

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
Programa de Doctorado en Ingeniería Ambiental



Tesis Doctoral

Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos Ligeros

Norka Armas Marín

Directores: José Manuel López Nieto
José Papa Annibalini
Tutor: José María Baldasano Recio

Barcelona, mayo 2004



CERTIFICAT DE REONEIXEMENT DE SUFICIÈNCIA INVESTIGADORA

El Director del Departament de Projectes d'Enginyeria, a l'efecte d'atorgar el **Reconeixement de Suficiència Investigadora** prevista a l'art. 6è del R.D. 185/1985, després de comprovar que el doctorand Norka Armas ha aconseguit 38 crèdits dins el programa de doctorat "Enginyeria Ambiental" impartit per aquest Departament, i que té admès amb data 5/07/99 el projecte de tesi doctoral, titulat "**Deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros**" tenint com a director al Dr. José Papa i com a codirector al Dr. José Manuel López Nieto.

Acorda, tal com preveu el Reial Decret 185/1985, concedir-vos el:

REONEIXEMENT DE SUFICIÈNCIA INVESTIGADORA .

Barcelona a 5 de juliol de 1999.

El Director del Departament

El/La Secretari/ària Acadèmic/a del Dept.

Jaume Blasco Font de Rubinat

*A mi madre,
.....pilar fundamental.*

*A José Antonio, Nathaly y Evelyn,
...mis pequeñas flechas.*

“El agradecimiento es la memoria del corazón”

En primer lugar a la Universitat Politècnica de Catalunya, en Barcelona, España, por haber permitido mi ingreso en su programa de Doctorado.

Al Instituto de Tecnología Química en Valencia, España, y todo su personal, encabezados por el Dr. Avelino Corma, quienes contribuyeron en compartir, no solo el material sino dedicación, para la mejor consecución de este estudio.

A la Universidad Central de Venezuela, en Caracas, Venezuela, en cuyos espacios creció y tomó forma este trabajo, y muy especialmente a la Facultad de Ingeniería, quien a través de sus autoridades, Dr. Heybart Acosta Prado y Dr. Rafael Roca, hicieron posible la materialización de los recursos en aras de incentivar y motivar la investigación.

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación, Adscrito al Ministerio de Ciencia y Tecnología, (FONACIT) en Venezuela, quien facilitó buena parte de los medios económicos que permitieron la adquisición de algunos de los equipos instalados en el laboratorio de Refinación y Petróleo, en la Escuela de Ingeniería Química, UCV.

Reconocimiento

Porque a veces aparecen en nuestras vidas seres que nos impulsan y nos motivan a salir adelante, quiero expresar mi reconocimiento al Dr. José M. Baldasano quien me brindo la oportunidad de continuar este doctorado, *Gracias José Maria*, aunque mas de una vez te toco ser “el malo del equipo”.

Y si pude ver mas lejos fue porque me subí sobre los hombros de gigantes, *Gracias José Manuel*, porque con tu apoyo constante, tu incansable dedicación y extraordinaria generosidad al compartir tus vastos conocimientos, me permitieron lograr muchas etapas.

Al Profesor José Papa, quien con su perseverancia, resistencia, entrega, y me faltan adjetivos, consignó una esperanza, convirtiéndose en el apoyo constante a lo largo de este difícil camino. *Gracias Dr. Papa por su paciencia.*

Y en el Laboratorio y otras veces fuera de él, no puedo dejar de mencionar la extraordinaria colaboración de mis amigos, Carlos, Nínive, Adriana B., Adriana A., Legmi, Sandra, Natalia, Luisa, Cristobal, Marisela, Alejandro, Gianfranco, Rafael, Dario, Daniela, así como Nuri y Marcos, gracias por su invaluable dedicación.

Y los que creyeron, y los que están ahí, *GRACIAS a TODOS.*

RESUMEN

Los excedentes de butanos y pentanos de que dispondrá Venezuela es un gran incentivo para el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan transformarlos en productos de mayor valor añadido por vías más ventajosas que las actualmente disponibles. De la revisión bibliográfica, Capítulo 1, surgió un catalizador a base de óxidos de vanadio y magnesio que permitía visualizar la posibilidad de desarrollar una tecnología novedosa para la producción de hidrocarburos no saturados por la vía de la deshidrogenación oxidativa. Estaba claro que de concretarse el desarrollo de esta tecnología, se debería recurrir al uso de reactores de lecho fluidizado o móvil que permiten solventar el potencial explosivo de la mezcla hidrocarburos-oxígeno separando las zonas de oxidación del hidrocarburo de la de oxidación del catalizador, que además ofrecen la ventaja de un aumento sustancial en la selectividad. Como el catalizador disponible no reúne las características necesarias de resistencia a la atrición se propone resolver el problema agregándole un soporte adicional como sílice o alúmina, materiales ya ampliamente usados en reactores del tipo arriba mencionado. Estos sólidos tienen propiedades superficiales que inducen cambios en el tipo de compuestos desarrollados en la fase activa, y debía saberse si esos cambios no afectaban seriamente la posibilidad de desarrollo. El objetivo central de este trabajo fue el de cubrir esta parte del conocimiento con el fin de poder optimizar las características del catalizador. Además, se consideró conveniente hacer un intento de mejorar el comportamiento de la fase activa mediante la incorporación de nuevos elementos, y de estudiar el comportamiento de los catalizadores más interesantes en la

deshidrogenación oxidativa de n-pentano para así tener la posibilidad de evaluar el potencial de extensión de la tecnología.

Para ello, tal como se describe en el Capítulo 2, se preparó una serie de catalizadores y se construyó un equipo que permitiera hacer las experiencias necesarias. A fin de poder dar una interpretación a los cambios de comportamiento que se observaron, hubo que proceder a caracterizar los catalizadores, y los resultados se describen en el Capítulo 3.

Los resultados catalíticos obtenidos se describen y analizan en el Capítulo 4, primero los correspondientes a la deshidrogenación oxidativa de n-butano y luego los correspondientes al n-pentano. Dentro de cada uno de estos apartados se analiza a su vez, el efecto de los soportes y el de los promotores. El soporte que se estudió más extensamente ha sido la sílice y el esfuerzo central estuvo dirigido a cuantificar el efecto que tenía la naturaleza del soporte sobre la actividad y la selectividad, así como la relación Mg/V óptima o el efecto de dilución del soporte. Se observó una disminución de la actividad, mientras que en lo referente a selectividad se observaron cambios en cuanto a la distribución de productos, pero con selectividades globales semejantes a la fase activa pura, hasta un contenido en sílice del 30%. No se observaron cambios sustanciales en cuanto a la relación óptima Mg/V. Se encontró que el catalizador MV4-30 (Mg/V=4, 30% en peso de sílice) tiene características interesantes alrededor del cual, en un futuro pudiera desarrollarse la tecnología. Otros materiales soportados que se encontraron interesantes para futuros estudios fueron los catalizadores Gamma30 (Mg/V=4, 30% en peso de γ -Al₂O₃) y el Alfa30 (Mg/V=4, 30% en peso de α -Al₂O₃).

En lo que respecta a los promotores, sólo se estudiaron algunos (Sb, Bi, Mo y Ga) con resultados interesantes en cuanto a selectividad pero negativos en cuanto a actividad, con la sola excepción del galio, que no afecta la actividad e introduce una mejora en la

selectividad a butadieno. Se aprovechó la oportunidad para verificar el efecto del precursor de vanadio utilizado, llegando a confirmar las ventajas del uso de oxalato de vanadilo.

En lo que respecta a la deshidrogenación oxidativa de n-pentano, se encontró un comportamiento similar al observado con el butano pero con selectividades globales a olefinas menores. Los resultados obtenidos son interesantes pero muestran la necesidad de introducir cambios en el catalizador, los cuales estaban fuera de nuestro interés.

Finalmente, para cuantificar los resultados y trasladarlos a un posible diseño de reactor, surgió la necesidad de desarrollar un programa que permitiera simularlos. Este aspecto se describe en el Capítulo 5 y está centrado en el catalizador MV4-30. El esfuerzo fue, desde nuestro punto de vista, satisfactorio, y dejó una estructura de cálculo disponible para ser utilizado con otros catalizadores y con reactores a escala banco.

En los apéndices se presentan tablas detalladas de datos obtenidos, restringidas a las experiencias más significativas para este estudio.

ABSTRACT

Venezuelan surplus production of butanes and pentanes is a significant incentive for the development of new technologies that will help transforming them into products of added value. From a literature review presented in Chapter 1, a magnesium and vanadium oxide catalyst was found which showed the possibility for the development of a new way to produce non-saturated hydrocarbons through oxidative dehydrogenation. It was obvious that, in case this new technology was feasible, fluidized bed or mobile bed reactors would be needed to reduce the potential for explosive hydrocarbon-oxygen mix by separating hydrocarbon oxidation zones from those of the catalyst. Such a process has the additional advantage of producing a substantial selectivity increase. This catalyst however, does not offer the required attrition resistance characteristics. We propose to resolve this problem by adding an additional support like silica or alumina, materials commonly used in such reactors. Research efforts were dedicated to investigate the feasibility of such approach since these solids have superficial properties capable of modifying the type of compounds developed in the active phase. The main goal of this work was to bridge knowledge gaps in order to keep such approach alive. In order to assess potential extensions of such technology, some effort was dedicate to improve the active phase behavior by adding promoting components, and to analyze the behavior of the most promising catalysts for the oxidative dehydrogenation of n-pentane. As described in Chapter 2, we proceeded to build a lab setup that would allow us to perform experiments and a set of catalysts were prepared. Catalysts were characterized in order to provide a foundation that would allow us to

provide interpretation of observed behavior changes. Results of these activities are detailed in Chapter 3. Experimental data for oxidative dehydrogenation of n-butane and n-pentane are described and analyzed in Chapter 4. For each one of these hydrocarbons, we also analyzed the effect of supporting and promoting components. The most extensively studied support material was silica. The main efforts were directed at quantifying the effect of the support on the activity, selectivity and on the optimal Mg/V ratio, as well as the effect of dilution. With increasing silica content we observed a decrease in activity while selectivity changes were mainly related to the products distribution but with global selectivity values similar to those of pure active phase with up to 30% of silica. No meaningful changes were observed with respect to the optimal Mg/V ratio. We determined that the MV4-30 catalyst (Mg/V=4, 30% weight in silica) had characteristics that would allow a new technology to be developed. Other promising supported catalysts that were found in our study were the Gamma30 (Mg/V=4, 30% weight in γ -Al₂O₃) and the Alfa30 (Mg/V=4, 30% weight in α -Al₂O₃).

Regarding to promoted catalysts, the following promoting agents were studied: Sb, Bi, Mo and Ga. Encouraging results were found in terms of selectivity. However, with the exception of gallium, these components had a negative impact on activity. Gallium did not affect activity values but improved the selectivity towards butadiene. We also had the opportunity to verify the effect of the vanadium precursor used in our studies and we were able to confirm significant advantages in the use of vanadil-oxalate.

For the oxidative dehydrogenation of n-pentane we observed similar results but with lower global selectivity values. Obtained experimental results indicate the need to introduce changes in the catalyst which are outside the scope of this work.

Finally, in order to quantify our results and to show that we would be able to translate them into effective values for reactor design, a software program was developed to simulate the experiments. The software is described in Chapter 5 and its design centers around the MV4-30 catalyst. Research efforts were, in our opinion, satisfactory and they resulted in a framework that could be used with other catalysts and in bank scale reactors.

Appendixes show detailed tables of obtained data for the most meaningful experiments of our study.

Presentaciones

Internacionales

- 1.-“**Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over V-Mg-SiO₂ Catalysts**”, *Armas N., López Nieto J. M., Papa J., Solsona B., Blanco C., y Reinoso N.*, en 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia (2001)
- 2.-“**Oxidative dehydrogenation of n-Butane on SiO₂-supported VMgO mixed oxides catalysts**” *A.Dejoz, T.Blasco, N.Armaz, B.Solsona, M.I.Vázquez, J.Papa, J.M. López Nieto*, 4 World Congress of Selective Oxidation, Berlin, Alemania (2001).
- 3.-“**Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre catalizadores de MgVO soportados y MgVO promovidos con Galio y Antimonio**”, *Armas, N., López Nieto, J.M., Papa, J., Solsona B. y Pilonieta, L.*, XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Margarita, Venezuela (2002).
- 4.-“**The kinetic and mechanism for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over a V-Mg/SiO₂ catalyst**”, *Armas, N., Papa, J., López Nieto, J.M., Solsona B. and Briceño A.*, 17th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 17) Hong Kong, China (2002).
- 5.-“**Oxidative Dehydrogenation of n-Pentane over supported or Promoted VMgO Catalysts**” *Armas N., Papa J., López Nieto J. M., Solsona B. y Acevedo A.* XVIII North American Catalysis Society Meeting. Cancún, Mexico (2003).
- 6.-“**n-Butane Oxidative Dehydrogenation over Supported or Promoted VMgO Catalysts**” *Armas N., López Nieto J. M., Papa J., Solsona B. y Pilonieta L.* 4th European Congreso of Chemical Engineering. Granada, España (2003).

- 7.-**“Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador de Óxido de Magnesio y Vanadio Soportado”**. *Armas N., López Nieto J.M., Papa J., Solsona B., Cayama D., Rojas M, Padilla A.* XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, México (2004).
- 8.-**“n-Butane Oxidative Dehydrogenation on some VMgO supported or promoted catalysts”**. *Armas Marin, Papa, Lopez Nieto, Solsona, De Risi, Rosillo.* 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA, Praga (2004).
- 9.-**“n-Pentane Oxidative Dehydrogenation on some VMgO supported or promoted catalysts”**. *Armas Marin, Papa, Lopez Nieto, Solsona, De Risi, Rosillo.* 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA, Praga (2004).

Nacionales

- 1.- **“Estudio de la adición de galio y antimonio en catalizadores de MgVO para la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano”**, Pilonieta, L.; Papa, J.; López Nieto, J.M.; Armas, N.; 51 Convención Anual de AsoVAC, Táchira, (2001)
- 2.- **“Mecanismo y cinética de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador V-Mg/Sio²”**, Briceño A., Papa J., López Nieto J. y Armas N., 51 Convención Anual de AsoVAC, San Cristobal, Táchira (2001)
- 3.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Pentano sobre catalizadores de MgVO soportados y promovidos galio y antimonio** Acevedo A., Armas N., Papa J., 52 Convención Anual de AsoVAC, Barquisimeto (2002).
- 4.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Pentano sobre catalizadores de MgVO soportados y MgVO promovidos con galio y antimonio”**, Acevedo A., Armas N., Papa J., López Nieto J.M, y Solsona B., Jornadas de Investigación Facultad de Ingeniería, UCV (Jifi2002), Caracas (2002).
- 5.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Pentano sobre catalizadores de VMgO soportados y promovidos”** Armas N., Papa J., López Nieto J. M., Solsona B., De Risi L. y Rosillo C. VI Congreso Venezolano de Química, Margarita (2003).

- 6.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre catalizadores de VMgO soportados y promovidos”** Armas N., Papa J., López Nieto J. M., Solsona B., De Risi L. y Rosillo C. VI Congreso Venezolano de Química, Margarita (2003).
- 7.- **“Desarrollo de un microreactor por pulso para evaluar catalizadores del tipo VMgO en la Deshidrogenación Oxidativa de Hidrocarburos Ligeros”**. Armas, N.; López, J.M.; Papa, J.; Marzuka, S.; Brito, J.; Rivas, H.; Rodríguez, O. y Cacique, V. LIII Convención Anual de la AsoVAC. Maracaibo, (2003)
- 8.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador VMgO/Al₂O₃(30%w)”**. Armas, N.; López, J.M.; Papa, J.; Cayama, D.; Rojas, M. y Padilla, A. LIII Convención Anual de la AsoVAC. Maracaibo, (2003)

Publicaciones

- 1.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre catalizadores de V-Mg-SiO₂”**, Armas N., López Nieto J. M., Papa J., Blanco C. Y Reinoso N., Libro de Resúmenes JIFI2000, p.313 Caracas (2000).
- 2.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador V-Mg”**, Papa J., Armas N., López Nieto J.M., Reinoso N., y Blanco C., Acta Científica Venezolana, **51 (Suplemento 2)**, p. 418 Caracas (2000).
- 3.- **“Oxidative dehydrogenation of n-Butane over V-Mg-SiO₂ Catalysts”**, Armas N., López Nieto J. M., Papa J., Solsona B., Blanco C. and Reinoso N., Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering in a CD, 10 pages in a CD (2001) [Reviewed].
- 4.- **“Mecanismo de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un catalizador V-Mg/SiO₂”**, Briceño A., Papa J., López Nieto J. M., y Armas N., Memorias del V Congreso Venezolano de Química, p. 1074-1077, Maracaibo (2001)
- 5.- **Desarrollo de un modelo cinético para la deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre un catalizador de V-Mg/SiO₂”**, Briceño A., Papa J., López Nieto J. M., y Armas N., Acta Científica Venezolana, **52 (Suplemento 3)**, p. 414 (2001).

- 4.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre catalizadores de MgVO soportados y MgVO promovidos con galio y antimonio”**, Armas N., López Nieto J.M., Papa J., Solsona B. y Pilonieta L., Proceeding del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, CD, pag. 2106-2111 (2002) [Arbitrado]

- 5.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano con catalizadores de MgVO soportados y promovidos”**, Granieri S., Cuervo N., Armas N., López Nieto J.M., Papa J. y Solsona B., Actas de las Jornadas de Investigación Facultad de Ingeniería, UCV (Jifi2002), CD, 3 páginas [Abstract extendido] (2002) [Arbitrado].

- 6.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Pentano sobre catalizadores de MgVO soportados y MgVO promovidos con galio y antimonio”**, Acevedo A., Armas N., Papa J., López Nieto J.M, y Solsona B., Actas de las Jornadas de Investigación Facultad de Ingeniería, UCV (Jifi2002), CD, 3 páginas [Abstract extendido] (2002) [Arbitrado].

- 7.- **“Deshidrogenación Oxidativa de n-Pentano sobre catalizadores MgVO soportados y MgVO promovidos con galio y antimonio”**, Acevedo A., Armas N., Papa J., Acta Científica Venezolana, 53(Sup. 1), 341 (2002).

- 8.- **“Cinética y Mecanismo de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano sobre un Catalizador VMgO soportado en SiO₂”**, Armas N., López Nieto J.M., Papa J., Solsona B. y Briceño A., Rev. Téc.Ing. Univ. Zulia, Vol. 26, Nro.2, p 117-126 (2003).

- 9.- **“n-Butane Oxidehydrogenation over V-Mg-SiO₂ Catalysts”**, Armas N., López Nieto J. M., Papa J., Solsona B., Blanco C., and Reinoso N., Canadian Journal of Chemical Engineering, Submitted for Publication, (2003).

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. EL PETRÓLEO	5
1.2. PRESENCIA DE VENEZUELA COMO PAÍS PETROLERO	8
1.2.1. La Industria Petroquímica en Venezuela	10
1.3. PROCESOS CATALÍTICOS	12
1.3.1. Clasificación	14
1.3.2. La Catálisis Heterogénea	14
1.4. PROCESOS DE OXIDACIÓN SELECTIVA	18
1.4.1. Conceptos Generales	18
1.4.1.1. <i>Reacciones de oxidación parcial</i>	19
1.4.1.2. <i>Reacciones de deshidrogenación</i>	21
1.4.2. Aspectos Termodinámicos en la Deshidrogenación de Alcanos	22
1.4.3. Obtención de Olefinas Ligeras	24
1.4.4. Deshidrogenación Oxidativa	27
1.4.5. Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos Ligeros	29
1.4.5.1. <i>Deshidrogenación Oxidativa de Etano</i>	30
1.4.5.2. <i>Deshidrogenación Oxidativa de Propano</i>	33
1.4.5.3. <i>Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano</i>	35
1.4.6. Mecanismo de reacción para la Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos	41
1.5. OBJETIVOS	46
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51
2.1. EL CATALIZADOR	51
2.1.1. Consideraciones previas	51
2.1.1.1. <i>Tipos de Catalizadores</i>	53

2.1.1.2. <i>Catalizadores de Oxido de Vanadio</i>	55
2.1.1.3. <i>Óxidos de Vanadio Soportado</i>	57
2.1.1.4. <i>El sistema de óxidos mixtos V-Mg-O</i>	64
2.1.2. Preparación de catalizadores	69
2.1.2.1. <i>Método de preparación de los catalizadores</i>	69
2.1.2.2. <i>Catalizadores óxidos de vanadio y magnesio (V-Mg-O)</i>	70
2.1.2.3. <i>Catalizadores de óxidos de vanadio y magnesio soportados</i>	70
2.1.2.4. <i>Catalizadores de óxidos de vanadio y magnesio promovidos con óxidos metálicos</i>	71
2.1.2.5. <i>Caracterización de catalizadores</i>	72
2.2. EL EQUIPO	76
2.3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	81
2.3.1. Preparación del lecho catalítico	82
2.3.2. Montaje del lecho catalítico en el reactor	83
2.3.3. Oxidación del catalizador	85
2.3.4. Alimentación de los reactantes	86
2.3.5. Descripción de un experimento	86
2.3.6. Reproducibilidad de los resultados	87
2.3.7. Cálculo de Conversiones, Selectividades y Rendimientos	89
2.4. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	90
3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	95
3.1. CONSIDERACIONES PREVIAS	95
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	97
3.2.1. Catalizadores V-Mg-O soportados sobre Sílice	97
3.2.1.1. <i>Difracción de rayos X</i>	97
3.2.1.2. <i>Espectroscopia FTIR</i>	101
3.2.1.3. <i>Espectroscopia Raman</i>	102
3.2.1.4. <i>Reflectancia Difusa</i>	104
3.2.1.5. <i>TPR de Hidrógeno</i>	107
3.3. CATALIZADORES V-Mg-O SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA (γ- o α-ALÚMINA)	108
3.3.1. Caracterización de los catalizadores	108

3.3.1.1. <i>Difracción de Rayos X</i>	109
3.3.1.2. <i>Espectroscopia FTIR</i>	112
3.3.1.3. <i>Reflectancia Difusa</i>	113
3.3.1.4. <i>TPR de Hidrógeno</i>	114
3.4. CATALIZADORES V-Me-Mg-O EN LA DHOX DEL n-BUTANO	116
3.4.1. Caracterización de los catalizadores ternarios	116
3.4.1.1. <i>Difracción de Rayos X</i>	116
3.4.1.2. <i>Espectroscopía Infrarroja</i>	120
3.4.1.3. <i>TPR-H₂</i>	123
3.5. CONSIDERACIONES FINALES	125
4. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE ÓXIDOS V-Mg-O PARA LA OXIDACIÓN DE n-BUTANO Y n-PENTANO	129
4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS	129
4.2. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE n-BUTANO	131
4.2.1. Catalizadores V-Mg-O Soportados en sílice	132
4.2.1.1. <i>Efecto del contenido en sílice</i>	134
4.2.1.2. <i>Efecto de la relación atómica Mg/V</i>	142
4.2.1.3. <i>Discusión de resultados</i>	146
4.2.2. Catalizadores V-Mg-O soportados en alúmina	157
4.2.2.1. <i>Catalizadores soportados en γ-Al₂O₃</i>	158
4.2.2.2. <i>Catalizadores soportados en α-Al₂O₃</i>	161
4.2.3. Catalizadores V-Mg-O modificados con óxidos metálicos	165
4.2.3.1. <i>Estudio del sistema Mo-V-Ga</i>	166
4.2.3.2. <i>Catalizadores Mg-V-Me</i>	169
4.3. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE n-PENTANO	172
4.3.1. <i>Consideraciones previas</i>	172
4.3.2. <i>Catalizadores V-Mg-O Soportados</i>	173
4.3.3. <i>Catalizadores V-Mg-O modificados con óxidos metálicos</i>	178
4.3.4. <i>Algunas consideraciones finales</i>	180
5. CINÉTICA DE LA DHOX DE N-BUTANO	187
5.1. CONSIDERACIONES PREVIAS	187
5.2. PARTE EXPERIMENTAL	191

5.3. DESARROLLO DEL MODELO	192
5.4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	199
5.5. SIMBOLOS Y UNIDADES UTILIZADAS	205
6. CONCLUSIONES	209
6.1. INTRODUCCIÓN	209
6.2. EQUIPO EXPERIMENTAL	210
6.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	210
6.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	211
6.4.1. Deshidrogenación oxidativa de n-butano	211
6.4.1.1. catalizadores soportados en Sílice	211
6.4.1.2. Catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	212
6.4.1.3. Catalizadores soportados en α -Al ₂ O ₃	214
6.4.1.3. Catalizadores promovidos	214
6.4.2. Deshidrogenación oxidativa de n-pentano	215
6.5. ESTUDIO CINÉTICO DE LA DHOX DE n-BUTANO	216
6.6. CONCLUSIONES GENERALES	217
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	221
ANEXOS	
ANEXO I: RESULTADOS DE PRUEBAS CATALÍTICAS CON N-BUTANO	237
ANEXO II: RESULTADOS DE PRUEBAS CATALÍTICAS CON N-PENTANO	255
ANEXO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DEL CATALIZADOR MV4-30	263

LISTA DE FIGURAS

1.1.	Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo	13
1.2.	Etapas contempladas en la reacción de superficie	17
1.3.	Mecanismo simplificado para la DHO de n-butano sobre especies de vanadio dispersas (Owens & Kung, 1993)	43
1.4	a) Variación de la actividad catalítica de catalizadores $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos con diferentes óxidos metálicos (López Nieto, 1997). b) Variación de la selectividad a olefinas con la acidez del catalizador durante la DHO de etano, propano y butano (Concepción 1996)	45
2.1.	Actividad y selectividad del vanadio soportado sobre sílice en la deshidrogenación oxidativa de alcanos. Etano (●) 800 K; propano (○) 813 K; butano (△) 793 K	59
2.2.	Modelo propuesto de la coordinación local de la especie V^{5+} en la estructura del silicato (V-silicalita) (Centi, 1991)	62
2.3.	Estructura del ortovanadato magnésico	67
2.4.	Estructura del α -pirovanadato magnésico	67
2.5.	Estructura del metavanadato magnésico	68
2.6.	Controladores de flujo AALBORG AFC2600D	77
2.7.	Baño termostático	78
2.8.	Horno	78
2.9.	Esquema del reactor tubular	79
2.10.	Cromatógrafo de gas HP 4890D	80
2.11.	Diagrama del equipo	81
2.12.	Montaje del lecho catalítico en el reactor	84
2.13.	Rampa de calentamiento para la oxidación del catalizador	85
2.14.	Estabilización de un catalizador (Conversión versus temperatura)	88
3.1.	Difractogramas de rayos-X de fases puras de vanadatos magnésicos: a) meta- MgV_2O_6 ; b) piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$; c) orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$	98
3.2.	Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O con diferente relación Mg/V	99
3.3.	Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre sílice (30% en peso de SiO_2) y relación Mg/V= 1 (a); 4 (b); 8 (c); 12 (d)	100
3.4.	Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre sílice (relación Mg/V= 4) y un contenido de sílice de 0 (a); 30 (b); 50 (c); 70 (d)	101
3.5.	Espectros FTIR de catalizadores VMgO no soportados (a y b) o soportados sobre sílice (c y d). Relación Mg/V= 4 (a y c) ó 12 (b y d)	102
3.6.	Espectros Raman de catalizadores V-Mg-O soportados sobre sílice (relación Mg/V= 4) y un contenido de sílice de 0 (a); 15 (b); 30 (c); 50 (d); 70 (e); 85% (f)	103
3.7.	Espectro de Reflectancia difusa de fases puras de vanadatos magnésicos: a) meta- MgV_2O_6 ; b) piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$; c) orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$	104

3.8.	<p>A: Espectros de Reflectancia difusa de catalizadores VMgO. A: VMgO con relaciones Mg/V de: 1 (a); 4 (b); 12 (c). B: VMgO soportados sobre sílice con relación Mg/V= 4 y contenidos de sílice de: a) 0; b) 30; c) 70; d) 85%</p>	105
3.9.	<p>TPR-H2 de catalizadores V-Mg-O soportados sobre sílice (relación Mg/V= 4) con diferente contenidos de soporte</p>	107
3.10.	<p>Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre α-alúmina: a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 5% en peso de soporte. Símbolos: A= α -alúmina</p>	110
3.11.	<p>Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O soportados sobre γ-alúmina: a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 50% en peso de soporte. Símbolos: G= γ -alúmina</p>	111
3.12.	<p>Espectros FTIR de catalizadores VMgO o soportados sobre α-Al₂O₃. Contenido del soporte del 30% (a) ó 50% (b)</p>	112
3.13.	<p>Espectros de Reflectancia difusa de catalizadores V-Mg-O soportados sobre α-alúmina (A) o γ-alúmina (B). A: a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 5% en peso de soporte. B: a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 5% en peso de soporte</p>	109
3.14.	<p>TPR-H2 de catalizadores V-Mg-O soportado sobre α-Al₂O₃ (30% en peso de soporte): A-30 (relación Mg/V= 4) y A-31 (relación Mg/V= 12)</p>	113
3.15.	<p>TPR-H2 de catalizadores V-Mg-O soportados sobre γ-alúmina: a) relación Mg/V= 12 y 30% en peso de soporte; b) relación Mg/V= 4 y 30% en peso de soporte; c) relación Mg/V= 4 y 50% en peso de soporte</p>	114
3.16.	<p>Difractogramas de rayos-X de catalizadores V-Mg-O promovidos con antimonio: a) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V4+); b) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V5+); c) Mg/V/Sb= 4/2/2 (V5+)</p>	118
3.17.	<p>Difractogramas de rayos x de catalizadores V-Mg-O promovidos con galio: a) Mg/V/Ga= 4/1/1 (V5+); b) Mg/V/Ga= 4/2/2 (V5+); c) Mg/V/Ga= 4/1/1 (V4+); d) Mg/V/Ga= 4/2/2 (V4+)</p>	119
3.18.	<p>Difractogramas de rayos x de catalizadores V-Mg-O promovidos con molibdeno (VMgMo) o bismuto (VMgBi). Símbolos: MM= MgMoO₄; ● MgO; O= Mg₃V₂O₈; P= Mg₂V₂O₇</p>	120
3.19.	<p>Espectros FTIR de catalizadores VMgO promovidos on Ga ó Sb: a) MgVSb₁; b) MgVSb₂; c) MgVSb₃; d) MgVGa₁; e) MgVGa₃</p>	121
3.20.	<p>Espectros FTIR de catalizadores VMgO promovidos on Bi o Mo: a) VMgO con una relación Mg/V= 4 b) MgVBi; b) MgVMo</p>	122
3.21.	<p>TPR-H2 de catalizadores V-Mg-O promovidos con antimonio: a) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V5+); b) Mg/V/Sb= 4/2/2 (V5+); c) Mg/V/Sb= 4/1/1 (V4+); d) Mg/V/Sb= 4/2/2 (V4+)</p>	123
3.22.	<p>TPR-H2 de catalizadores V-Mg-O promovidos con galio: a) Mg/V/Ga= 4/1/1 (V5+); b) Mg/V/Ga= 4/2/2 (V5+); c) Mg/V/Ga= 4/1/1 (V4+); d) Mg/V/Ga= 4/2/2 (V4+)</p>	124
3.23.	<p>TPR-H2 de catalizadores V-Mg-O promovidos con Bi o Mo: a) MgVBi; b) MgVMo</p>	125

4.1.	Repetibilidad de resultados por comparación de la selectividad a hidrocarburos no saturados para el catalizador MV4-50. Primer empaque (1), segundo empaque (2)	134
4.2.	Conversión vs temperatura en la DHOX del n-butano para la serie de catalizadores con variación en el contenido de sílice. (A) Catalizador MV4-0; (B) Catalizador MV4-15; (C) Catalizador MV4-30; (D) Catalizador MV4-50; (E) Catalizador MV4-70	135
4.3.	Selectividad a olefinas C ₄ para diferentes conversiones de n-butano obtenida en la DHOX del n-butano con catalizadores con diferentes contenidos de sílice: 0 (MV4-0) 15 (MV4-15), 30 (MV4-30), 50 (MV4-50) y 70% (MV4-70). Entre corchetes se muestran los máximos de conversión de n-butano alcanzado con cada catalizador. Tiempo de contacto, W/F= 40 (g _{cat} h mol _{C₄H₁₀}) ⁻¹	136
4.4.	Variación de la selectividad a olefinas C ₄ con la conversión de n.butano obtenidas a diferentes tiempos de contacto y diferentes temperaturas de reacción: 475, 500, 525, 550°C. Catalizador MV4-0	138
4.5.	Variación de la selectividad a 1-buteno (a) y butadieno (b) durante la DHOX de n-butano para catalizadores VMgO/SiO ₂ con contenidos de sílice de: 0 (A); 15 (B); 30 (C); 50 (D) y 70% (E)	139
4.6.	Variación de la selectividad a cis-2-buteno (a) y trans-2-buteno (b) durante la DHOX de n-butano para catalizadores VMgO/SiO ₂ con contenidos de sílice de: 0 (A); 15 (B); 30 (C); 50 (D) y 70% (E)	140
4.7.	Mecanismo de reacción para la DHOX de n-butano	141
4.8.	Conversión de n-butano a diferentes tiempos de contacto para varias temperaturas con catalizadores VMgO soportados (30% en peso de SiO ₂) con relación Mg/V= 1 (A); 4 (B); 8 (C) y 12 (D)	142
4.9.	Variación de la selectividad a 1-buteno (a) y butadieno (b) durante la DHOX de n-butano para catalizadores VMgO/SiO ₂ con diferentes relaciones atómicas Mg/. Contenido de sílice 30% en peso	143
4.10.	Selectividad hacia hidrocarburos no saturados versus la conversión en la DHOX del n-butano para la serie de catalizadores soportados en sílice y con diferentes la relación molares de Mg/V (30% SiO ₂ (peso)). (A) Catalizador MV1-30 (Mg/V=1); (B) Catalizador MV4-30 (Mg/V=4); (C) Catalizador MV8-30 (Mg/V=8); (D) Catalizador MV12-30 (Mg/V=12)	144
4.11.	Variación de la selectividad a cis-2-buteno (a) y trans-2-buteno (b) durante la DHOX de n-butano para catalizadores VMgO/SiO ₂ con diferentes relaciones atómicas Mg/. Contenido de sílice 30% en peso	145
4.12.	Conversión de n-butano en función del contenido en sílice del catalizador obtenido durante la oxidación de n-butano sobre catalizadores VMgO/SiO ₂ a una temperatura de 550°C y un tiempo de contacto, W/F, de 40 g _{cat} h/ mol _{C₄H₁₀}	147
4.13.	Variación de la superficie específica (m ² g ⁻¹) en función del contenido de sílice para los catalizadores VMgO/SiO ₂ con una relación atómica constante Mg/V =4	148
4.14.	Variación de la relación de selectividades [CO _x /(butadiene+butenes)] en función de la conversión para catalizadores con diferentes contenidos	

	de sílice, a un tiempo de contacto igual a $40 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/ mol}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ y una relación atómica $\text{Mg/V}=4$	149
4.15.	Variación de la relación [butadieno/butenos] con la conversión para catalizadores con diferentes contenidos en sílice a un tiempo de contacto constante de $40 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/ mol}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ y una relación atómica $\text{Mg/V}=4$	149
4.16.	Variación de la selectividad hacia diferentes olefinas en función del contenido en sílice para dos niveles de temperatura y a conversión constante del 20%	150
4.17.	Selectividades a olefinas C_4 en función del contenido de sílice en el catalizador obtenido en la oxidación de n-butano a 525 y 550°C y una conversión constante de n-butano del 20%. (O = otho- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$; P = pyro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$; M = meta- MgV_2O_6)	151
4.18.	Variación de la relación [$\text{COx}/(\text{butadieno}+\text{butenos})$] con la conversión de n-butano para catalizadores $\text{VMgO}/30\%\text{SiO}_2$ con diferentes relaciones atómicas Mg/V , a un tiempo de contacto constante igual a $40 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/ mol}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$	152
4.19.	Variación de la relación [butadieno/butenos] con la conversión de n-butano para catalizadores $\text{VMgO}/30\%\text{SiO}_2$ con diferentes relaciones atómicas Mg/V , a un tiempo de contacto constante igual a $40 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/ mol}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$	152
4.20.	Variación de la Selectividad a 1-buteno, 2-butenos (cis y trans) y butadieno con la relación Mg/V de catalizadores $\text{VMgO}/30\%\text{SiO}_2$ a un tiempo de contacto constante igual a $40 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/ mol}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$	153
4.21.	Selectividad hacia olefinas leídas a conversión constante del 20%, en función de la relación atómica Mg/V de catalizadores $\text{VMgO}/30\%\text{SiO}_2$ para dos niveles de temperatura (525 y 550°C). (O = otho- Mg_3V_2 ; P = pyro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$; M = meta- MgV_2O_6)	154
4.22.	Variación de la conversión de n-butano con la temperatura de reacción (a) y variación de la selectividad a butenos (b), butadieno (c) y olefinas C_4 (d) con la conversión de n-butano obtenidas en la DHOX de n-butano sobre el catalizador Gamma 30 ($\text{Mg/V}=4$, 30%. en peso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Con fines comparativos se muestran los resultados obtenidos sobre el catalizador MgV-4	158
4.23.	Variación de la conversión de n-butano con la temperatura de reacción (a) y de la selectividad a olefinas C_4 con la conversión de n-butano (b) obtenidas en la DHOX de n-butano sobre el catalizador Gamma 30 ($\text{Mg/V}=4$, 30%. en peso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Con fines comparativos se muestran los resultados obtenidos sobre el catalizador MgV-4	159
4.24.	Variación de la selectividad total a olefinas C_4 (a) y de la relación Butadieno/olefinas C_4 (b) con la conversión de n-butano obtenidos durante la DHOX de n-butano sobre los catalizadores Gamma 30 ($\text{Mg/V}=4$, 30%. en peso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y Gamma 31 ($\text{Mg/V}=12$, 30%. en peso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	160
4.25.	Variación de las selectividades a los diferentes productos de reacción en función de la conversión de n-butano obtenida para la DHOX de n-butano sobre el catalizador Alfa 30. La línea de trazos vertical señala el punto medio de solapamiento de dos series de experiencias donde se cambió el catalizador por uno nuevo y se varió la cantidad usada del mismo	161

4.26.	Variación de la conversión de n-butano con el tiempo de contacto en la DHOX de n-butano sobre los catalizadores Alfa30 y Alfa31 en el intervalo de temperaturas de 475 a 550° C.	162
4.27.	Variación de las selectividades a los diferentes productos de reacción en función de la conversión de n-butano obtenida para la DHOX de n-butano sobre el catalizador Alfa 30 (a) y alfa 31 (b)	163
4.28.	Variación de la relación butadieno/(butadieno+butenos) (a) y COx/(butadieno+butenos (b) con la conversión de n-butano obtenida para los catalizadores alfa30 y alfa31	164
4.29.	Variación de la relación Butadieno/(Butadieno+butenos) (a) y COx/Olefinas (b) en función de la conversión de n-butano para los catalizadores con galio. Con fines comparativos se muestran los resultados del catalizador sin Galio	167
4.30.	Variación de las selectividades hacia hidrocarburos no saturados (símbolos vacíos) y selectividades hacia butenos (símbolos llenos) como función de la conversión de n-butano	168
4.31.	Variación de la conversión de n-butano con el tiempo de contacto, W/F, y de la selectividad a olefinas o la relación dieno/(olefinas C4) con la conversión obtenida para la DHOX de n-butano sobre el catalizador MgVGa3	169
4.32.	Conversión de n-butano y selectividad a los productos de deshidrogenación oxidativa (1-buteno, 2-buteno y butadieno) en catalizadores Mg-V-Me (Me= Ga, Sb, Bi o Mo) y relación atómica 4/1/1. Condiciones de reacción: T= 530° C, w/F= 5 gcat h molC4H10-1	170
4.33.	Variación de la selectividad a los productos de deshidrogenación oxidativa (1-buteno, 2-buteno y butadieno) con la conversión de n-butano en catalizadores Mg-V-Me (Me= Ga, Sb, Bi o Mo) y relación atómica 4/1/1. Condiciones de reacción: T= 475-550°C	171
4.34.	Conversión de n-pentano en función de la temperatura para varios catalizadores soportados comparados con la fase activa pura (MV4-0)	173
4.35.	Comportamiento del catalizador MV4-30 soportado sobre sílice (30%) comparado con el MV4-0 en la DHOX de n-pentano	174
4.36.	Actividad catalítica de los catalizadores soportados Alfa30 (a) y Alfa31 (b) en la DHOX de n-pentano	175
4.37.	Variación de la selectividad a pentenos (a) y pentadieno (b) con la conversión de n-pentano para los catalizadores Alfa30 y Alfa31	176
4.38.	Variación de la relación COx/olefinas-C5 (a) y dieno/olefinas-C5 (b) con la conversión de n-pentano para los catalizadores Alfa30 y Alfa31	177
4.39.	Actividad catalítica para la DHOX de n-pentano de catalizadores V-Mg-Me: Ga(a); Sb(b); Bi(c); Mo(d)	178
4.40.	Variación de la selectividad a pentenos (a) y pentadieno (b) con la conversión de n-pentano para los catalizadores V-Mg-Me: Ga (a); Sb (b); Bi (c); Mo (d)	179
4.41.	Variación de la relación dienos/olefinas-C5 con la conversión de n-pentano para la DHOX de n-pentano con catalizadores V-Mg-Me: Ga (a); Sb (b); Bi (c); Mo (d)	180
4.42.	Conversión de alcanos (A), selectividad total a olefinas (B), selectividad a mono-olefinas (C) y selectividad a di-olefinas (D)	

	obtenidas durante la DHOX de butano y pentano con los catalizadores Alfa30 y Alfa31 a una temperatura de 530° C y a tiempo de contacto 15 g _{cat} /(mol*h-1)	181
4.43.	Selectividades a olefinas y di-olefinas obtenidas durante la DHOX de butano o pentano sobre los catalizadores promovidos a una temperatura de 530°C y un tiempo de contacto, W/F, de 15 g _{cat} /(mol*h-1)	182
4.44.	Distribución de productos obtenidos en la OXDH de butano (a) o pentano (b) para una conversión de alcano del 15%	183
5.1.	Variación de la relación CO _x /olefinas-C ₄ con la conversión de n-butano	194
5.2.	Variación de la relación butadieno/mono-olefinas con la conversión de n-butano	195
5.3.	Esquema de reacción propuesto para la DHOX de n-butano	196
5.4.-	Conversión predicha por el modelo en función de la conversión de n-butano obtenida experimentalmente	199
5.5.	Variación de la composición molar experimental versus la predicha por el modelo 3 a la salida del reactor	200
5.6.	Selectividades a los productos mayoritarios de reacción en función del tiempo de contacto para dos niveles de temperatura: 525°C y 550°C, respectivamente	201
5.7.	Variación de las selectividades a los productos mayoritarios de reacción en función de A) concentración de butano, obtenidos a 475° C, una fracción molar de oxígeno de 12 % y un tiempo de contacto, W/F, de 30 g _{cat} h/(mol _{C₄H₁₀}). B) concentración de oxígeno, a 500° C, una fracción molar de butano de 4 % y un tiempo de contacto de 30 g _{cat} h/(mol _{C₄H₁₀})	202
5.8.	Velocidades de formación [moles/(h g _{cat})] de los productos mayoritarios de reacción en función de la concentración de oxígeno (A) y de la concentración de n-Butano (B) y de CO más CO ₂ (CO _x) en función de la concentración de oxígeno (C) y de la concentración de n-Butano (D)	203

LISTA DE TABLAS

1.1.	Producción mundial (en 10^3 Tm/año) de algunos compuestos de interés en procesos de oxidación de alcanos	19
1.2.	Procesos de oxidación selectiva de interés industrial	20
1.3.	Entalpías de reacción a 800 K (527 ° C) [McKetta, John (1978)]	24
1.4.	Catalizadores propuestos para la DHO de n-butano	37
2.1	Catalizadores empleados en la DHOX de alcanos ligeros	55
2.2	Catalizadores a base de óxido de vanadio que presentaron los mejores rendimientos en reacciones de oxidación selectiva de alcanos	56
3.1.	Características de los Catalizadores V-Mg-O sin soporte y con soporte SiO_2	97
3.2.	Características de los Catalizadores Empleados, V-Mg-O con soporte sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	109
3.3.	Características de los Catalizadores V-Mg-O Promovidos con óxidos metálicos	117
4.1.	Características de catalizadores VMgO/SiO ₂	133
5.1.	Expresiones de velocidad de reacción para el modelo.	198
5.2.	Parámetros cinéticos y resultados estadísticos	200

