalizadores basados en óxidos de hierro y cinc (FeZnO) encontrando que a 450°C , la distribución de productos es muy similar tanto en la reacción catalizada como en la no catalizada. Sugieren que la DHOX de n-butano catalizada procede de dos formas distintas, dependiendo de las condiciones de operación. Por un lado, a altas presiones parciales de O_2 se favorece la formación de butenos y la formación de productos de craqueo, los cuales son adsorbidos por el catalizador y desorbidos como CO_2 , mientras que a bajas presiones parciales de CO_2 , el n-butano adsorbido por el catalizador es transformado a 1,3-butadieno.

II.7. Estudios Realizados en La Universidad Central de Venezuela.

En esta sección se muestra un resumen de los trabajos realizados hasta el momento en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Universidad Central de Venezuela.

Blanco y Reinoso (2.000)., determinaron el efecto de la sílica como soporte en la actividad y selectividad de catalizadores tipo VMgO en la DHOX de n-butano, y además evaluaron la influencia de la variación de la relación atómica Mg/V en la fase activa del catalizador. Emplearon la relación molar $C_4/O_2/N_2 = 4/8/88$, un rango de temperaturas de 475-500 °C y tres tiempos de contacto diferentes, 10, 20 y 40 g_{Cat}/mol_{C_4} . Concluyen que a medida que aumenta el contenido de SiO_2 , disminuye la actividad y que la selectividad total a hidrocarburos no saturados desciende sensiblemente cuando el contenido supera el 30 % en un catalizador con una relación $Mg/V = 4$. De los catalizadores estudiados encontraron que los que tuvieron mejor desempeño fueron el A4 ($Mg/V = 4$; 30 % en peso de SiO_2) alcanzando el valor máximo de selectividad de 88 % para un 32 % de conversión y el V3 ($Mg/V = 12$; 30 % SiO_2) con una selectividad de 87 % para una conversión del 30 %.

Briceño en el (2001)., observó el efecto de la temperatura en la variación de la conversión y la selectividad a productos deshidrogenados. A mayor temperatura la conversión del hidrocarburo se ve favorecida, disminuyendo la selectividad a los productos de interés (butenos y butadieno), este hecho se puede explicar ya que el catalizador presenta centros ácidos y se observa la formación selectiva de 2-butenos a bajas conversiones de hidrocarburo y óxidos de carbono a altas conversiones.

Pilonieta et al (2001)., realizó un estudio de la selectividad en la DHOX de n-butano utilizando catalizadores VMgO promovidos con galio y antimonio (que fueron preparados usando diferentes precursores) a diferentes contenidos de vanadio y catalizadores VMgO soportados sobre $\gamma,\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sepiolita. Los catalizadores más activos fueron aquellos preparados con oxalato de vanadilo. La adición de Ga y Sb a los catalizadores no demostró una mejora en la selectividad hacia productos de deshidrogenación. De los catalizadores estudiados se encontró que el más activo y selectivo hacia olefinas especialmente hacia butadieno, fue el catalizador VMgO soportado sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que el contenido del soporte no afecta la distribución final de los productos. Finalmente concluye que la adición de sepiolita no afecta seriamente la selectividad del catalizador VMgO, pero en cierta medida, favorece las reacciones de oxidación frente a las de deshidrogenación.

Granieri y Cuervo (2002)., estudiaron el efecto de los promotores en catalizadores VMgO, empleando como promotores: galio (Ga_1 y Ga_3), antimonio (Sb), molibdeno (Mo) y bismuto (Bi). Los catalizadores VMgO bajo estudio, promovidos con galio (Ga_1 y Ga_3) con relación magnesio-vanadio igual a cuatro ($\text{Mg/V}=4$), se diferencian en el precursor utilizado para su preparación (Ga_1 con metavanadato de amonio y Ga_3 con oxalato de vanadilo). Los autores concluyeron que los catalizadores VMgO promovidos con galio resultaron ser los más activos del grupo, siendo su conversión máxima (a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y tiempo de contacto $5\text{ h}^*\text{gr}_{\text{cat}} / \text{mol}_{\text{n-butano}}$) 12% para Ga_1 y 22% para Ga_3 .

El catalizador VMgO promovido con Ga_3 , presentó una mayor actividad, y selectividades muy similares a las del catalizador promovido con Ga_1 . Esto indica que el precursor utilizado puede tener un efecto en el desempeño catalítico del catalizador. En este sentido se puede predecir que el precursor oxalato de vanadilo beneficia la actividad del catalizador sin afectar la selectividad del mismo.

Los catalizadores de VMgO promovidos con bismuto, molibdeno y antimonio, presentan una conversión máxima (a 550 °C), menor al 10% para el antimonio, y menores de 4% para el bismuto y molibdeno. La selectividad a mono olefinas es muy alta para el molibdeno, y a diolefinas es mayor para el antimonio. El bismuto fue el que mostró el peor comportamiento con la menor actividad y selectividad del grupo (*Granieri y Cuervo 2002*).

Acevedo (2002)., encontró que la temperatura de reacción favorece la conversión de n-pentano, y a medida que se incrementa la conversión, aumenta la selectividad hacia los productos de oxidación que se forman a expensas de los productos deshidrogenados. La selectividad hacia diolefinas y oxigenados se eleva con la conversión mientras que la selectividad a monoolefinas y olefinas totales disminuye. También plantea que, el precursor utilizado en la preparación de los catalizadores influye en su actividad, siendo más activos los preparados con oxalato de vanadilo. Encontró que la adición de galio y antimonio no mejora la selectividad hacia productos deshidrogenados, y que el antimonio influye en la distribución final de los productos de reacción. Además encontró que un aumento en el contenido de vanadio favorece la formación de CO y CO₂.

Este autor encontró que de los catalizadores soportados el más activo y selectivo hacia olefinas, especialmente hacia pentenos, fue el preparado usando 30% en peso α -Al₂O₃, observando además que este soporte no afecta la distribución final de los productos respecto a la obtenida con el catalizador preparado sin soporte.

En el mismo estudio *Acevedo (2002)* evalúa el efecto de los promotores en los catalizadores empleados en la DHOX de n-pentano, así como también el

precursor empleado en su preparación. Como agentes promotores empleó: Galio (Ga) y Antimonio (Sb).

De los catalizadores preparados con metavanadato amónico y promovidos con galio (Ga1 y Ga2), el Ga2 resultó ser el más activo ya que alcanza mayores conversiones a altas temperaturas, lo que puede deberse a su mayor contenido en galio (La relación atómica Mg/V/Ga para el catalizador Ga1 es 4/1/1 y para el catalizador Ga2 es 4/2/2). Los catalizadores preparados con oxalato de vanadilo como precursor (Ga3 y Ga4), resultaron ser más favorables para la DHOX de n-pentano. En este sentido el catalizador Ga3 (relación molar Mg/V/Ga para el catalizador Ga3 es 4/1/1 y para el catalizador Ga4 es 4/2/2), presenta una conversión semejante a la alcanzada por el catalizador no promovido (*Acevedo 2002*).

El autor resalta la importancia del efecto positivo del precursor utilizado en su preparación ya que los catalizadores preparados con oxalato de vanadilo son más activos que los preparados con metavanadato amónico. Estos resultados pueden evidenciar que el precursor utilizado tiene importancia en la selectividad y actividad del catalizador.

Al estudiar la DHOX de n-pentano sobre catalizadores promovidos con antimonio (*Acevedo 2002*), utilizó como precursor metavanadato amónico y diferentes contenidos de vanadio (Sb1 tiene una relación Mg/V/Sb = 4/1/1 y Sb2 tiene una relación Mg/V/Sb = 4/2/2). Observó el efecto negativo de la adición de antimonio sobre la DHOX de n-pentano ya que baja considerablemente la actividad de ambos catalizadores.

De Risi y Rosillo (2.003)., estudiaron la DHOX de n-butano y n-pentano sobre catalizadores VMgO soportados con α -Al₂O₃ y promovidos con galio,

antimonio, bismuto y molibdeno con el fin de determinar el efecto de estos soportes y promotores sobre la actividad y selectividad del catalizador VMgO. Las experiencias las realizaron con una relación molar $C_4/O_2/N_2 = 4/8/88$, un rango de temperaturas de 400-550 °C para el n-butano y de 300-530 °C para el n-pentano y tiempos de contacto iguales a 5, 10 y 15 g_{Cat}/mol_{C_4} . Determinaron que alimentando n-butano el catalizador Alfa-30 ($Mg/V = 4$; 30 % $\alpha-Al_2O_3$) es más activo y selectivo hacia butadieno que el Alfa-31 en todos los rangos de temperaturas estudiados, sin embargo el Alfa-31 es más selectivo hacia butenos. Cuando se alimenta n-pentano el catalizador más activo es el Alfa-31 aunque el Alfa-30 presenta mayores selectividades totales hacia los productos deshidrogenados. Finalmente determinan que los catalizadores promovidos tienen un desempeño catalítico inferior a los catalizadores soportados. El promotor que demostró una mejor conducta catalítica fue el galio, independientemente del alcano alimentado.

Rojas y Padilla (2003)., estudiaron el efecto de la temperatura, composición y el tiempo de contacto, tanto en la selectividad como en la conversión para la DHOX del n-butano empleando un catalizador VMgO soportado sobre 30% en peso de $\alpha-Al_2O_3$ y con relación atómica $Mg/V = 4$. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo operado a presión atmosférica. Establecieron la dependencia de la actividad y de la selectividad con la temperatura, el tiempo de contacto y la composición en la alimentación.

La conversión de n-butano aumenta con la temperatura y el tiempo de contacto y con ella aumenta la selectividad hacia el butadieno, mientras que la selectividad total a hidrocarburos no saturados disminuye. En las experiencias donde se varió la composición de n-butano, la tendencia en la conversión y las selectividades fueron constantes, llegando a predecir que posee una cinética de orden cero para el n-butano.

En cuanto a la variación en la composición molar de oxígeno, la conversión de n-butano aumenta y con ella cambian las selectividades a los productos debido a la relación inherente que existe entre ellas. A pesar de que la composición de agua empleada fue pequeña, la conversión presentó una leve tendencia a disminuir, debido a la adsorción de moléculas de agua sobre los sitios activos de la superficie del catalizador, por lo que la selectividad hacia butenos se vio favorecida, caso contrario del 1,3-butadieno.

CAPITULO III

III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este capitulo se muestra de manera detallada la metodología y procedimiento experimental a seguir para la realización de las experiencias junto con la descripción del equipo.

III.1. Descripción del equipo

A continuación se presenta una descripción detallada de todos los equipos e instrumentos que se utilizaran para la elaboración del estudio experimental de DHOX de n-Butano sobre distintos catalizadores promovidos por vanadio y molibdeno. Esto se realizara en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química en la Universidad Central de Venezuela, Caracas.

III.1.1. Gases.

En la Tabla III.1 se mencionan los gases empleados tanto para la reacción como para el análisis.

Tabla III.1. Lista de gases.

GASES EMPLEADOS EN LA REACCIÓN	GASES EMPLEADOS EN EL ANÁLISIS
- Butano	- Hidrógeno para FID (5.0 Pureza)
- Aire sintético, 80% N ₂ , 20% O ₂ (4.7 Pureza)	- Aire comprimido
- Nitrógeno (4.5 Pureza)	- Aire sintético, 80% N ₂ , 20% O ₂ (4.7 Pureza)

III.1.2. Catalizadores.

Los catalizadores fueron preparados y caracterizados en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química en la Universidad Central de Venezuela, Caracas. 2003-2004

A continuación en la Tabla III.2, se presenta la composición nominal de los catalizadores bases preparados por distintos métodos.

Tabla III.2. Catalizadores Base.

Catalizador	Relación Atómica
Mg/V (Método 1 (ver Apéndice F))	4
Mg/V (Método Español (ver Apéndice F))	4

En la Tabla III.3, se presenta la composición nominal y los precursores utilizados en la preparación de los catalizadores VMgO promovidos con Mo, Ga y soportados con Si.

Tabla III.3. Catalizadores promovidos y soportados.

Catalizador	Relación Atómica	Preparación o Precursor
Mg/V/Mo	4/1/0,1	Oxalato de Vanadilo
Mg/V/Mo	4/1/0,3	Oxalato de Vanadilo
Mg/V/Mo	4/1/0,6	Oxalato de Vanadilo
Mg/V/Mo	4/1/1	Oxalato de Vanadilo
Mg/V/Ga	4/1/0,1	Oxalato de Vanadilo
Mg/V/Ga	4/1/0,3	Oxalato de Vanadilo
Mg/V/Ga	4/3/0,6	Oxalato de Vanadilo
Mg/V/Ga	4/1/1	Oxalato de Vanadilo
Catalizador	Relación Atómica	Contenido del Soporte (% en Peso)
VMg/SiO₂ (30%)Mg/V	4	30

III.1.3. Equipo experimental.

El equipo experimental se encuentra ubicado actualmente en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, el cual se encuentra operando perfectamente y fue puesto en marcha por tesisistas que trabajaron en el mismo anteriormente.

El equipo esta conformado principalmente por un sistema de controladores de flujos, Reactor y Cromatógrafo.

Los sistemas de controladores de flujos máxicos se encuentran conectados a cuatro líneas de gases (n-butano, aire sintético, nitrógeno y nitrógeno de arrastre de

agua, “cuyo ultimo no se va a utilizar”), de marca AALBORG modelo AFC2600D, en donde se introducen los valores de los flujos de alimentación a la unidad de control para así ser controlados. Los gases se encuentran en un punto haciéndose pasar a través de un deshumidificador que está constituido por un lecho de zeolita, permitiendo que las sustancias se mezclen bien y evitando así que alguna humedad llegue al reactor. Seguidamente, los gases entran a un reactor tubular catalítico de lecho fijo para operar en un régimen de flujo pistón; este reactor esta hecho de cuarzo y consta de dos secciones de diámetros diferentes. La primera sección esta 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 encuentra dentro de un horno eléctrico que es controlado mediante un termopar que esta conectado a un controlador PID de marca Omega serie CN9000A. Además, dentro del reactor se encuentra un termopar de Cromel-Alúmina, que permite medir la temperatura del lecho catalítico. En la Figura III.1 se muestran las medidas del reactor.

Adicionalmente, en el equipo forma parte una bifurcación de la alimentación al reactor que esta conectada a una válvula de tres vías que, según sea necesario, permite que los gases de la alimentación ó de los productos de la reacción lleguen al cromatógrafo.

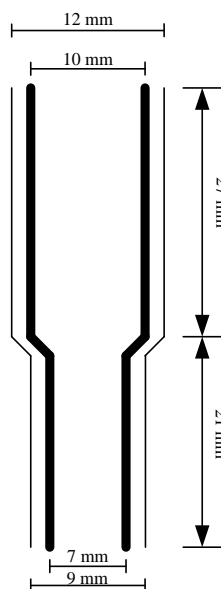


Figura III.1. Esquema del reactor tubular de cuarzo.

Por ultimo, para el análisis de los gases se cuenta con un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo HP4890D, equipado con dos detectores: uno katarométrico (TCD) y otro de llama (FID). Además, el cromatógrafo posee dos columnas para el análisis de gases orgánicos e inorgánicos en forma simultánea.

La columna que le corresponde separar los compuestos orgánicos es la de HP-PLOT/ Al_2O_3 de 50 m x 0.53 mm x 15.0 μm Film Thickness Hewlett Packard part N° 19095P-S25, y la otra columna que le corresponde separar los compuestos inorgánicos, es de zeolita 13X 100/120 mesh Supelco 1-0212 que puede operar hasta una temperatura de 300 °C.

El cromatógrafo esta conectado a un cilindro de aire comprimido que permite accionar un sistema de válvulas que permanecen abiertas aproximadamente por un minuto dejando que entren los gases de una manera automática, a un cilindro de aire

sintético y uno de hidrógeno de alta pureza . En la Figura III.2, se muestra un diagrama completo del equipo a utilizar.

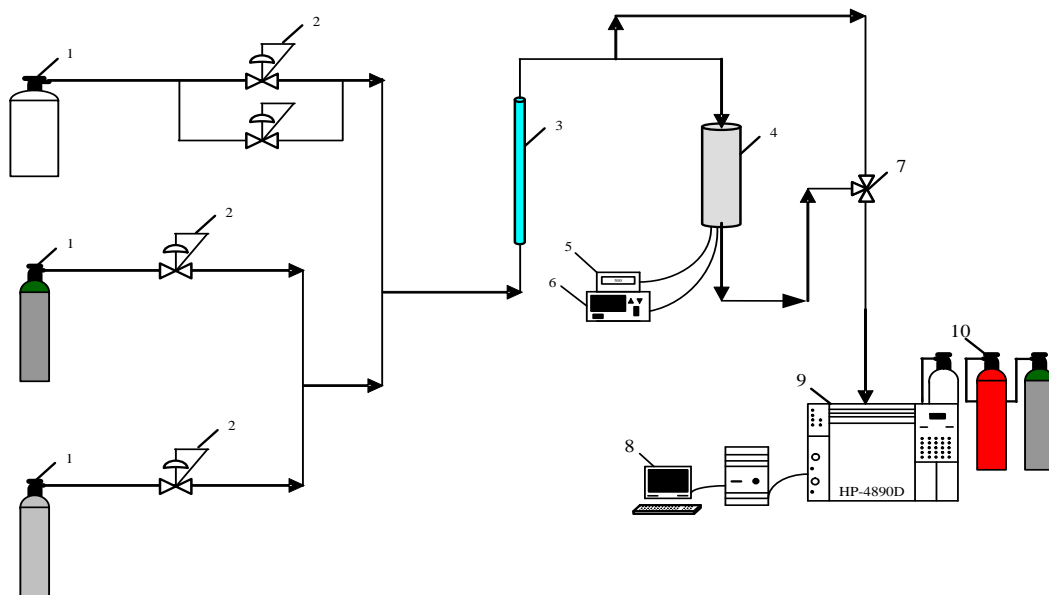


Figura III.2. Diagrama del equipo.

Leyenda:

1. Cilindros a presión de n-butano, aire sintético y nitrógeno.
2. Válvulas de control automático de flujo másico.
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.

III.2. Procedimiento experimental.

A continuación se describe de manera detallada la metodología experimental empleada que se llevará a cabo para la deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre catalizadores de VMgO promovidos con Mo, Ga y soportados con Si.

III.2.1. Preparación del lecho catalítico

La preparación adecuada del lecho catalítico representa un factor importante para lograr una reproducibilidad en la conversión que deben alcanzar las reacciones exotérmicas. Según Van Den Bleek, 1968, los catalizadores se deben tamizar para obtener un tamaño de partícula de $\pm 425 \mu\text{m}$, cuyo tamaño es la relación óptima del diámetro del reactor / diámetro de partícula que debe ser mayor a ocho (8). Además, se dispone en el laboratorio de un material inerte llamado Carborundum que cumple con la relación, lo cual se debe mezclar de forma homogénea con la masa del catalizador con el fin de evitar zonas de altas temperaturas que puedan provocar la desactivación del catalizador por el calor generado durante la reacción. Los catalizadores a utilizar poseen un tamaño de partícula muy fino, por lo cual es necesario compactarlo en forma de pastilla, molerlo y posteriormente tamizarlo para obtener el tamaño de partícula anteriormente mencionado.

Para la preparación de la pastilla se pesan aproximadamente 0,8 gramos que viene siendo el doble de la masa de catalizador deseada (0,400 grs) con la ayuda de una balanza electrónica. Luego la masa pesada se coloca en el orificio del pastillero y se le aplica una fuerza de 5 toneladas durante 2 minutos aproximadamente. Una vez formada la pastilla, esta se tritura poco a poco en un mortero de ágata y se separa a través de un tamiz para obtener un diámetro de partículas comprendido entre 30 y 60 (mesh), con el propósito de obtener el tamaño de partícula deseada ($\pm 425 \mu\text{m}$).

El catalizador con el tamaño apropiado se lleva a un horno donde se seca por un lapso de 24 horas con la finalidad de eliminar la humedad. Una vez seco, se procede a pesar los 0,4 gramos de catalizador y se mezcla con el carborundum en una razón volumétrica de 3:1 hasta obtener una mezcla homogénea para evitar la generación de zonas de altas temperaturas que aceleren la desactivación del catalizador.

III.2.2. Montaje del lecho catalítico en el reactor.

Luego de haber realizado la preparación del lecho catalítico se procede a introducir dentro del reactor de lecho fijo donde ocurrirá la reacción.

Antes de iniciar el montaje del lecho catalítico se recomienda lavar el reactor tubular de cuarzo con Ácido Nítrico (5 %) y con agua destilada con el fin de eliminar cualquier impureza que se encuentre dentro del mismo que pueda contaminar a los catalizadores. Posteriormente se introduce en el horno para su secado.

Luego de haber lavado y secado el reactor tubular de cuarzo se introduce una rejilla circular de acero inoxidable de un diámetro ligeramente menor que el de la sección superior del reactor con una perforación en su centro que permite fijar y centrar el termopar. A continuación se introduce al reactor una primera capa de 2,455 gr de material inerte (carborundum) para conformar el lecho inferior seguida de otra rejilla de acero inoxidable para evitar que las partículas de las capas se mezclen entre sí. La segunda capa constituye el lecho catalítico conformado por la mezcla de catalizador con carborundum, seguido por otra rejilla de acero permitiendo aislar la zona inerte con la zona de reacción, por último se introducen 10,55 gr de carborundum para formar el lecho superior. Se debe tener mucho cuidado en no dejar espacios vacíos entre cada lecho para evitar la presencia de volumen muerto en el reactor.

El propósito de colocar las dos capas del material inerte (carborundum); es el de precalentar los gases y distribuirlos de forma homogénea hacia el lecho catalítico para obtener un perfil turbulento (flujo pistón) y a su vez mantener una distribución uniforme de la temperatura dentro del reactor. Con respecto al lecho ubicado tanto por debajo como por arriba de la zona catalítica debe tener una altura equivalente a 50 partículas, en ese caso la altura mínima correspondiente a la primera capa sería de 2,2 cm., la segunda de 3,3 cm. y la última de 8,8 cm. respectivamente.

En la Figura III.3 se puede observar la ubicación del lecho catalítico, las capas de material inerte y el termopar dentro del reactor tubular de cuarzo.

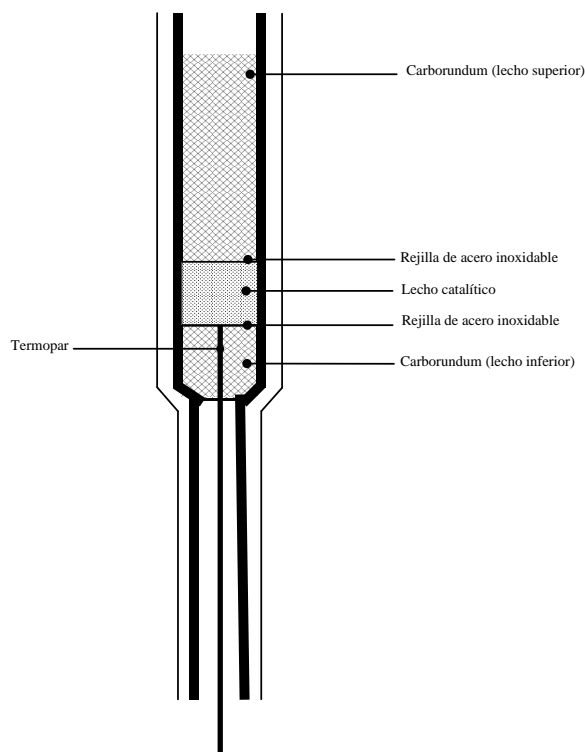


Figura III.3. Montaje del lecho catalítico.

III.2.3. Oxidación del catalizador.

Después de realizar el montaje del lecho catalítico en el reactor se procede a oxidar el catalizador para alcanzar el estado máximo de oxidación (V^{+5}). Para esto se fija un flujo constante de aire de $70 \text{ cc}/\text{min}$, se ajusta el controlador de manera que la temperatura aumente a razón de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde la temperatura ambiente aproximadamente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) hasta $70 \text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndose constante durante una (1) hora. Transcurrido este tiempo se incrementa la temperatura hasta $120 \text{ }^\circ\text{C}$ a razón de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo este valor constante por una (1) hora. Como paso final de la oxidación se debe incrementar la temperatura hasta $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a razón de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, manteniendo esta por tres (3) horas. Pasado este tiempo se disminuye la temperatura a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, donde se debe mantener con un flujo de aire de $50 \text{ cc}/\text{min}$ para mantener oxidado el catalizador mientras no haya reacción y evitar que vuelva a humidificarse.

En la Figura III.4, se muestra gráficamente el protocolo de oxidación del catalizador.

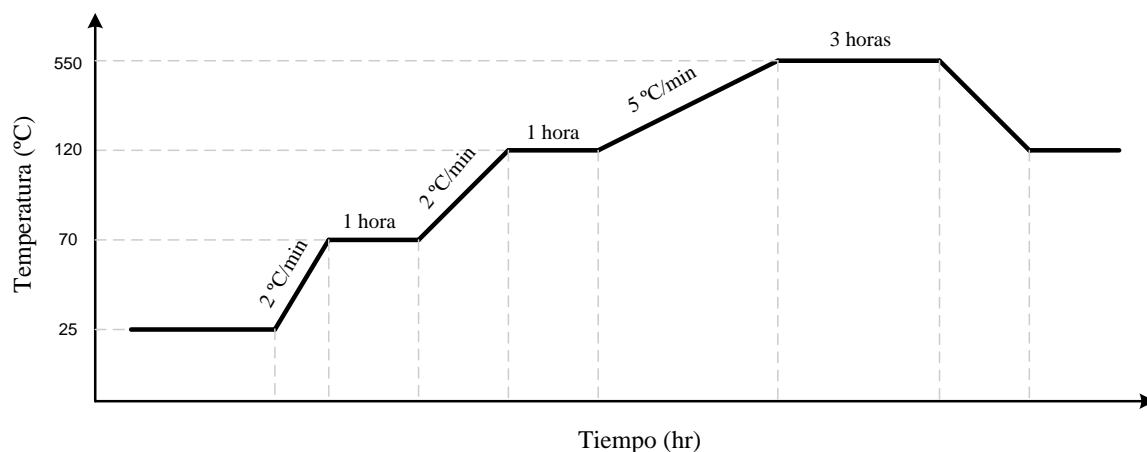


Figura III.4. Rampa de calentamiento para la oxidación del catalizador.

III.2.4. Alimentación de los reactantes.

Luego de haber oxidado el catalizador como se mencionó anteriormente, la mezcla reactante es alimentada al reactor, a presión y temperatura ambiente, con la siguiente relación molar entre sus componentes: $C_4H_{10}:O_2:N_2 = 8/12/80$

En la Tabla III.4, se muestran los flujos volumétricos de los gases de la alimentación para los distintos tiempos de contacto. Dichos flujos se calculan en base al tiempo de contacto y a la composición molar a la que se vaya a trabajar. A pesar que los controladores son de flujo másico, el parámetro que se les fija es un porcentaje del flujo volumétrico máximo de cada controlador. Esto es posible ya que cada controlador es calibrado por el fabricante para el gas que va a manejar.

Tabla III.4. Flujos de los gases alimentados al reactor para una relación molar de 8:12:80 para diferentes tiempos de contactos.

Tiempo de Contacto ($g_{cat}/mol_{Totales}$)	Flujo de n-Butano (cc/min)	Flujo de Aire (cc/min)	Flujo de Nitrógeno (cc/min)
6	131	980	523
25	31	235	125
50	16	118	63

III.2.5. Deshidrogenación Oxidativa (DHOX) del n butano

Una vez fijados los flujos de n-butano, aire y nitrógeno, para el tiempo de contacto que se desee estudiar, se procede a llevar a cabo la reacción de DHOX. En primer lugar se eleva la temperatura del reactor a 400 °C a razón de 3 °C/min, y se esperan 40 minutos para asegurar que el catalizador alcance el estado de oxidación estacionario. A esta temperatura no existe reacción química, por lo que se inyectan

muestras de los gases tanto a la entrada como a la salida del reactor, manipulando la válvula de tres vías que se encuentra en la derivación de la alimentación al reactor. Esto tiene como finalidad cerrar el balance de masa y verificar que lo que entra al reactor es lo mismo que lo que sale cuando no hay reacción química. A continuación se incrementa la temperatura a 540 °C a razón de 5 °C/min para empezar el siguiente barrido de temperaturas: 540, 520, 500, 480, , 480, 500, 520 y 540. Para pasar de una temperatura a otra se debe hacer a razón de 5 °C/min y esperar 40 minutos antes de cada inyección de muestras al cromatógrafo. Esto se logra manipulando apropiadamente el controlador de temperatura del horno. Una vez finalizado el barrido de temperaturas se procede a modificar el tiempo de contacto y/o las composiciones según el plan de experiencias y se repite de manera similar el barrido de temperaturas. Al finalizar la sesión diaria de experimentos, se baja la temperatura del reactor a 120 °C y se mantiene un flujo de aire de 20 ^{cc}/_{min} de aire sintético, con la finalidad de mantener oxidado el catalizador y evitar que se humidifique.

III.2.6. Análisis de productos

El análisis de productos y reactivos se realizará por cromatografía en fase gaseosa empleando un cromatógrafo de gases dotado de un detector katarométrico (TCD), un detector de llama (FID), un convertidor catalítico y un sistema de válvulas de inyección accionadas por aire comprimido, que permiten el análisis simultáneo de todos los componentes mediante dos columnas cromatográficas rellenas: una para los productos inorgánicos y otra para los productos orgánicos. La programación de válvulas y del resto del cromatógrafo se realiza a través de un computador dotado del hardware y software apropiado.

III.2.7. Plan de experiencias

La programación de las experiencias que se llevarán a cabo en este trabajo para la

deshidrogenación oxidativa de n-butano es presentada en la Tabla III.5.

Tabla III.5. Plan de experiencias a realizar.

Catalizador	Relación Atómica	Tiempo de Contacto(τ)	Temperatura (°C)
MgV (Método 1 (ver Apéndice F))	4	6, 25, 50	480, 500, 520, 540
MgV (Método Español (ver Apéndice F))	4		
PROMOVIDOS			
Mg/V/Mo	4/1/0,1		
Mg/V/Mo	4/1/0,3		
Mg/V/Mo	4/1/0,6		
Mg/V/Mo	4/1/1		
Mg/V/Ga	4/1/0,1		
Mg/V/Ga	4/1/0,3		
Mg/V/Ga	4/3/0,6		
Mg/V/Ga	4/1/1		
SOPORTADOS			
VMg/SiO ₂ (30%)Mg/V	4		

Total de Experiencias a realizar: 360

CAPITULO IV

IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en la DHOX del n-butano sobre catalizadores de VMgO soportado sobre SiO₂ (30 % en peso) y promovidos con distintas cantidades de Mo y Ga..

Las experiencias se realizaron utilizando como reactante n-butano a presión atmosférica, con una composición en la alimentación fija (relación molar CH₄/O₂/N₂ = 8/12/80), a tiempos de contacto de 6, 25, 50 (g_{cat}*min/mol_{tot}), y en un intervalo de temperatura de 480-540 °C.

Los resultados obtenidos se analizan con el propósito de observar el efecto que sobre la conversión, y la selectividad hacia productos deshidrogenados, tienen variables como la temperatura, el tiempo de contacto y el método de preparación.

Los productos de deshidrogenación hallados fueron: 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno y el 1,3-butadieno (deseados), mientras que los productos de oxidación total (no deseados) fueron CO y CO₂.

Para todos los catalizadores estudiados primero se realizaron experiencias a niveles de temperatura descendientes, es decir desde la mayor hasta la menor dentro del rango propuesto, y luego para verificar la reproducibilidad de los datos las experiencias se repitieron partiendo de la menor temperatura hasta la mayor.

IV.1. Efecto de la temperatura (T) y el tiempo de contacto (τ).

En términos generales el comportamiento de todos los catalizadores, tanto en función de la temperatura y como del tiempo de contacto, no se ha apartado de lo esperado; es decir; que la conversión aumenta con valores ascendentes de dichas variables.

El aumento de la conversión con la temperatura es una consecuencia directa del hecho que las reacciones químicas son procesos activados, mientras que su dependencia con el tiempo de contacto es una manifestación directa de las oportunidades de reacción que tienen las moléculas de los reactantes.

En todos los casos se observa que la selectividad hacia hidrocarburos no saturados disminuye con el aumento de la conversión la cual pone en evidencia el hecho de que los productos más estables son los de oxidación total CO, CO₂ y H₂O. Excepcionalmente, a muy bajas conversiones, a veces se observa un leve aumento de la selectividad con la conversión lo cual se debe a que la energía de activación para las reacciones de deshidrogenación parcial es levemente superior a la correspondiente a las reacciones de oxidación total. La diferencia es en todo caso muy pequeña por lo que el efecto es solo observable a temperaturas de reacción bajas, en niveles de conversión mínimos y siempre que la precisión de los datos resulte excepcional.

Un análisis detallado de las selectividades muestran que las correspondientes a butenos disminuyen con al conversión, mientras que la del butadieno aumenta. Este comportamiento es típico en reacciones consecutivas. En nuestro caso es fácil entender que los butenos sean productos primarios de reacción y que el butadieno sea un producto secundario. Si aceptamos el principio general de que las reacciones químicas tienen lugar mediante una secuencia de etapas elementales que representen el menor cambio posible, es en general también aceptable que la abstracción de

hidrogeno para formar las dobles ligaduras tenga lugar en forma sucesiva y no simultánea. Ello conduce primero a la formación de hidrocarburos con una sola doble ligadura y a partir de estos a los de doble ligadura. Si bien en nuestros experimentos nunca llegamos a observar para el butadieno un máximo, la selectividad hacia butadieno muestra la tendencia a lograrlo, lo cual representa el comportamiento típico de un producto secundario de reacción que a su vez es meta-estable. En cambio al ser los productos de oxidación total estables, es lógico que muestren selectividades que aumentan constantemente con la conversión.

Un detalle importante a resaltar, es que cualquiera de los hidrocarburos presentes pueden sufrir reacciones de inserción de oxígeno, y cuando esto sucede reaccionan completamente para producir CO, CO₂ y H₂O. Es por esta razón que la concentración de estos productos aumenta siempre con la conversión y poseen características mezcladas de productos primarios y secundarios.

El butadieno si bien es un producto principalmente secundario de reacción, muestra también algunas características de producto primario, ello debido a aquellas moléculas de butenos que no alcanzan a desorberse antes de sufrir la segunda abstracción de hidrogeno.

IV.2. Catalizadores Másicos.

Los catalizadores V-Mg-O másicos, es decir, aquellos preparados sin el agregado de promotores ni de soporte, fueron estudiados a fin de tener datos de referencia contra los cuales comparar el comportamiento de los catalizadores promovidos y soportados, bajo el efecto de las variables que se manipularon.

En nuestro caso solo se han estudiado dos catalizadores másicos: a) V-Mg-O obtenido mezclando soluciones previamente tituladas de los precursores, y b) V-MgO obtenido formando las soluciones in-situ en el momento de la preparación.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura IV.1. Se puede apreciar que, salvo pequeñas diferencias, el comportamiento de ambos catalizadores es muy similar. . Ambos presentan actividades y selectividades hacia los productos deshidrogenados que, teniendo en cuenta los errores experimentales y la diferencia en el procedimiento de preparación, pueden considerarse como iguales. Lo observado tiene una indudable importancia del punto de vista práctico ya que pone de manifiesto nuestra capacidad de reproducir las características de los catalizadores. Ambas series de experiencias involucran cambios en el método de preparación del catalizador, y en empaques diferentes e independientes del lecho catalítico.

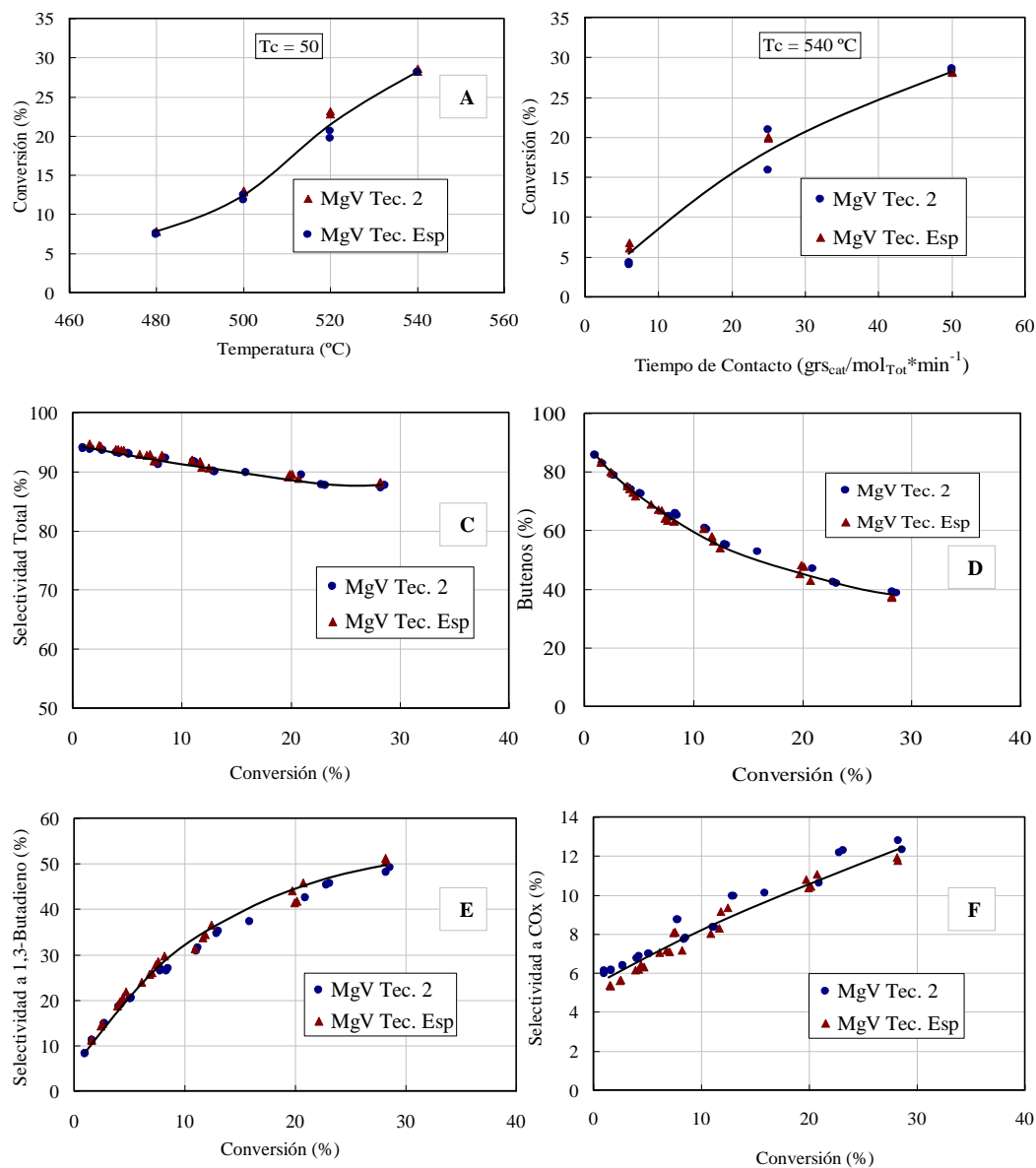


Figura IV.1 Comportamiento de los catalizadores másicos: Conversiones de n-butano en función de la temperatura a un tiempo de contacto de 50 (A) y en función del tiempo de contacto [$gr_{cat} \text{ min}/mol_{tot}$] a una temperatura de 540°C (B) y Selectividades hacia los diferentes productos de la reacción en función de la conversión para todas las temperaturas y todos los tiempos de contacto (C, D, E y F) .

Las figuras IV.1 (D) y(E), muestran un comportamiento similar al encontrado por Téllez y col. (1998), es decir que la selectividad hacia los butenos disminuye con el aumento de la conversión mientras que la correspondiente a butadieno aumenta, lo cual es un comportamiento característico de productos primarios y secundarios de reacción respectivamente.

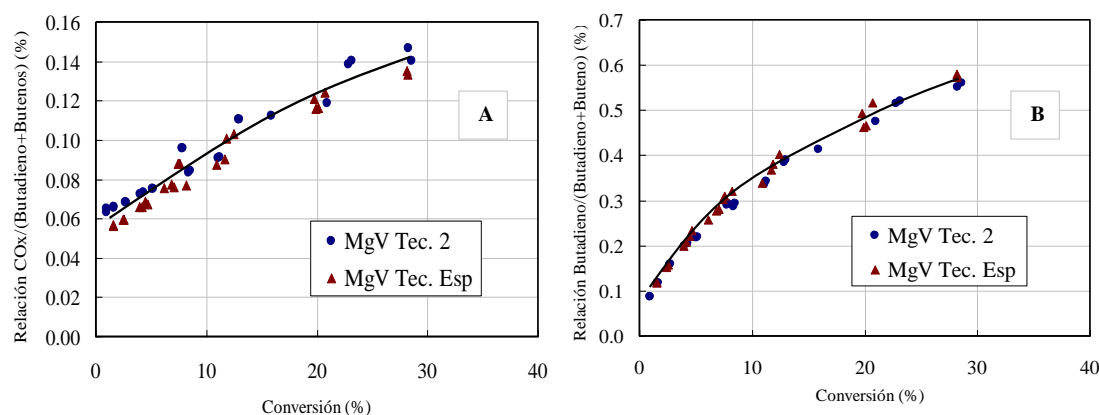


Figura IV.2 Relaciones de selectividades para catalizadores másicos en la DHOX de n-butano.

En la figura IV.2 se muestra la evolución de las relaciones $[CO_x/(butadieno+butenos)]$ y $[butadieno/(butadieno+butenos)]$ en función de la conversión. En ellas están representados la totalidad de los resultados experimentales. Se observa que si ambas relaciones se extrapolan a conversión cero, se obtienen relaciones mayores a cero, lo cual indica que tanto los CO_x como el butadieno son a la vez productos primarios y secundarios de reacción. Además de esto se observa que los datos poseen una tendencia consistente, lo cual hace inferir que el mecanismo de reacción no se altera a medida que aumenta la conversión, sea esta provocada por aumentos de temperatura o del tiempo de contacto.

IV.3. Efecto del promotor utilizado

Los promotores utilizados en este estudio fueron Mo y Ga, añadidos en diferentes concentraciones con el fin de analizar su efecto sobre el comportamiento del catalizador base (V-Mg-O)..

IV.3.1 Serie de catalizadores a base de V-Mg-O promovidos con Molibdeno (Mo).

Los catalizadores promovidos que contienen Molibdeno poseen una relación $Mg/V = 4$, y solo se diferencian básicamente por el contenido de dicho promotor (0.1; 0.3; 0.6; 1.0). Los resultados se muestran en la Figura IV.3. Ahora bien, si se comparan con los catalizadores máxicos que presentan conversiones alrededor del 28 %, estos son mucho menos activos. Entre todos los catalizadores promovidos con molibdeno el mas activo fue el VMgMo(Mo/V=0.1). (Figuras IV.3(A) y (B)), aunque hay que resaltar que la diferencia de conversión con la relación Mo/V igual a 0.1; 0.6 y 1.0 son pequeñas, por lo que se pudiera afirmar que el contenido de molibdeno no afecta significativamente la actividad. La excepción es el catalizador VMgMo(Mo/V=0.3) el cual resultó sensiblemente menos activo que el resto.

La poca actividad de estos catalizadores pudo deberse fundamentalmente al procedimiento de preparación, específicamente al método de agitación, ya que posiblemente en el momento de su secado la mezcla no se homogenizo, afectando de esta forma la distribución de los centros activos en la superficie de los catalizadores.

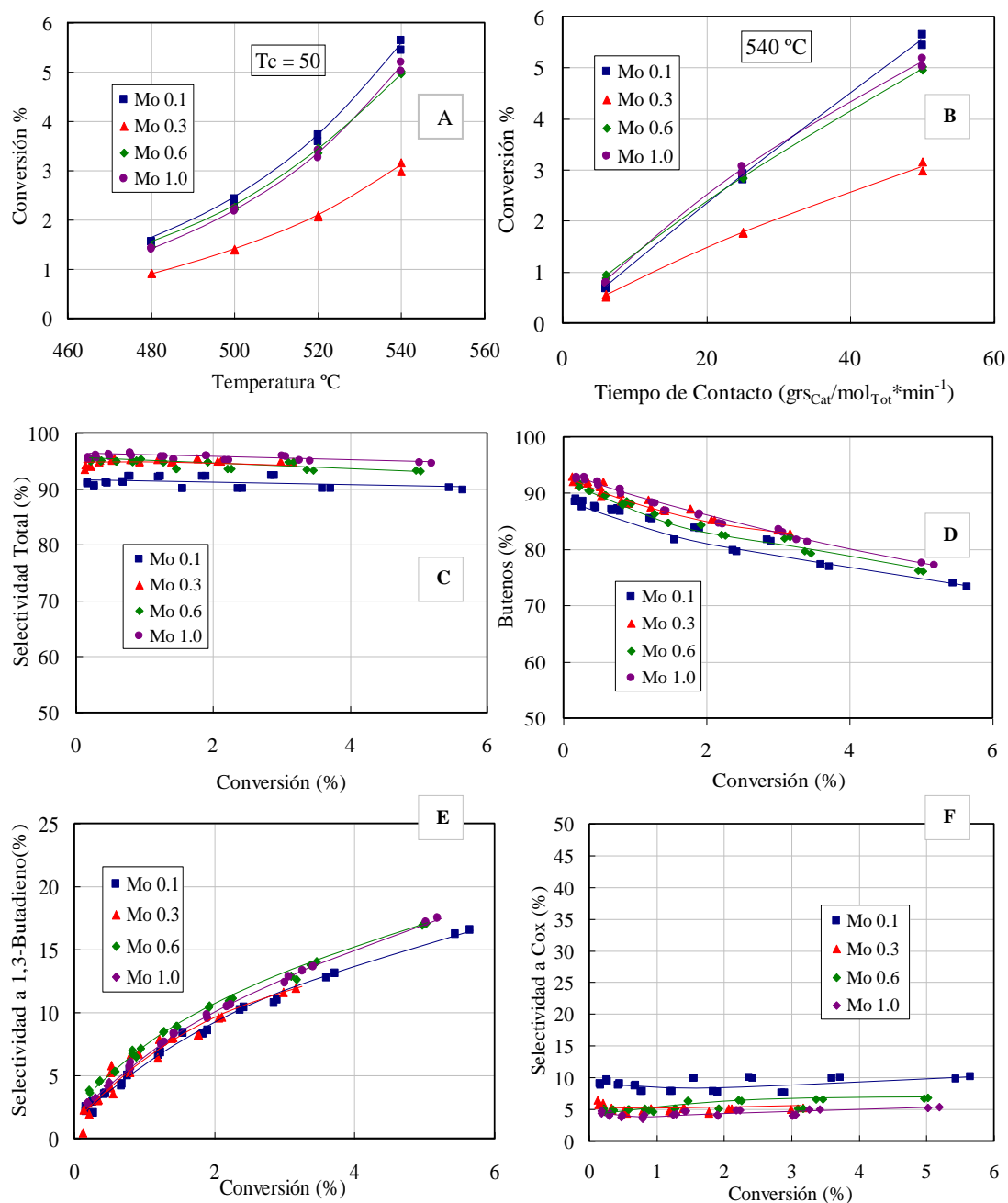


Figura IV.3 Actividad y Selectividad de los catalizadores promovidos con Molibdeno a distintos tiempos de contactos.

Este fenómeno se ve con mayor énfasis en el catalizador Mo 0.3, en el cual la actividad cae alrededor de un 50 % con respecto al resto de los catalizadores promovidos con molibdeno.

En las Figuras IV.3 (C), (D), (E) y (F), se muestra la variación de la selectividad hacia los productos deshidrogenados con la conversión. En todos los catalizadores y para todos los tiempos de contactos (6, 25 y 50 gr_{S_{Cat}}/mol_{Tot}*min⁻¹) y temperaturas de reacción, se obtiene como productos deshidrogenados: butenos, 1,3-butadieno (deseados) y productos oxigenados como CO y CO₂ (indeseados). Se observa que la selectividad hacia butenos disminuye con el aumento de la conversión, al contrario de lo que ocurre con el 1,3-butadieno, ya que en este caso a medida que aumenta la conversión se favorece la reacción consecutiva buteno-butadieno, lo cual concuerda con lo esperable de un mecanismo de reacción como el propuesto por Melo y col (1998) y Briceño (2001).

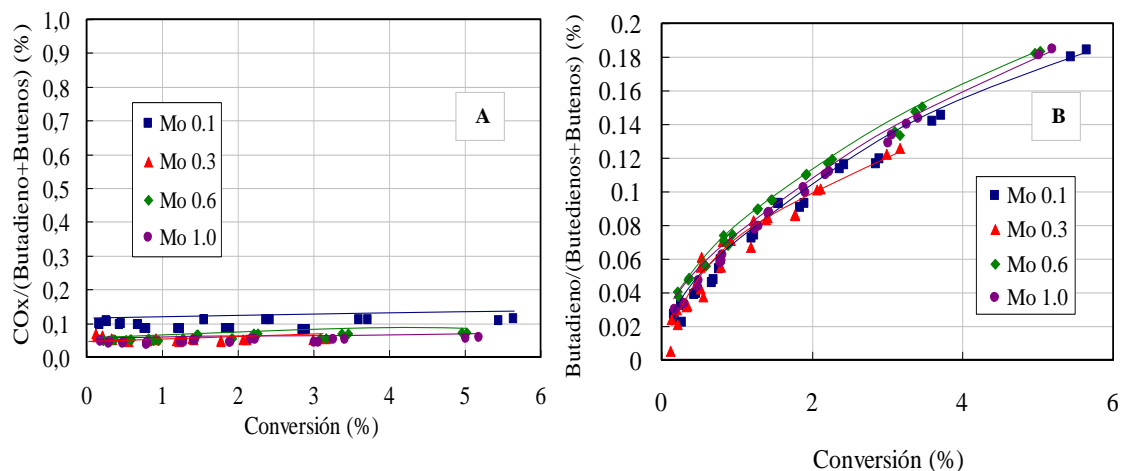


Figura IV.4 Relaciones de selectividades para los catalizadores de Molibdeno en la DHOX de n-butano.

Adicionalmente, en las Figuras IV.3 (D) y (F) se observa que la selectividad a butenos aumenta ligeramente, mientras que hacia los productos COx disminuye con la incorporación del molibdeno coincidiendo con la opinión de Blasco y col (1998). Dado que la incorporación de una mayor cantidad de Mo favorece la obtención de mayores selectividades hacia butenos, a primera vista pudiera interpretarse que en presencia de Molibdeno disminuye el número de centros activos responsables de la oxidación total, bien sea por combustión del n-butano alimentado y/o de los butenos formados.

En la figura IV.3 (E) se observa que la selectividad hacia butadieno en función de la conversión sobre el catalizador VMgMo(Mo/V= 0.6) es levemente mayor a la observada sobre el resto de los catalizadores.

En la figura IV.4 se muestra la evolución de las relaciones [COx/(butadieno+butenos)] y [butadieno/(butadieno+butenos)] en función de la conversión. En ellas están representados la totalidad de los resultados experimentales. Se observa que si ambas relaciones se extrapolan a conversión cero, se obtienen relaciones mayores a cero, cuyo valor depende de la cantidad de molibdeno, lo cual indica que tanto los COx como el butadieno son a la vez productos primarios y secundarios de reacción. Además de esto se observa que los datos poseen una tendencia consistente, lo cual hace inferir que el mecanismo de reacción no se altera a medida que aumenta la conversión, sea esta provocada por aumentos de temperatura o del tiempo de contacto. Probablemente solo varía la cantidad relativa de tipos de centros activos.

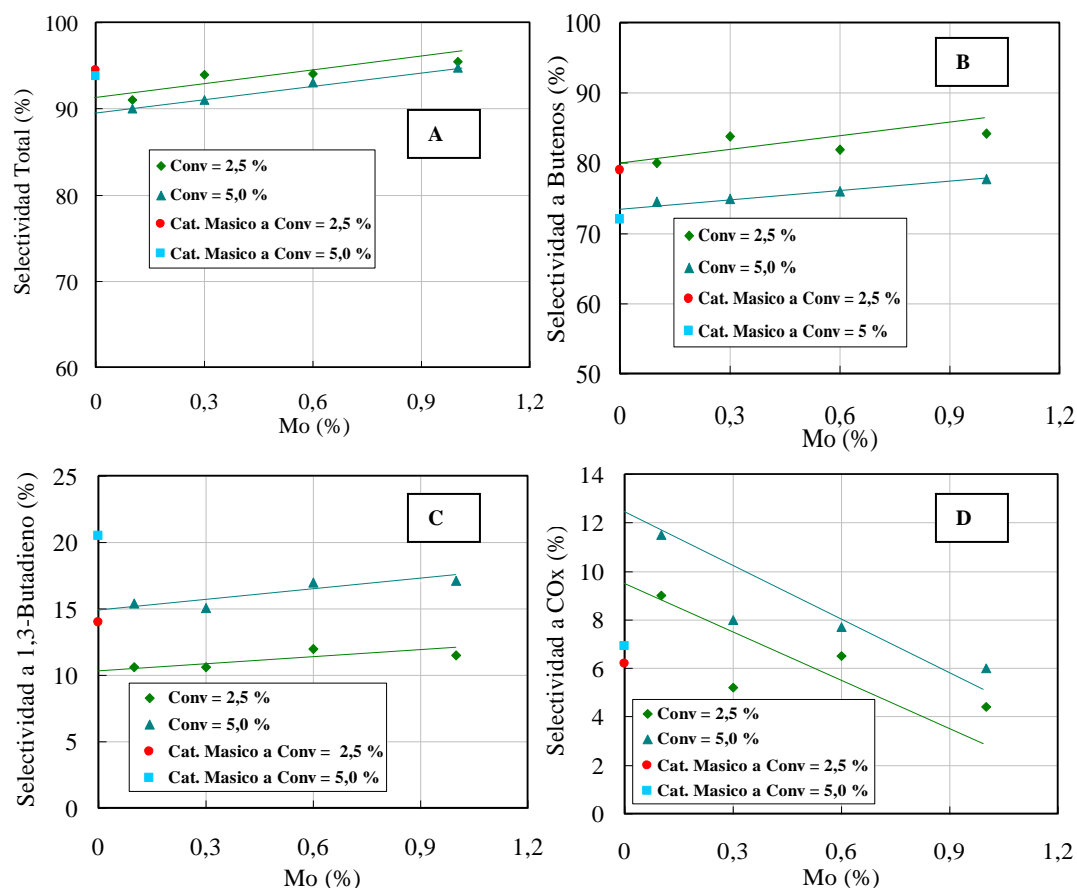


Figura IV.5 Selectividad de los catalizadores promovidos con Molibdeno a distintas concentraciones.

El molibdeno favorece en general la selectividad en la deshidrogenación oxidativa de n-butano a medida que se aumenta su contenido, pero aun cuando esto es así no mejora las características de selectividad observada sobre los catalizadores másicos, lo cual se evidencia en la Figura IV.5. Así, en la Figura IV.5 (A) se observa que la selectividad hacia hidrocarburos no saturados solo se recupera para altos contenidos de molibdeno cuando se las compara con las correspondientes a los catalizadores másicos. En cambio, de acuerdo con la Figura IV.5 (B) pudiéramos decir que el molibdeno favorece la selectividad hacia butenos, y que de acuerdo con la Figura IV (C) desfavorece la selectividad hacia butadieno. En general se observa

que los niveles de selectividad se recuperan con el aumento del contenido de molibdeno, lo cual se nota en forma marcada en la Figura IV.5 (D), pero en todo caso el agregado de este metal no pareciera ser favorable si se tiene en cuenta el notable deterioro de la actividad.

Si se observa la figura IV.5-D, el aumento del contenido de molibdeno se traduce en una disminución del producto no deseado lo cual es positivo. Ahora bien, si observamos al catalizador Mo 0,3, los puntos están muy por debajo del resto, lo que nos hace presumir que hay variables de preparación, cuya identidad desconocemos hasta el momento, que afectan al comportamiento de estos catalizadores. .

IV.3.2 Serie de catalizadores a base de V-Mg-O promovidos con Galio (Ga).

Los catalizadores promovidos que contienen Galio poseen una relación $Mg/V = 4$, y solo se diferencian básicamente por el contenido de dicho promotor (0.1; 0.3; 0.6; 1.0). Ahora bien, si se comparan con los catalizadores básicos que presentan conversiones alrededor del 28 %, estos son mucho menos activos pero de todas formas son más activos que los promovidos con molibdeno (conversión máxima del 5%).

Es importante resaltar que los resultados no concuerdan con los obtenidos utilizando catalizadores preparados en el ITQ (Instituto Tecnológico de Química), que llegan a conversiones cercanas al 45 %. Esto reafirma nuestra sospecha de que no estamos reproduciendo al cien por ciento el procedimiento de preparación y que hay variables de preparación cuya identidad desconocemos y por lo tanto que no controlamos.

Entre todos los catalizadores promovidos con galio, los mas activos fueron aquellos con una relación atómica $Ga/V= 0.3$ y el $Ga/V= 0.6$, como se puede apreciar claramente en las Figuras IV.6(A) y (B), las cuales también muestran que el contenido de galio influye significativamente sobre la actividad.

El catalizador Ga 1.0, presenta una disminución considerable en cuanto a la selectividad total y hacia los butenos, mientras que muestra un aumento considerable hacia la oxidación total, lo cual nos hace inferir que hubo una deficiencia mucho mayor en la preparación de este catalizador.

En las figuras IV.6 (C), (D), (E) y (F), se muestra la variación de la selectividad hacia los productos deshidrogenados con la conversión. Para todos los catalizadores y para todos los tiempos de contactos ($6, 25$ y $50 \text{ gr}_{\text{Cat}} \text{ min/mol}_{\text{Tot}}$), se obtiene como productos deshidrogenados: butenos y 1,3-butadieno que son los deseados y productos oxigenados como CO y CO₂ que son los no deseados. Se observa que la selectividad hacia butenos disminuye con el aumento de la conversión, y lo contrario sucede con la correspondiente al 1,3-butadieno. lo cual concuerda nuevamente con conclusiones de Melo y col (1998) y con lo esperado.

En las figuras IV.6 (E) y (F) se puede observar que a medida que aumenta la concentración de galio disminuye la selectividad hacia 1,3-butadieno y aumenta la selectividad hacia los productos de oxidación total, lo cual indicaría que la adición de galio es desfavorable.

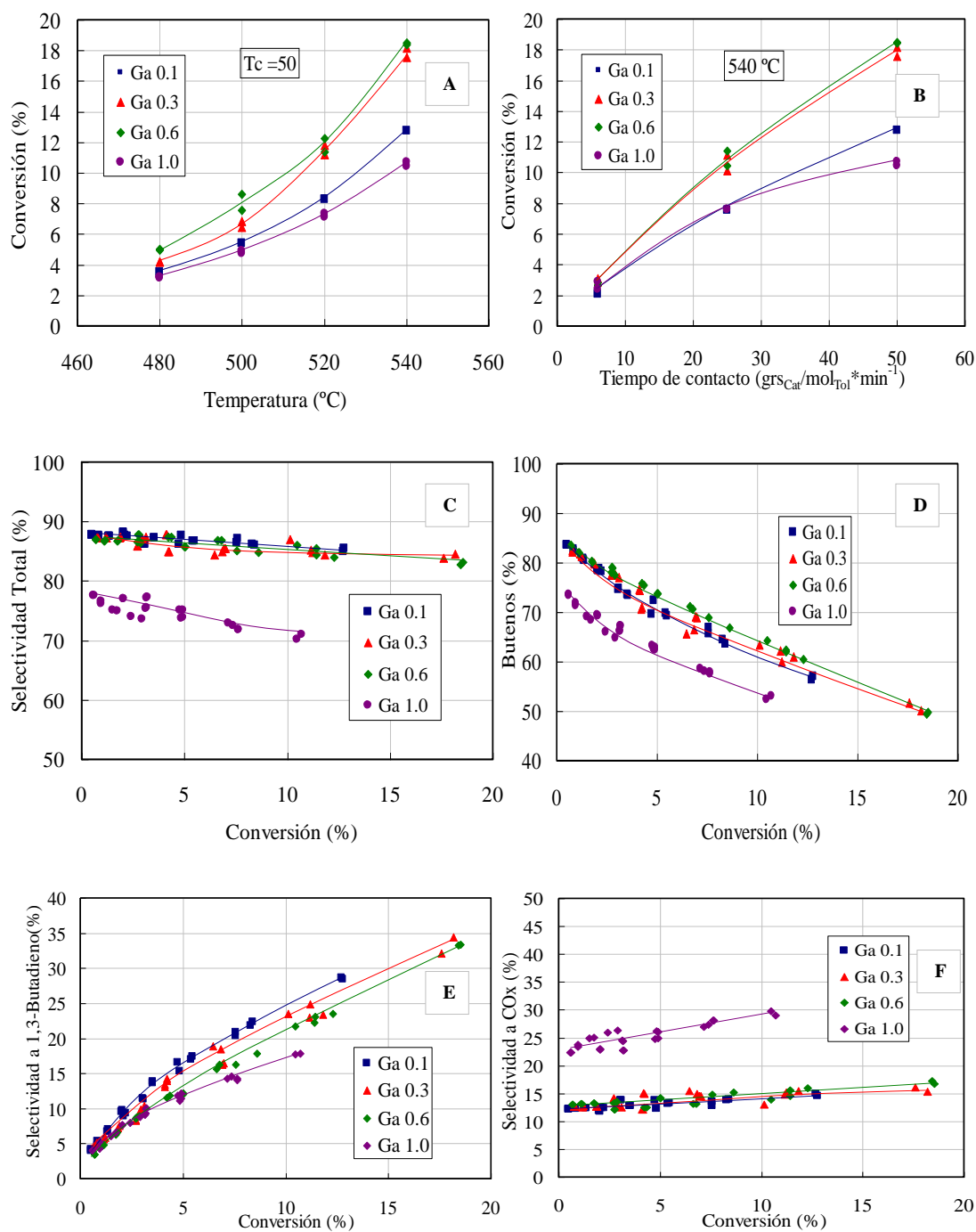


Figura IV.6 Actividad y Selectividad de los catalizadores promovidos con Galio a distintos tiempos de contactos.

En la figura IV.7 (A) y (B) se muestra la evolución de las relaciones $[\text{CO}_x/(\text{butadieno}+\text{butenos})]$ y $[\text{butadieno}/(\text{butadieno}+\text{butenos})]$ en función de la conversión. En ellas están representados la totalidad de los resultados experimentales. Se observa que si ambas relaciones se extrapolan a conversión cero, se obtienen relaciones mayores a cero, cuyo valor depende casi imperceptiblemente con la cantidad de galio, lo cual indica que tanto los CO_x como el butadieno son a la vez productos primarios y secundarios de reacción. Además de esto se observa que los datos poseen una tendencia consistente, lo cual hace inferir que el mecanismo de reacción no se altera a medida que aumenta la conversión, sea esta provocada por aumentos de temperatura o del tiempo de contacto.. En este estudio los datos discordantes en cuanto a selectividad y a la primera relación son los correspondientes al catalizador $\text{CMgGa}(\text{Ga}/\text{V}=1)$ que aparecen como si pertenecieran a otra población. Ello pone de manifiesto que hay variables de preparación que escaparon a nuestro control. La diferencia de comportamiento difícilmente pueda justificarse por otras razones.

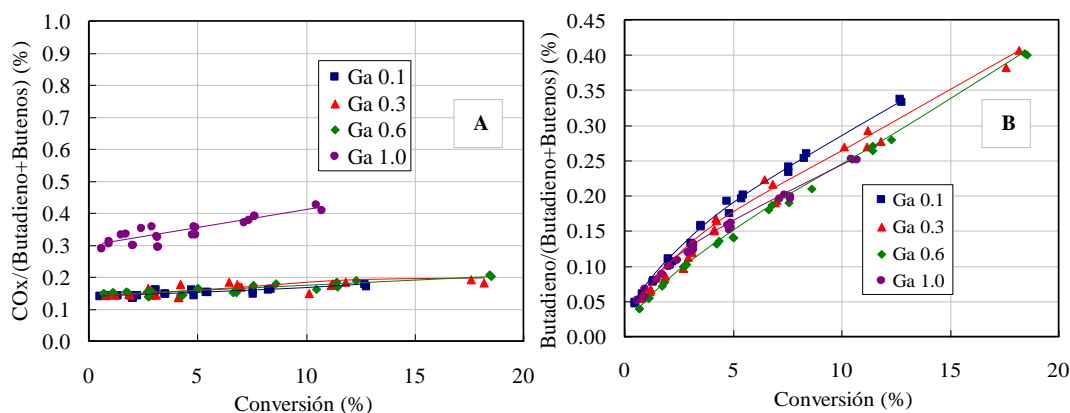


Figura IV.7 Relaciones de selectividades para los catalizadores de Galio en la DHOX de n-butano.

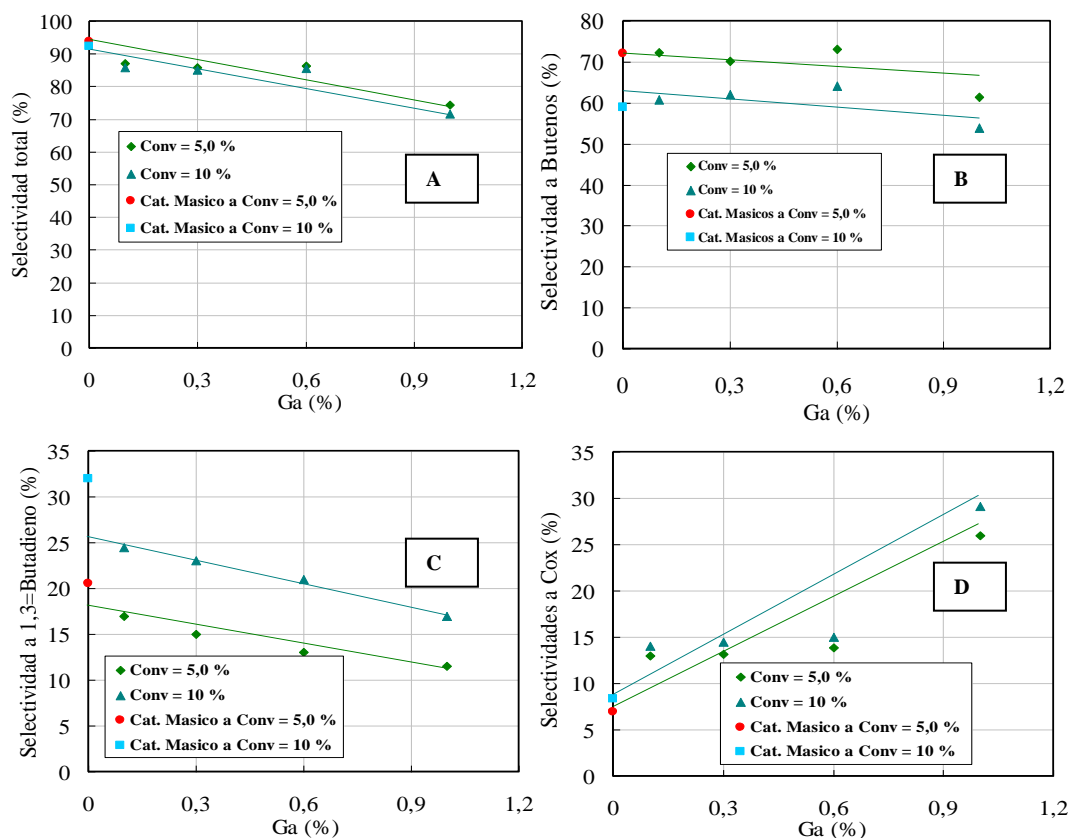


Figura N° IV.8 Selectividad de los catalizadores promovidos con Galio a distintas concentraciones.

En la Figura IV.8 se muestra la variación de las selectividades con el contenido de Ga a iguales niveles de conversión. Como puede observarse el añadido de galio conduce a resultados consistentemente desfavorables. Ello estaría en desacuerdo con lo observado sobre el catalizador VMgGa(Ga/V=1) preparado en el ITQ, incluso en el nivel de actividad. Habrá que preparar de nuevo esta serie de catalizadores cuidando más detalladamente el método de preparación. En la figura se han superpuesto los valores encontrados para el catalizador másico (Ga=0) y como puede observarse el agregado de galio lo desmejora.

IV.4. Efecto del soporte utilizado

El catalizador en estudio tiene un contenido de 30 % en peso de SiO₂ y una relación molar Mg/V = 4 Su comportamiento será comparado con el catalizador estudiado por Blanco y Reinoso (2.000), ya que contiene el mismo contenido en peso y la misma relación molar.

Es importante destacar que a pesar de que los catalizadores máxicos presentan una mayor actividad y selectividad en la deshidrogenación oxidativa del n-butano, no cuentan con las características mecánicas y propiedades físico-químicas necesarias para soportar la atrición, dentro de un reactor de lecho fluidizado.

En las Figuras IV.9(A) y (B), se muestra la actividad que tiene estos catalizadores, cuyo resultado confirma nuevamente lo descrito por Melo y col. (1998), quienes al estudiar la DHOX del n-butano, utilizando catalizadores de vanadio soportado sobre distintos óxidos, determinaron que independientemente de la naturaleza ácido-base del soporte, la conversión aumenta con la temperatura, mientras que la selectividad tiene una tendencia opuesta. Además se observa que el catalizador estudiado por Blanco y Reinoso (2.000), es mucho mas activo que el estudiado en este trabajo. Se asume, que este comportamiento se deba al método de preparación de los catalizadores, que incide negativamente sobre la actividad. Esto se sustenta, con las investigaciones realizadas por López y col. (1998) sobre el sistema VMgO, donde resaltaron el efecto del método de preparación en las propiedades del catalizador.

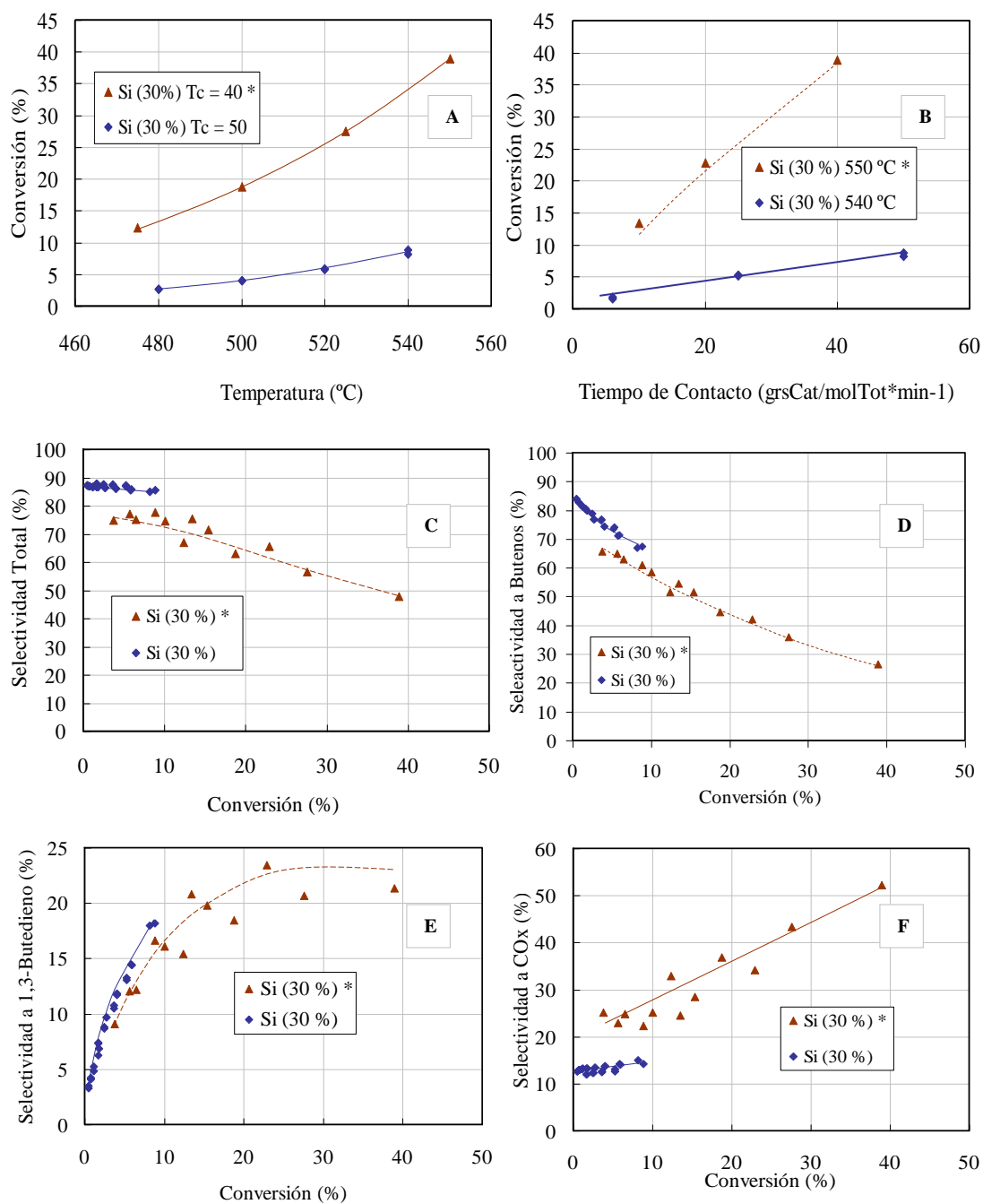


Figura N° IV.9 Actividad y Selectividad de los catalizadores soportados con sílica a distintos tiempos de contactos diferentes. (*Blanco y Reinoso, 2000).

En las Figuras IV.9 (C) y (D), se observa que el catalizador estudiado en este trabajo es mucho más selectivo que el de Blanco y Reinoso (2.000), a pesar que tienen el mismo porcentaje en peso, pero también es mucho menos activo. Las diferencias son difíciles de explicar, pero trabajo realizado después de la conclusión de esta tesis aparentemente determinó la razón de las diferencias de comportamiento encontradas, y estaría relacionada con un detalle del método de preparación que desconocíamos al momento de preparar nuestros catalizadores.

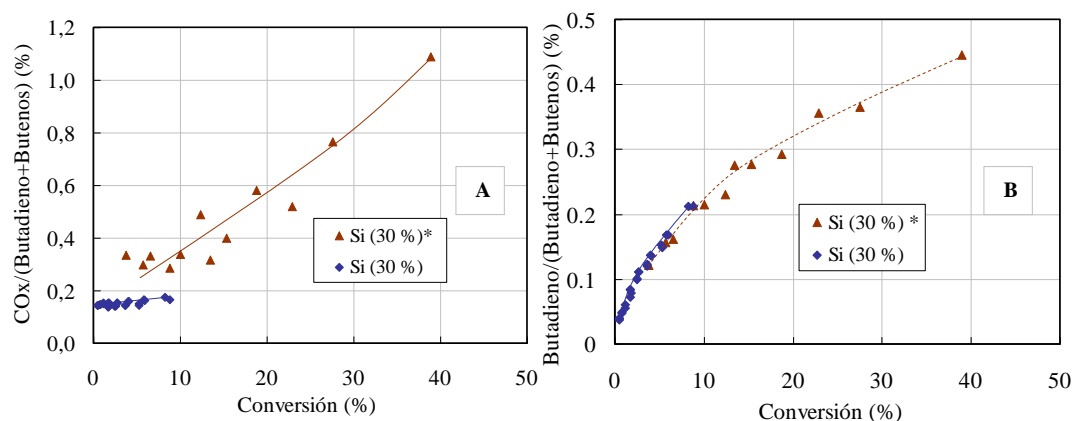


Figura N° IV.10 Relaciones de selectividades para los catalizadores sobre sílica en la DHOX de n-butano (*Blanco y Reinoso, 2000).

En las Figuras IV.9 (E) y (F) y IV.10 (A) y (B), se muestra para ambos catalizadores la variación de la selectividad hacia el 1,3-butadieno con la actividad en la DHOX del n-butano. En ellas se observa que, la selectividad presenta la misma tendencia con el aumento de la conversión, sin apreciarse diferencias significativas, dando a entender que el mecanismo de reacción no se altera con el nivel de conversión ni con el método de preparación. Sin embargo nuestro método de preparación condujo a un catalizador considerablemente más selectivo que puede atribuirse a que no favoreció la formación de los centros activos responsables de la oxidación total.

Por ultimo, es bueno resaltar que los datos obtenidos por Blanco y Reinoso (2.000), se realizaron en otras condiciones, ya que para el momento de la realización de sus experiencias no se contaba con los controladores de flujo, lo que hace presumir los datos obtenidos en este trabajo son mas confiables. Sin embargo esto no es suficiente para explicar las diferencias.

CONCLUSIONES

Catalizadores masicos:

- Se obtienen catalizadores con características similares.
- Existe una reproducibilidad en los datos.

Efecto del promotor utilizado.

Catalizadores promovidos con Molibdeno:

- El molibdeno desmejora de manera significativa la actividad de los catalizadores, comparados con los catalizadores másicos
- El agregado de diversas concentraciones de molibdeno no afecta significativamente la actividad.
- El método de agitación es un factor importante para obtener buenos valores de actividad.
- El molibdeno mejora las características de selectividad de los catalizadores.

Catalizadores promovidos con Galio:

- El Galio desmejora las características selectivas de los catalizadores.
- El Galio desmejora la actividad de los catalizadores.
- El agregado de diversas concentraciones de Galio afecta significativamente la actividad de los catalizadores.
- Existe un problema en la síntesis de estos catalizadores.

Efecto del soporte utilizado:

- El catalizador estudiado por *Blanco y Reinoso (2000)*, es mucho más activo que el estudiado en este trabajo.
- El catalizador estudiado en este trabajo es mucho más selectivo que el estudiado por *Blanco y Reinoso (2000)*.
- La marcada diferencia existente entre estos dos catalizadores se atribuye al método de preparación.

RECOMENDACIONES

- Repetir la serie de catalizadores promovidos con molibdeno y galio utilizando el método de preparación 1, pero cambiando el procedimiento de agitación.
- Ampliar el estudio de la deshidrogenación oxidativa de n-butano utilizando estos catalizadores pero con el empleo de un reactor de lecho fluidizado para evaluar la resistencia a la atricción del catalizador

BIBLIOGRAFÍA

Acevedo, A. (2002). *Deshidrogenación oxidativa del n-pentano sobre catalizadores VMgO soportados y VMgO promovidos con galio y antimonio.* Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Albonetti, S.; Cavan, F.; Trifiró, F., (1996). “Key Aspect Catalyst Deing for the Selective Oxidation of Paraffins”. *Catalysis Review Science Engineering* 38, 413-438.

Armas, N. (2000). *Deshidrogenación oxidativa de n-butano utilizando un catalizador de VMg soportado en SiO₂.* Trabajo de ascenso no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Blasco, T.; López Nieto, J.M.; Dejoz, A.; Vásquez, M.I., (1995). “Influence of de Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalyst on their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane”. *Journal of Catalysis*, 157, 271-282.

Blanco, C. y Reinoso, N. (2000). *Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre catalizadores V-Mg/SiO₂.* Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

Blasco, T., López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I. (1995). Influence of the Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalyst on their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. *Journal of Catalysis*, 157, 271-282.

Blasco, T., Galli, A., J.M., López Nieto, J.M. y Trifiró, F. (1997). Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n-Butane on VO_x/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 169, 203-211.

Briceño, A. (2001). *Mecanismo y Cinética de la Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre un Catalizador V-Mg/SiO₂.* Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

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

Corma, A., López Nieto, J.M., Paredes, N., Dejoz, A., Vásquez, M.I. (1994). “Oxidative Dehydrogenation of Propane and n-Butane on V-Mg Based Catalysts”. *New Development in Selective Oxidation II*, 113-123.

Corma, A., López Nieto, J.M., Paredes, N., Pérez, M., Shen, Y., Cao, H. y Suib, S.L. (1992). Oxidative Dehydrogenation of Propane over Supported Vanadium Oxide Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 72, 213-220.

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

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

Dejoz, A., López Nieto, J.M., Melo, F. y Vásquez, M.I. (1997). Kinetic Study of the Oxidation of n-Butane on Vanadium Oxide Supported on Al/Mg Mixed Oxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 2588-2596.

Granieri, S. y Cuervo, N. (2002). *Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre Catalizadores VMgO promovidos y soportados*. Trabajo Especial de Grado. U.C.V.

Himmelblau, David M. (1997). Principios y cálculos básicos en Ingeniería Química. (6ta ed). México: Prentice-Hall Hispanoamericana.

Lemonidou, A., Tjatjopoulos, G.J. y Vasalos, I.A. (1998). Investigations on the oxidative dehydrogenation of n-butane over VMgO type catalysts. *Catalysis Today*, 45, 65-71.

Levenspiel, O. (1998). Ingeniería de las reacciones químicas. (2da ed). México: Reverte, S.A.

López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I., (1995). Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Vanadium Oxides Supported on Calcined Mg/Al-Hydrotalcite, *Applied Catalysis A*, 132, 41-59.

López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I., O'Leary, W., Cunningham, J., (1998). "Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on MgO-Supported Vanadium Oxide Catalysts". *Applied Catalysis A*, 40, 215-228.

López Nieto, J.M., Dejoz, A., Vásquez, M.I., Coenraads, R., (1997). "The Role of Metal Oxides as Promoters of $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Studies in Surface Science and Catalysis*". *Applied Catalysis A*, 110, 443-452.

López Nieto, J.M., Concepción, P., Dejoz, A., Melo, F., Knözinger, H. y Vásquez, M.I., (2000). "Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y 1-Buteno sobre Catalizadores VO_x/Al_2O_3 Promovidos con K y sin Promotor". *Catalysis Today*, 61, 361-367.

Madeira, Luis., Portera Manuel, (2002). Estado del Arte. *Catalysis Today*, 34-36

Mamedov, E.A., Cortés Coberán, V., (1995). Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-Based Catalysts. The present state of the Art and Outlooks. *Applied Catalysis A*, 127-140.

McKetta, John. (1978). *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. Vol.14. United States of America: Marcel Dekker.

Melo, F., López Nieto, J.M., Vivancos, J.L., Dejoz, A., Vásquez, M.I. (1998). Estudio comparativo de la deshidrogenación oxidativa de n-butano y Butenos sobre Catalizadores basados en Oxido de Vanadio Soportado. Simposio de Cartagena. Colombia.

Owens, L., Kung, H.H. (1993). *J. Catal.* 144, 202.

Perry, Robert. (1990). *Biblioteca del Ingeniero Químico*. (5ta ed.). Vol. 6. México: Mc Graw-Hill.

Perry, Robert, (1996). “Manual del Ingeniero Químico”. Sexta Edición. McGraw-Hill. México. Tomo II, 4-13, 4-41.

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.

Siew Hew Sam, D., Soenen, V. y Volta, J.C., (1990). Oxidative Dehydrogenation of Propane over VMgO Catalysts. *Journal of Catalysis*, 123, 417-435.

Soler, J., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menéndez, M., y Santamaría, J. (1997). Oxidative Dehydrogenation of n-Butane on V/MgO Catalysts. Influence of the type of contactor. *Catalysis Letter*, 50, 25-50.

Soler, J., López Nieto, J.M., Herguido, J., Menendez, M., y Santamaría, J. (1999). Oxidative Dehydrogenation of n-Butane in a Two-Zone Fluidized-Bed Reactor. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 38, 90-97.

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.

Vivancos, J., Melo, F., López Nieto, J.M., Dejoz, A., y Vásquez, M.I., (1998). Estudio comparativo de la DHOX de n-butano y butenos sobre catalizadores de óxido de vanadio soportado. Simposio de Cartagena.

APÉDICES

Apéndice A. Cálculo de los flujos de gases reactantes.

En esta sección se presentan los cálculos que se realizaron para determinar los flujos de gases que alimentan al reactor tubular de cuarzo, correspondiente al n-butano, para un tiempo de contacto igual 6 gr de catalizador/moles de n-butano*min⁻¹, a partir de una relación molar de C₄H₁₀/O₂/N₂ = 8 / 12 / 80.

Los cálculos para los flujos de gases para los tiempos de contacto 25 y 50 se realizaron de forma similar.

A.1 Cálculo del flujo molar total de reactante.

El tiempo de contacto (τ), se expresa de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{W_{cat}}{\dot{F}} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde:

τ : tiempo de contacto (g_{cat} / moles_{totales} · min⁻¹)

W_{cat} : masa de catalizador (g_{cat})

\dot{F} : flujo total de gas reactante (moles_{totales} / min)

$$\frac{W_{cat}}{\dot{F}} = 6 \text{ g}_{cat} / \text{ moles}_{totales} \cdot \text{ min}^{-1}$$

Para una masa de catalizador de 0,4000 g, se tiene que el flujo molar total:

$$\dot{F} = \frac{0,4000 \text{ g}_{\text{cat}}}{6 \text{ g}_{\text{cat}} / (\text{moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1})}$$

$$\dot{F} = 6,67 \times 10^{-2} \text{ moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1}$$

A.2 Cálculo del flujo de n-butano para la alimentación.

De acuerdo a la Ley de Gas Ideal, se tiene que el volumen correspondiente a un mol de gas es de 24500 cc a condiciones normales (25 °C y 1 atm), por medio de la siguiente ecuación:

$$V_{CH_4} \cdot \dot{F} = \frac{\% \text{ molar } CH_4 \cdot \dot{F}}{100} * 24500 \text{ cc} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde:

\dot{V}_{CH_4} : Flujo molar de n-butano (mol/min).

$$V_{CH_4} \cdot \dot{F} = \frac{8 \cdot 6,67 \times 10^{-2} \text{ moles}_{\text{totales}} \cdot \text{min}^{-1}}{100} * 24500 \frac{\text{cc}}{\text{moles}_{\text{totales}}}$$

$$V_{CH_4} \cdot \dot{F} = 130,67 \text{ cc} / \text{min}$$

Se necesito calcular el porcentaje volumétrico que se fija en los controladores. Para ello, se utilizo el rango máximo en el cual opera el mismo.

Para el n-butano este rango de control, está comprendido entre 0 – 500 cc/min, por lo tanto el porcentaje volumétrico correspondiente es:

$$\% Cont_{CH_4} = \frac{130,67 \text{ cc/min} \times 100}{500 \text{ cc/min}} = 26,1 \%$$

A.3 Cálculo del flujo de oxígeno para la alimentación.

Para la determinación del flujo de oxígeno se tiene: relación C_4H_{10}/O_2 es 8/12.
En ese sentido, flujo volumétrico del oxígeno es:

$$\dot{V}_{O_2} = \frac{12 \times \dot{V}_{CH_4}}{8} \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde:

\dot{V}_{O_2} : Flujo volumétrico de oxígeno (cc/min).

$$\dot{V}_{O_2} = \frac{12 \times 130,67}{8} = 196 \text{ cc/min}$$

El oxígeno que se va alimentar proviene de un cilindro de aire sintético con composición 20 oxígeno y 80 % nitrógeno, la cantidad de aire en la alimentación es:

$$\dot{V}_{aire} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{0,20} \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde:

\dot{V}_{aire} : Aire sintético que entra en la alimentación (cc/min).

$$\dot{V}_{aire} = \frac{196}{0,20} = 980 \text{ cc / min}$$

El rango que opera el controlador de aire sintético es entre 0 – 1000 cc/min, entonces el porcentaje correspondiente para este flujo es:

$$\% \text{ Cont}_{aire} = \frac{980 \text{ cc/min} \times 100}{1000 \text{ cc/min}} = 98 \%$$

Por otra parte, el 80 % del flujo de aire contenido en la bombona, corresponde al flujo de nitrógeno, por lo tanto:

$$\dot{V}_{N_2} = \frac{80}{100} \cdot \dot{V}_{aire}$$

Donde:

\dot{V}_{N_2} : Nitrógeno que contiene la bombona de aire sintético.

$$\dot{V}_{N_2} = \frac{80}{100} \times 980 = 784 \text{ cc/min}$$

A.4 Cálculo del flujo de nitrógeno para la alimentado.

Para la determinación del flujo de Nitrógeno (gas inerte) se tiene la relación $C_4H_{10}/N_2 = 8/80$. Por lo tanto el flujo volumétrico del nitrógeno es:

$$\ddot{V}_{N_2} = \frac{80 \times \dot{V}_{CH_4}}{8} \quad \text{Ec. (10)}$$

Donde:

\ddot{V}_{N_2} : Flujo de nitrógeno (cc/min).

$$\ddot{V}_{N_2} = \frac{80 \times 130,67}{8} = 1306,7 \text{ cc/min}$$

Como el aire alimentado contiene un 80% de nitrógeno, se debe agregar el restante, por lo cual:

$$\ddot{V}_{N_2} = (1306,7 - 784) = 522,7 \text{ cc/min}$$

El rango que opera el controlador de nitrógeno es entre 0 – 1000 cc/min, entonces el porcentaje correspondiente para este flujo es:

$$\% \text{ Cont}_{\text{Nitrogeno}} = \frac{522,7 \text{ cc/min} \times 100}{1000 \text{ cc/min}} = 52,3 \%$$

APÉNDICE B. Flujo de gases reactantes y porcentajes en los controladores AALBORG para la experiencia de variación del tiempo de contacto.

Compuestos	Tiempo de Contacto: 6		Tiempo de Contacto: 25		Tiempo de Contacto: 50	
	F. volumétrico (cc/min)	% controlador	F. volumétrico (cc/min)	% controlador	F. volumétrico (cc/min)	% controlador
n-Butano #1 (500)	131	26,1	31	6,3	16	3,1
Nitrógeno # 2 (1000)	523	52,3	125	12,5	63	6,3
Aire # 3 (1000)	980	98,0	235	23,5	118	11,8

APÉNDICE C. Cálculo de la Selectividad, Rendimiento y Conversión.

En este apéndice se presentan los cálculos típicos para la determinación de la selectividad y la conversión en la DHOX del n-butano a partir de la data obtenida por el análisis de los productos de reacción reportada por el cromatógrafo de gases, las cuales son: CO, CO₂, isobutano, n-butano, t-2-Buteno, 1-Buteno, c-2-buteno, 1-3-Butadieno.

El cálculo tipo presentado usa como tiempo de contacto $6 \text{ g}_{\text{cat}}/(\text{mol}_{\text{Tot}} \cdot \text{min}^{-1})$ y una relación molar $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=8/12/80$.

C.1 Cálculo de la Fracción másica.

$$W_i = \frac{A_i}{A_t} \times 100 \quad (11)$$

Donde:

W_i : Fracción másica, (%)

A_i : Área del compuesto “i” (pA·s)

A_t : Área total de todos los compuestos (pA·s)

El siguiente cálculo se presenta para el n-butano a $T = 540 \text{ }^\circ\text{C}$. El área presentada en el cromatograma anexo es 13495515 pA·s, y el área total de todos los compuestos orgánicos es 13739603 pA·s, por lo tanto la fracción másica de este compuesto es:

$$W_i = \frac{13495515}{13739603} \times 100$$

$$W_i = 98,22 \%$$

C.2 Cálculo de la Fracción molar.

$$\eta_i = \frac{W_i}{PM_i \cdot \sum_{i=1}^x \frac{W_i}{PM_i}} \times 100 \quad \text{Ec.(12)}$$

Donde:

η_i : Fracción molar del compuesto “i” (%)

PM_i : Peso molecular del compuesto “i” (g/mol)

$$\eta_i = \frac{98,22}{58 \cdot \left(\frac{98,22}{58} + \frac{0,43}{58} + \frac{0,24}{16} + \frac{0,27}{56} + \frac{0,45}{56} + \frac{0,30}{56} + \frac{0,08}{52} \right)} \times 100$$

$$\eta_i = 97,41 \%$$

C.3 Cálculo del Rendimiento, R_i (%)

El cálculo de los rendimientos se realizó tomando en cuenta los átomos de carbono reactivos, considerando la relación entre el número de átomos de carbono del producto y de la alimentación:

$$R_i = \frac{\eta_i \cdot N_{C_i}}{\sum_{i=1}^x (\eta_i \cdot N_{C_i})} \times 100 \quad \text{Ec.(13)}$$

Donde:

N_{C_i} : Número de átomos de carbono del compuesto “i”

R_i : Rendimiento molar del compuesto “i” (%)

El siguiente cálculo se realiza para el CO, CO₂ a T = 540 °C y una composición de gases reactantes CH₄/O₂/N₂ de 8/12/80:

$$R_{CO,CO_2} = \frac{1,080 \cdot 1}{(1,080 + 4 \cdot (0,427 + 97,413 + 0,247 + 0,462 + 0,281 + 0,090))} \times 100$$

$$R_{CO,CO_2} = 0,272 \%$$

C.4 Cálculo de la Conversión

La conversión molar de n-butano se determinó como la suma de los rendimientos de los productos:

$$X = \sum_{i=1}^x R_i \quad \text{Ec.(14)}$$

Donde:

X : Conversión molar de n-butano (%)

$$X = 0,272 + 0,249 + 0,466 + 0,284 + 0,090$$

$$X = 1,36 \%$$

C.5 Cálculo de la Selectividad

La selectividad hacia un producto “i” se definió en base al porcentaje de moles de carbono de reactivo reaccionado transformado en moles de carbono de producto “i”:

$$S_i = \frac{R_i}{X} \times 100 \quad \text{Ec.(15)}$$

Donde:

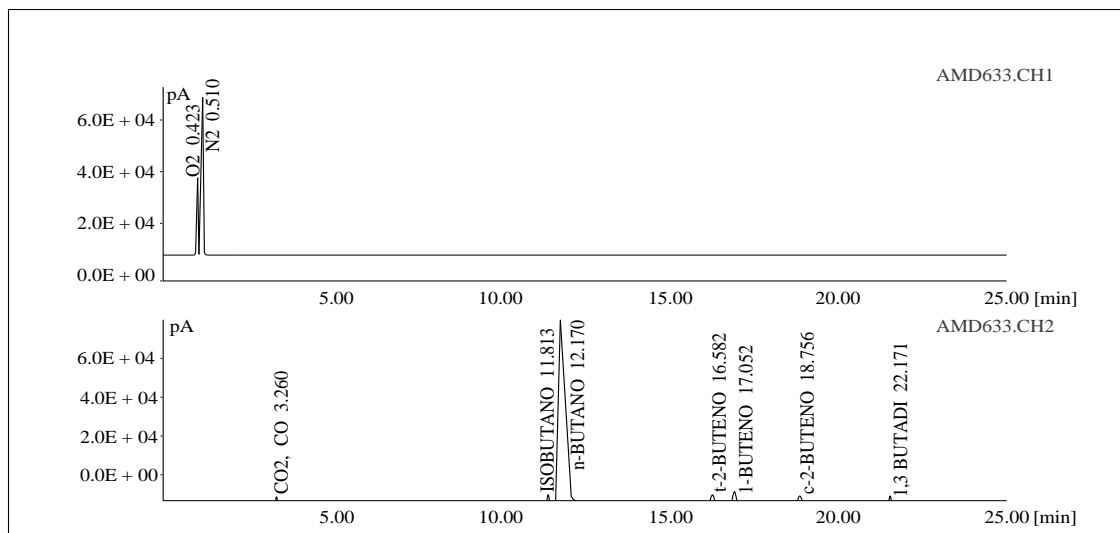
S_i : Selectividad del compuesto "i" (%)

$$S_{\text{CO,CO}_2} = \frac{0,272}{1,36} \times 100$$

$$S_{\text{CO,CO}_2} = 19,99 \%$$

A continuación se presenta el cromatograma correspondiente al análisis del tiempo de contacto $6 \text{ g}_{\text{cat}}/(\text{mol}_{\text{Tot}} \cdot \text{min}^{-1})$, para una relación molar $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ 8/12/80 y una temperatura de $T = 540^\circ \text{C}$.

También se anexa la hoja de cálculo de Microsoft Excel, usada para realizar todos los cálculos mostrados anteriormente.



Data File: D:\Carteluos\Mgv001.CH1

Operator: DFR
Group: TESISTAS
System Name: System 1
File Information: Composición CH₄/O₂/N₂ de 8/12/80. T=540 °C. Tiempo de contacto 6.
Tind = 549 °C. Subiendo de 520 °C.
Injection Date: 31-Oct-2003 17:51:36
Curr. Date: 28-Apr-2004 13:23:30

Acquisition Time : 25.49 [mins]
Injection Volume = 1.0000
Dilution (%) = 100.000
Multiplier = 1.000
Vial # = 1

Instrument Method : PAPA03
Análisis Method :
Calculation Mode: % Area
Nb of integration: 1
Date of last Integration: 31-Oct-2003 18:24:36

#	Name	RT [min]	Area [pA*s]	Amount [%]
1	O2	0,425	36811	13,7745
2	N2	0,513	230428	86,2255

Data File: D:\Carteluos\Mgv001.CH2
Operator: DFR
Group: TESISTAS
System Name: System 1
File Information: Composición CH₄/O₂/N₂ de 8/12/80. T=540 °C. Tiempo de contacto 6.
Tind = 549 °C. Subiendo de 520 °C.
Injection Date: 31-Oct-2003 17:51:36
Curr. Date: 28-Apr-2004 13:23:30

Acquisition Time : 25.50 [mins]
Injection Volume = 1.0000
Dilution (%) = 100.000
Multiplier = 1.000
Vial # = 1

Data File: D:\Carteluos\Mgv001.CH2
Operator: DFR
Group: TESISTAS
System Name: System 1
File Information: Composición CH₄/O₂/N₂ de 8/12/80. T=540 °C. Tiempo de contacto 6.
Tind = 555 °C. Subiendo de 520 °C.
Injection Date: 31-Oct-2003 13:23:30
Curr. Date: 28-Apr-2004 12:26:24

Acquisition Time : 25.50 [mins]
Injection Volume = 1.0000
Dilution (%) = 100.000
Multiplier = 1.000
Vial # = 1

Instrument Method : PAPA03

Análisis Method :

Calculation Mode: % Area

Nb of integration: 1

Date of last Integration: 1-Nov-2004 12:35:50

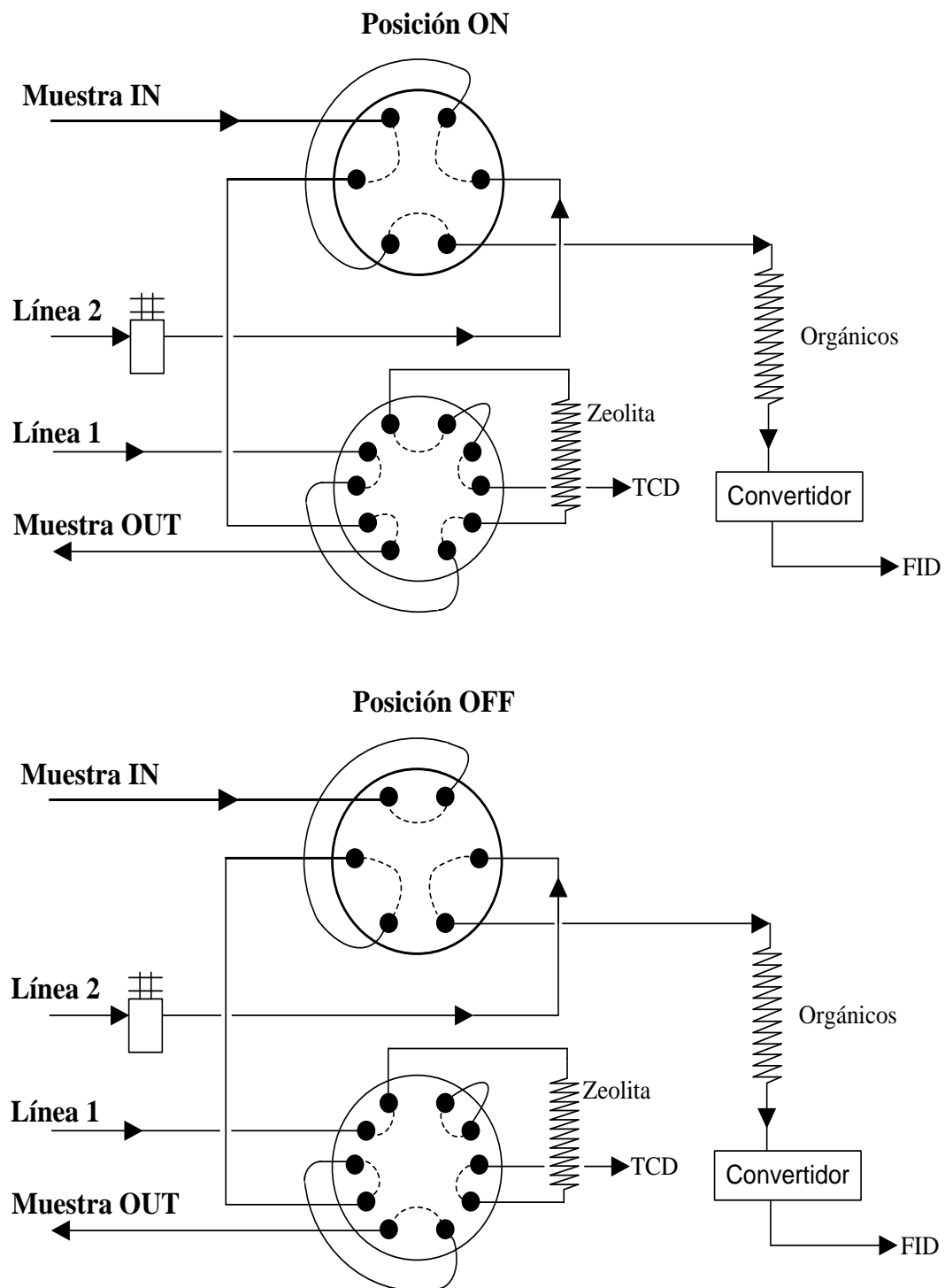
#	Name	RT [min]	Area [pA*s]	Amount [%]
1	CO2, CO	2,575	41263	0,3003
2	ISOBUTANO	10,365	59219	0,4310
3	n-butano	10,712	13495515	98,2235
4	t-2-BUTENO	14,937	32986	0,2401
5	1-BUTENO	15,329	61859	0,4502
6	c-2-buteno	16,733	37620	0,2738
7	1,3 BUTADIENO	21,234	11141	0,0811

TablaC.1: Hoja de cálculo en Microsoft Excel para cada una de las experiencias realizadas.

Fecha	30/10/2003						
Método	PAPA03						
Hidrocarburo	n-butano						
Catalizador	Mg/V=4						
Tiempo de Contacto [min.grcata/mol.totales]	6						
Relación Molar	08/12/80						
Temperatura del indicador (° C)	549						
Temperatura (°C)	540						
N. de Prueba	Mgv001						
Productos	Área (pA*s)	PM	F masica	F molar	Rendimiento	Selectividad	Conversión
CO, CO2	41263	16	0,3003	1,080	0,272	19,995	1,361
ISOBUTANO	59219	58	0,4310	0,427	No	No	
N-BUTANO	13495515	58	98,2235	97,413	No	No	
T2-BUTENO	32986	56	0,2401	0,247	0,249	18,268	
1 BUTENO	61859	56	0,4502	0,462	0,466	34,258	
C2-BUTENO	37620	56	0,2738	0,281	0,284	20,834	
1,3 BUTADIENO	11141	52	0,0811	0,090	0,090	6,645	
Total orgánicos	13739603		100				
Error del Balance (aliment. Salida)	0,68						
O2	36811			13,7746			

N2	230428	86,2254
Total inorgánicos	267239	100

Apéndice D. Diagrama de válvulas del cromatógrafo hp 4890d.



APÉNDICE E. Métodos de análisis del cromatógrafo HP 4890D.**Instrument Method** 11-Oct-2003 12:16:08 Page 1

Instrument Method Name: **PAPA03.MTH**
Operator: Alejandro y Marisela
Group: TESISTAS
Last update: 30-May-2003 10:46:42
File Information:

--- Hewlett Packard 5890 Gas Chromatograph -----

Oven Parameters:

Oven ON
Oven Maximum Temperature: 210 °C
Cryo OFF
Equilibration Time: 1.00 min
Cryo Blast OFF
Cryo Fault OFF
Cryo TimeOut : 30min

Oven Temperature Program

Initial Temperature: 40 °C Initial Time: 2.50 min
Ramp1: 5.00°C/min. Final Temperature 1: 100 °C Final Time 1: 5.00 min
Ramp2: 20.00°C/min. Final Temperature 2: 180 °C Final Time 2: 2.00 min
Ramp3: 0.00 °C/min. Final Temperature 3: 0 °C Final Time 3: 0.00 min

Injector Temperatures

Injector A ON
Injector A temperature: 200 °C

Injector B ON
Injector B temperature: 400 °C

Detectors

Detector A ON
Detector A Temperature: 200 °C

Detector B ON
Detector B Temperature: 250 °C

Auxiliary

Auxiliary temperature: 120 °C

Signal

Signal A: Det A Range: 2 Attenuation: 2
Signal B: Det B Range: 2 Attenuation: 2

Valves

Valve 1 OFF
Valve 2 OFF
Valve 3 OFF

Purge Valve A OFF Time ON: 0.00 min. Time OFF: 0.00 min
Purge Valve B OFF Time ON: 0.00 min. Time OFF: 0.00 min

Time Program
0.10 min: Valve 1 ON
1.00 min: Valve 1 OFF

Inlet Pressure

EPP A:

Pressure Program ON:
Initial Pressure : 0.00 psi Initial Time : 0.00 min
Ramp 1: 0.00 psi/min. Final Pressure 1: 0.00 psi Final Time 1: 0.00 min
Ramp 2: 0.00 psi/min. Final Pressure 2: 0.00 psi Final Time 2: 0.00 min
Ramp 3: 0.00 psi/min. Final Pressure 3: 0.00 psi Final Time 3: 0.00 min
Column Length : 5.00 m
Column Diameter : 530.00 µm
Carrier Gas : He
Vacuum Compensation OFF
Split Flow : 0 ml/mn

EPP B:

Pressure Program ON :
Initial Pressure : 0.00 psi Initial Time : 0.00 min
Ramp 1: 0.00 psi/min. Final Pressure 1: 0.00 psi Final Time 1: 0.00 min
Ramp 2: 0.00 psi/min. Final Pressure 2: 0.00 psi Final Time 2: 0.00 min
Ramp 3: 0.00 psi/min. Final Pressure 3: 0.00 psi Final Time 3: 0.00 min
Column Length : 5.00 m
Column Diameter : 530.00 µm
Carrier Gas : He
Vacuum Compensation OFF
Split Flow : 0 ml/mn

EPP C:

0.00 psi

EPP D:

0.00 psi

EPP E:

0.00 psi

EPP F:

0.00 psi

Keyboard unlocked

Instrument Method

11-Oct-2003 12:16:08 Page 1

Instrument Method Name: **FRIO STANBY. MTH**

Operator: Alejandro y Marisela

Group: TESISTAS

Last update: 30-May-2003 10:46:42

File Information:

--- Hewlett Packard 5890 Gas Chromatograph -----

Oven Parameters:

Oven ON

Oven Maximun Temperature : 100 °C

Cryo OFF

Equilibration Time: 1.00 min

Cryo Blast OFF

Cryo Ambient Temperature: 25 °C

Cryo Fault OFF

Cryo TimeOut : 30min

Oven Temperature Program

Initial Temperature : 40 °C Initial Time : 2.00 min

Ramp1: 0.00°C/min. Final Temperature 1: 0 °C Final Time 1: 0.00 min

Ramp2: 0.00°C/min. Final Temperature 2: 0 °C Final Time 2: 0.00 min

Ramp3: 0.00 °C/min. Final Temperature 3: 0 °C Final Time 3: 0.00 min

Injector Temperatures

Injector A ON

Injector A temperature: 50 °C

Injector B ON

Injector B temperature : 400 °C

Detectors

Detector A OFF

Detector A Tempeprature : 120 °C

Detector B OFF

Detector B Temperature : 120 °C

Auxiliary

Auxiliary oven OFF

Signal

Signal A: Det A Range : 2 Attenuation : 2

Signal B: Det B Range : 2 Attenuation : 2

Valves

Valve 1 OFF

Valve 2 OFF

Valve 3 OFF

Valve 4 OFF

Purge Valve A OFF Time ON: 0.00 min. Time OFF: 0.00 min

Purge Valve B OFF Time ON: 0.00 min. Time OFF: 0.00 min

Time Program

Time Table Empty

Inlet Pressure

APÉNDICE F. Preparación de los catalizadores

Método Español.

1. Preparación de una solución acuosa de oxalato de Vanadilo. Se prepara inicialmente una disolución acuosa de ácido oxálico (24,4g de ácido oxálico en 200 ml de agua desionizada). Esto se hace a temperatura de 70°C y en agitación continua posteriormente se añade 24,075g de metavanadato amónico en polvo. Se mantiene en agitación hasta que se observe el metavanadato disuelto. Luego se enfría la disolución.
2. Preparar un catalizador VMgO. Se disuelve 103,750g de acetato de magnesio en 150 ml de agua desionizada (o menores cantidades manteniendo la relación peso de acetato magnésico y agua). Esta disolución se añade en agitación y a temperatura ambiente a la disolución de oxalato de vanadilo. Las cantidades de vanadio y magnesio dependen de la relación atómica deseada. Posteriormente se elimina el agua. El sólido se seca en estufa a 100 °C durante una noche y después el sólido resultante se trituro y se calcinó en aire 16h a 600 °C, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/minuto.
3. Para preparar un catalizador VMgO/SiO₂. Se disuelven 51,875g de acetato magnésico en 75 ml de agua desionizada. Esta disolución se añade en agitación y a temperatura ambiente la disolución de oxalato de vanadilo. Las cantidades de vanadio y magnesio dependen de la relación atómica deseada. A continuación se añade la sílice, posteriormente se elimina el agua. El sólido se seca en estufa a 100 °C durante una noche y después el sólido resultante se trituro y se calcinó en aire 16h a 600 °C, empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/minuto.

4. Para preparar catalizadores VMgO/Ga y, en general, VMgO/Metal. Añadir la disolución de oxalato de vanadilo. Una sal de galio. La adición de sal de galio se puede hacer directamente a la solución de oxalato de vanadilo. A la solución mixta se le añade la disolución de acetato de magnesio de acuerdo con el procedimiento 2. si se quiere un catalizador soportado sobre sílice o alumina se añade a continuación de acuerdo con el procedimiento 3. el secado y la calcinación es igual a la descrita en el procedimiento 2 y 3.

Método 1.

El método 1, es una variante del método Español y su diferencia radica básicamente en que las soluciones utilizadas como reactivos son previamente tituladas. Mientras que en el método español las soluciones son preparadas in situ.

APÉNDICE G. Encendido y apagado del cromatógrafo HP 4890-D.

En este apéndice se muestra el procedimiento usado para el encendido y apagado del equipo en cada experiencia realizada:

Encendido del equipo

1. Abrir la bombona de hidrógeno que se encuentra detrás del cromatógrafo.
2. Encender el cromatógrafo.
3. Esperar y verificar flujo de 30 cc/min en el detector katarométrico (TCD) y 5 cc/min en el detector de llama (FID).
4. Abrir la válvula de TCD (que dice fija).
5. Esperar y verificar flujo de 30 cc/min en FID.
6. Abrir la válvula de H₂ del TCD en el cromatógrafo. (donde dice abrir am, cerrar pm).
7. Esperar y verificar el flujo en el TCD de 75 cc/min.
8. Abrir la bombona de H₂ de la línea del laboratorio.
9. Abrir la válvula de H₂ del tablero (la del centro, abajo).
10. Abrir la válvula de H₂ en el FID.
11. Esperar y verificar flujo de 40 cc/min en FID.
12. Abrir la bombona de aire sintético (la verde detrás del cromatógrafo).
13. Abrir la válvula de aire en FID.
14. Esperar y verificar flujo de 390-400 cc/min en FID.
15. Presionar el botón de ignición y verificar la llama.
16. Verificar flujo de 75 cc/min en TCD.
17. Mandar el método en la computadora conectada al cromatógrafo.
18. Mandar adquisición.

Apagado del equipo

1. Mandar el método frío stand by.
2. Cerrar las válvulas del cromatógrafo.
3. Cerrar la válvula del tablero.
4. Cerrar la bombona de aire sintético detrás del cromatógrafo.
5. Preguntar si alguien está trabajando con el H₂ de la línea del laboratorio. De no ser así cerrarlo.
6. Si se va a apagar el cromatógrafo completamente se debe esperar que el bombillo rojo se apague.
7. Cerrar el H₂ que esta detrás del cromatógrafo.

Nota:

- Si el cromatógrafo esta encendido se debe comenzar en el paso N° 3 de encendido del equipo.
- No tocar la bombona de aire comprimido.
- Siempre que el cromatógrafo esté encendido debe tener flujo de H₂.