

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo del sector Gas en Venezuela está siendo impulsado de manera contundente por el sector oficial y ejecutado por Petróleos de Venezuela (PDVSA). Venezuela es un país con alta potencialidad en la producción de gas natural (GN) ya que cuenta con grandes reservas estimadas en 226 trillones de pies cúbicos (TPC). De ellos 146 TPC corresponden a reservas probadas de los cuales 132 están asociados a la extracción de petróleo.

A escala mundial Venezuela ocupa el 7º lugar entre los países con reservas probadas de gas natural, mientras que en consumo ocupa el lugar 13º, detrás de países como México y Argentina. La industria del gas natural en Venezuela, representa un sector en desarrollo en el que, con esfuerzo e imaginación se han ido implementando acciones para racionalizar su uso. Puede decirse que desde el año 1932 se han vivido tres etapas en el desarrollo de la industria del Gas en Venezuela. Actualmente se está en la tercera etapa que es la del desarrollo de la Industria Petroquímica para así elevar el valor agregado de los productos.

Al igual que con el petróleo, una vez extraído el gas natural, es fraccionado para obtener productos como metano, etano, propano, n-butano, n-pentano y otros componentes más pesados, que posteriormente son utilizados en procesos petroquímicos y en la producción

de electricidad para cubrir las necesidades del mercado interno, de la industria de acero, del aluminio, de las refinerías y de exportación.

En lo que respecta al GN, para el año 1998 la producción fue de 170 millones de barriles diarios (MBD) distribuidos en cuatro renglones: el sector petroquímico con el 19.3%, el de refinación con el 27.2%, el de exportación con el 34.15%, y el mercado interno con el 19.4%. (Fuente: Ministerio de Minas e Hidrocarburos. Venezuela)

Como se dispone de una gran capacidad de expansión, el incremento de producción conducirá a un aumento de la producción de la fracción C₄. Este potencial de producción de hidrocarburos C₄ representa una gran oportunidad para el desarrollo de la industria petroquímica y sustenta el interés para desarrollar nuevas tecnologías como la deshidrogenación oxidativa (DHOX). Adicionalmente las nuevas regulaciones sobre gasolina obligan a una reducción en el contenido de pentanos lo cual libera una cantidad apreciable de este hidrocarburo para transformarlo en productos de mayor valor agregado. La asignación y captación de recursos financieros, la participación del sector privado y el desarrollo de nuevas tecnologías son los elementos claves para el crecimiento sostenido del sector.

Un aspecto a ser considerado es el ecosistema; el impacto medioambiental de numerosos procesos industriales puede reducirse mediante la aplicación de nuevas tecnologías que contemplen, entre otros factores, el empleo de materias primas menos contaminantes. El bajo coste de los hidrocarburos saturados ligeros, así como su menor carácter tóxico, ha incentivado el estudio de su utilización como materias de partida de la industria petroquímica, en sustitución de algunos compuestos aromáticos mucho más contaminantes. Sin embargo, el único proceso desarrollado industrialmente con éxito hasta la fecha es la

obtención de anhídrido maléico a partir de n-butano, en lugar de benceno, a través de una oxidación selectiva, a excepción de este caso, ningún otro proceso se ha podido llevar a cabo, de momento, a escala industrial en forma rentable.

Así pues, cualquier proceso que contemple la utilización de parafinas de bajo peso molecular puede ser considerado como una reacción de futuro, al constituir una ruta alternativa al desarrollo de importantes procesos petroquímicos que en la actualidad se llevan a cabo con otras materias primas.

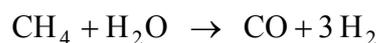
1.1. EL PETRÓLEO

Sobre el origen del petróleo existen las más variadas teorías que intentan explicarlo. Sin embargo, hasta la fecha no se ha llegado a aclarar esta cuestión de manera definitiva y satisfactoria. Cierta corriente de pensamiento supone para el petróleo una procedencia de tipo mineral (inorgánico) explicando su formación a través de un proceso de descomposición de carburos metálicos existentes en el interior de la Tierra. Hoy en día la opinión general se inclina a aceptar una teoría de formación del petróleo de tipo orgánico. Según esta teoría, el petróleo se ha originado a partir de restos de plantas y animales inferiores, los cuales en el transcurso de millones de años, en ausencia de aire y sometidos al calor de la Tierra y a presiones elevadas, así como quizá también a determinados tipos de bacterias, catalizadores e incluso a la acción de sustancias radiactivas, se han transformado en hidrocarburos.

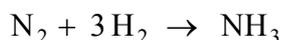
Los petróleos crudos que se extraen de los diferentes campos petrolíferos de la tierra, incluso los que son extraídos de distintas profundidades de un mismo campo petrolífero, son de naturaleza muy variada incluso en su apariencia externa. Sin embargo, se asemejan

unos a otros ya que son fundamentalmente mezclas de hidrocarburos, es decir, combinaciones de carbono (C) e hidrógeno (H), de naturaleza muy variada. El petróleo bruto o crudo, es entonces una mezcla de diferentes hidrocarburos que pueden ser agrupados en parafinas (e isoparafinas), naftenos y aromáticos, así como también pueden agruparse según el número de átomos de carbono que existen en la molécula o según el punto de ebullición o volátilidad que depende fundamentalmente del tamaño de la molécula y de su conformación.

El gas natural por ejemplo, consiste en moléculas ligeras como el metano (CH₄), además de hidrocarburos saturados lineales, tales como etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), n-butano (C₄H₁₀), n-pentano (C₅H₁₂) e hidrocarburos ramificados, como isobutano (iC₄), isopentanos e incluso isoparafinas más pesadas (iC₅⁺). La composición típica del gas natural es la siguiente: C₁ 79%, C₂ 6.5%, C₃ 6.2%, C₄ 2.3%, iC₄ 1.4% e iC₅⁺ 3%. Estos hidrocarburos suelen venir acompañados de compuestos de azufre, entre ellos el ácido sulfhídrico (H₂S) que es corrosivo, por lo que es necesaria un tratamiento previo para eliminarlo. Tradicionalmente el gas natural es utilizado como combustible para uso doméstico (estufas) e industrial (generadores de vapor para turbinas). En la última década, sin embargo, se ha elevado su consumo para la producción de hidrógeno, ya que este gas tiene mucha demanda en diferentes procesos de una refinería. Su producción se basa en la reacción típica del metano con vapor de agua (reformación al vapor ó “steam reforming”) que es



De la mezcla resultante, conocida también como gas de síntesis, el hidrógeno puede separarse para ser utilizado en diversos procesos, entre los cuales podríamos citar el de síntesis de amoníaco a través de la reacción:



Ambas reacciones requieren el empleo de catalizadores para su aplicación industrial.

El tamaño de las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo varía desde C_1 hasta C_{40} - C_{50} o aun mayores, de ahí que también se le pueda clasificar en crudos ligeros, medianos, pesados y extra-pesados. El contenido de impurezas como azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O), níquel (Ni) y vanadio (V) incide negativamente sobre la calidad y por ende sobre el precio del crudo. Una vez extraído, el petróleo es enviado por oleoductos hacia las refinerías. Allí se almacena, y los diferentes tipos de crudos se mezclan con el objeto de cumplir con las especificaciones para las cuales fue construida la refinería. Las cargas (crudos) son separadas inicialmente por destilación (previo tratamiento para eliminar las sales incrustantes). En este proceso se volatiliza aproximadamente un 75% de los compuestos, quedando un residuo de fondo que recibe el nombre de asfalto.

La fracción volátil se separa como sigue, en orden creciente de punto de ebullición:

- hidrocarburos gaseosos (C_1 - C_4),
- gasolina livianas (90 – 220 ° F),
- gasolina pesada o nafta (220 – 315 ° C)
- kerosen (315 – 450° C)
- gasóleo liviano (450 – 650 ° C)
- gasóleo pesado (650 – 800° C)

Generalmente los productos obtenidos en este proceso no tienen la suficiente calidad para ser utilizados de manera conveniente, por lo que se requiere someterlos a procesos adicionales, los cuales en su mayoría son catalíticos.

En cuanto a sus aplicaciones, los productos del petróleo pueden ser utilizados en la manufactura de:

- combustibles para automóviles, aviones y máquinas diesel,
- combustibles para calefacción e industrias (calderas),
- materia prima para la obtención de hidrógeno y gas doméstico,
- materia prima para la obtención de productos químicos y petroquímicos,
- aceites lubricantes y grasas,
- asfalto

El procesamiento catalítico de las distintas fracciones del petróleo, tiene como objetivo general modificar dichas fracciones para la obtención de productos en cantidades y calidades acordes con los requisitos del mercado. Estos procesos podemos clasificarlos de la siguiente forma:

- Reformación de gas natural para generar H_2 .
- Reformación de nafta.
- Hidrotratamiento.
- Oxidación.
- Alquilación.
- Isomerización.
- Craqueo catalítico

1.2. PRESENCIA DE VENEZUELA COMO PAÍS PRODUCTOR DE GAS.

El Gas Licuado de Petróleo o GLP, es una mezcla de hidrocarburos gaseosos a temperatura y presión ambiental, mantenida en estado líquido por aumento de presión y/o descenso de temperatura, compuesto principalmente por propano, pudiendo contener otros hidrocarburos en proporciones menores que cumple con la norma venezolana COVENIN 904-90, y con las actualizaciones de la misma. Los líquidos del Gas Natural formados por etano, propano, butano y en proporciones menores otros más pesados, son utilizados en el mercado interno como combustible y como materia prima, y el 31,4 % de la producción nacional se destina para abastecer mercados internacionales.

En Venezuela, la industrialización del gas natural inicia su marcha, junto con la industria petrolera nacional, a finales de 1922, con el reventón del pozo Los Barrosos N 2, ubicado en el occidente del país. El espectacular surtidor de petróleo que, según Henri Pittier, "se podía ver desde Maracaibo", fue impulsado por el gas natural y reclamaba así un protagonismo que tardaría muchos años en concedérsele. La producción de GN se viene registrando desde 1918, año en el que, según datos de la época, se obtuvo una cantidad promedio de 8.500 m³ por día en la jurisdicción de Maracaibo.

El desarrollo de la industria del gas natural ha sido en Venezuela un proceso en continua evolución y en el que, con esfuerzo y gran imaginación, se han ido implementando acciones para racionalizar su uso. Específicamente a partir del año 1932 cuando se comenzó a inyectar en los yacimientos ubicados en la planta de inyección de Quiriquire, en el Estado Monagas, al oriente del país. Sin embargo, es en 1946 cuando se inicia el uso más inteligente del gas natural, como consecuencia de las medidas conservacionistas

dictadas por el Estado. A partir de este momento aumentó el volumen de inyección y se inició su utilización como combustible y materia prima.

Ése fue el primer paso para llegar a dominar el gas natural y convertirlo en aliado y motor de la economía nacional. El segundo paso fue el inicio de la actividad criogénica en 1985, con la que se ha logrado extraer y fraccionar algunos componentes del gas natural, sin afectar las características como combustible. Efectivamente, el llamado gas seco, compuesto casi en su totalidad por metano, permite generar igual cantidad de energía quemando más gas por unidad de tiempo. El tercer paso en la industrialización del gas natural en el cual la nación está actualmente involucrada, es la industria petroquímica, con la que se eleva el valor agregado de este recurso. Jose, localidad ubicada en la costa norte del estado Anzoátegui, es un polo de desarrollo petroquímico, en el que la onda expansiva de nuevas actividades industriales se apoya en los insumos que aporta la refinación de los componentes del gas natural. En los procesos petroquímicos basados en el uso de los componentes líquidos del Gas Natural (LGN), Venezuela tiene un futuro ilimitado que le permitirá aspirar a mejores ingresos derivados de la actividad conexas al petróleo y al gas natural.

Se reconocen en Venezuela enormes reservas de gas natural, asociado y no asociado con yacimientos de petróleo crudo. En los últimos años se han encontrado nuevas reservas en la región nororiental del país tanto en el continente como costas afuera, que permiten ascender las ya probadas a 3.9 billones de metros cúbicos de gas natural, ubicando al país en el séptimo lugar a nivel mundial. El desarrollo de este recurso energético es una alternativa estratégica tanto para el consumo como para la exportación.

1.2.1. La Industria Petroquímica en Venezuela

El desarrollo de la industria petroquímica venezolana tiene una significación económica que puede ser expresada brevemente en función de los siguientes hechos:

- La industria petroquímica en Venezuela está estrechamente vinculada a la planificación petrolera, y de forma más específica al negocio de refinación;
- Los productos petroquímicos constituyen, en gran medida, insumos para otro tipo de industrias; y,
- La actividad de la industria petroquímica contribuye a estimular las actividades agrícolas del país, mediante la producción de diversos tipos de fertilizantes.

La mayor producción del sector se encuentra dedicada al mercado nacional. No obstante, en el año 1996 se exportaron más de 2,2 millones de toneladas de productos petroquímicos, con un valor total de 545 millones de dólares. La principal ventaja comparativa con que cuenta Venezuela para el desarrollo de esta industria es la gran abundancia de gas natural, además del petróleo, indispensable para la producción de las olefinas, gasolinas, etc.

En Venezuela se ha venido desarrollando una industria que produce insumos industriales básicos, tales como el amoníaco o el ácido sulfúrico, además de fertilizantes (urea, fórmulas de nitrógeno-fósforo-potasio y sulfato de amoníaco), olefinas (etileno, propileno, butenos y butadieno), plásticos (polietilenos de alta y baja densidad, polipropileno, poliestireno y policloruro de vinilo), y productos aromáticos (hidrocarburos cíclicos y sus derivados, incluyendo benceno, tolueno y xilenos). A partir de 1978, año de creación de la actual empresa Petroquímica de Venezuela (Pequiven), se inició un proceso en que gradualmente ha logrado no sólo superar los viejos niveles de producción, sino que se ha diversificado de forma extraordinaria. Además, se ha venido aplicando una estrategia

basada en fomentar la participación privada, resultando en la creación de 17 empresas mixtas que hoy en día, representan un sector en firme crecimiento, que complementa con capital, tecnología y mercados el esfuerzo de la petroquímica estatal, convirtiendo esta actividad en un negocio dinámico y de grandes perspectivas para el futuro. El gran proyecto petroquímico nacional apunta al logro de un volumen de producción global de 21.3 millones de toneladas anuales para el año 2007, con una inversión para el decenio 1998-2007 de 8.300 millones de dólares.

De la importancia del sector petroquímico a nivel mundial da cuenta el siguiente dato: en el año 1995, el valor del petróleo vendido en todos los mercados fue de 380.000 millones de dólares; ese mismo año, el valor de las ventas mundiales de productos químicos y petroquímicos fue de 670.000 millones de dólares, es decir, prácticamente el doble que el producido por el petróleo.

1.3. PROCESOS CATALÍTICOS.

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente insitu. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química que se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas, tomando en cuenta el mecanismo con que tienen lugar a nivel molecular. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas elementales, las cuales, en su conjunto, constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación, así podemos definirla, por ejemplo como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece en el sistema, con respecto al tiempo.

Algunas de las definiciones que se han dado sobre un catalizador son las siguientes:

- Es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.
- Es una sustancia que aporta centros activos para acelerar e incluso modificar mecanismos de reacción en los cuales la secuencia de etapas elementales conducen a secuencias cíclicas en lo que respecta a dichos centros, es decir que se regeneran.

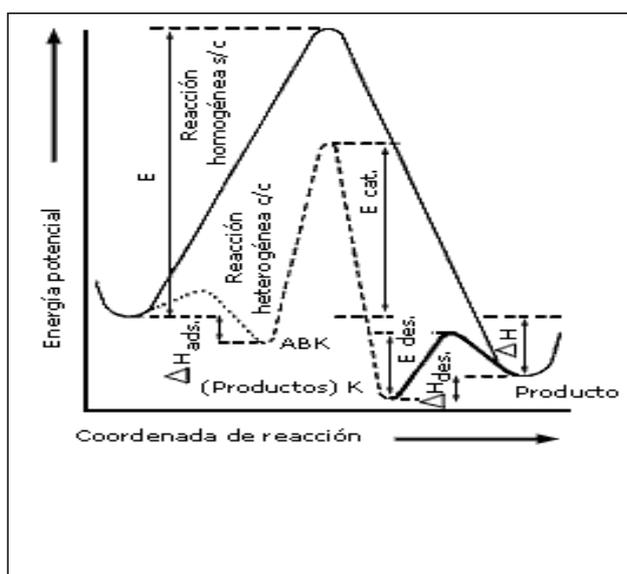


Figura 1.1. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o más etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de reactivos intermediarios. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. El efecto catalítico sobre una reacción implica reemplazar este paso por

pasos alternos más rápidos que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (Figura 1.1).

En la práctica este aumento de velocidad en presencia del catalizador es aprovechado para obtener velocidades de reacción adecuadas, pero a temperaturas mucho más bajas que las utilizadas en el caso de la reacción sin catalizador. Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma.

1.3.1. Clasificación.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones, es posible separar el fenómeno catalítico, de manera bastante general, en dos dominios independientes:

a) *Catálisis homogénea*: Donde todas las especies cinéticamente activas, incluido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también dentro de esta categoría el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, están en una misma fase líquida en la que debido a la solubilidad del gas, la transformación se produce en el seno del líquido y no en la interfase gas-líquido. En este tipo de catálisis, las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más sencillo por ser más fácil el seguimiento de la cantidad de especies intermedias activas.

b) *Catálisis heterogénea*: donde el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta, muy a menudo sólida. Existen

dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

1.3.2. La Catálisis Heterogénea

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico y la capacidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado muy particularmente con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

El primer proceso de catálisis heterogénea de importancia se presentó en el año 1875, utilizando platino para oxidar SO_2 a SO_3 , el cual era convertido a ácido sulfúrico por absorción en una solución acuosa del ácido. Este proceso vino a reemplazar al de cámaras de plomo para la fabricación de H_2SO_4 , en el cual la misma serie de reacciones eran catalizadas por un catalizador homogéneo, óxidos de nitrógeno, a través del ácido nitrosilsulfúrico, HNOSO_4 . En el proceso de contacto, el platino fue reemplazado por un catalizador de óxido de vanadio y sulfato de potasio sobre el portador de sílica, que era menos susceptible al envenenamiento.

Existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el reactivo (o reactivos) se lleva a cabo en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción. La

adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Es por esto importante hacer una somera referencia a los dos tipos de adsorción conocidos y su relevancia en catálisis:

a) Adsorción física: que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe re-arreglo electrónico en el sistema y sólo entran en juego fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares. Este tipo de interacción ocurre sin modificación alguna de la molécula y se le puede conocer también como fisorción. No tiene relevancia para el fenómeno de la catálisis y en el aspecto cinético sólo por efecto de masa, es decir que aumenta la concentración de moléculas en las cercanías de la superficie.

b) Adsorción química: Es el proceso en el cual la molécula se fija a la superficie a través de la formación de una unión química. De acuerdo con el trabajo de Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre los átomos que conforman las moléculas.

Algunas de las características de la quimisorción son:

- Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas o líquido) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
- Como consecuencia de la interacción química en la superficie (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cierta cantidad de calor.

Para que una reacción catalizada tenga lugar se requiere que la molécula primero sea quimisorbida en la superficie del sólido catalítico. Si van a reaccionar dos moléculas, al menos una de ellas debe estar quimisorbida.

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie, comprende 5 pasos consecutivos y están representados en la Figura 1.2

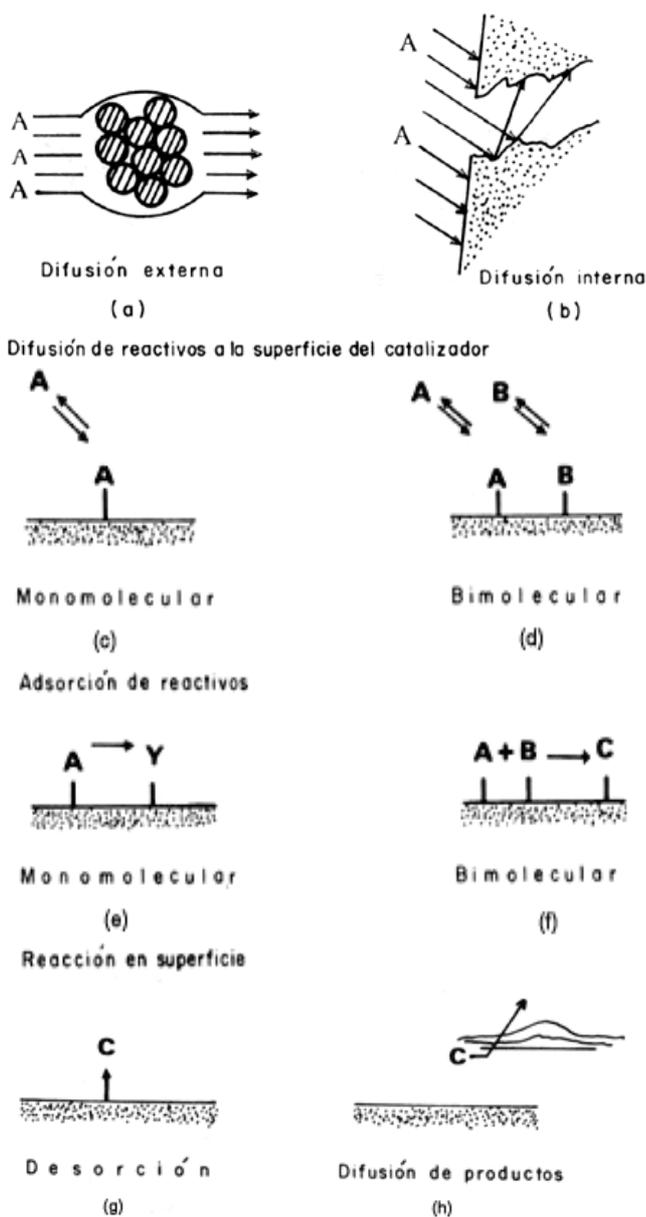


Figura 1.2 Etapas contempladas en la reacción de superficie

- 1) Difusión de reactivos hacia la superficie del catalizador (Figura 1.2, a y b)
- 2) Adsorción química de los reactivos (Figura 1.2, c y d)
- 3) Reacción en la superficie (Figura 1.2, e y f)
- 4) Desorción de los productos (Figura 1.2, g)
- 5) Difusión de productos hacia la fase fluida (Figura 1.2, h)

Usualmente los pasos 1 y 5 son rápidos, por lo tanto cualquiera de los pasos 2, 3 ó 4 puede ser el paso limitante en cualquier reacción heterogénea. Langmuir asumió que el paso 3, la reacción en superficie, es el paso lento del proceso, por lo que se utiliza la isoterma de Langmuir para estimar la concentración de especies adsorbidas.

1.4. PROCESOS DE OXIDACIÓN SELECTIVA.

1.4.1. Conceptos Generales

Los procesos de oxidación selectiva o parcial de hidrocarburos tienen un gran interés industrial ya que representan cerca del 20% de la producción total de la industria Petroquímica (Grasselli, 2001). En la Tabla 1.1 se presenta la producción anual de algunos de los productos obtenidos por procesos de oxidación parcial y de las olefinas más importantes. Generalmente, la materia prima en los procesos de oxidación selectiva son olefinas (propileno) o hidrocarburos aromáticos (o-xileno, tolueno).

Sin embargo, la demanda creciente de olefinas ha hecho que, en los últimos años, gran parte de los estudios se hayan orientados hacia el desarrollo de nuevos procesos empleando parafinas ligeras como materia prima. Estos estudios se han dirigido bien hacia la obtención de las correspondientes olefinas (empleando procesos de deshidrogenación

oxidativa, DHOX), o bien hacia la sustitución de las olefinas por parafinas en procesos conocidos.

Tabla 1.1. Producción mundial (en 10^3 Tm/año) de algunos compuestos de interés en procesos de oxidación de alcanos.

Productos de oxidación parcial (1995)		Olefinas	
Producto	Producción	Producto	Producción (año)
Acrilonitrilo	3.230	Etileno	77.400 (1993)
Acido acrílico	1.818	Propileno	49.000 (1997)
Anhídrido maleico	858	Butilenos	20.500 (1995)
Acroleina	112		

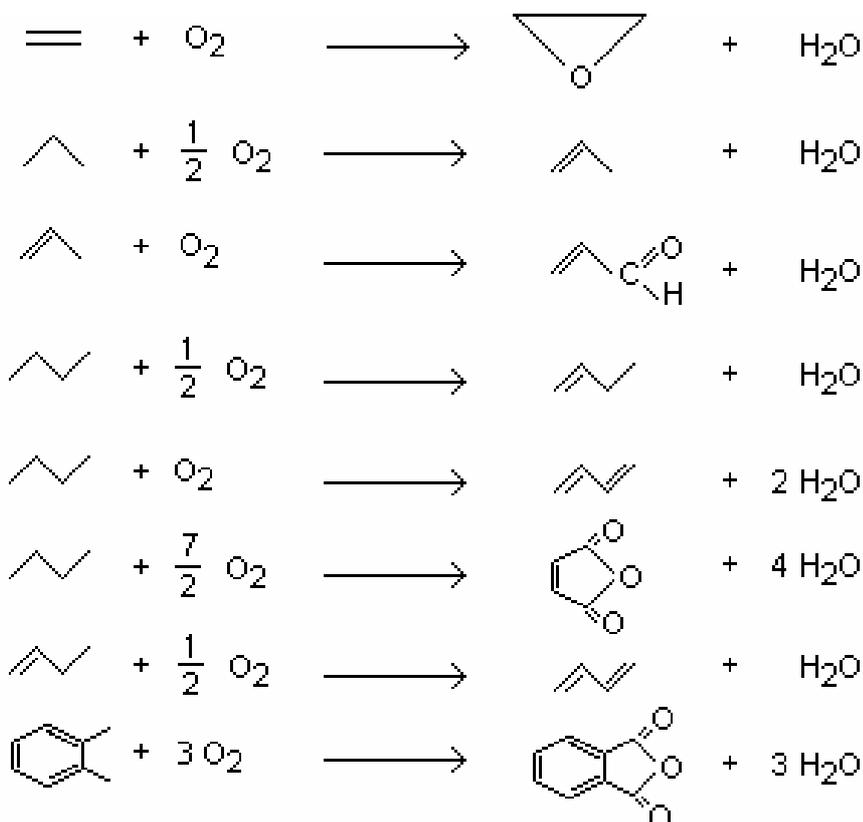
1.4.1.1. Reacciones de oxidación parcial

La característica fundamental de este tipo de reacciones es la ruptura de enlaces C-H y la formación de nuevos enlaces C-O. El oxígeno es necesario como agente oxidante, por una parte para su incorporación en la molécula de hidrocarburo y, por la otra, para la formación de agua durante las distintas etapas de deshidrogenación. La selectividad de este tipo de procesos viene determinada en gran medida por la habilidad del catalizador para formar enlaces C-O sin la ruptura de enlaces C-C, ya que este último hecho conduciría a la formación de cantidades importantes y no deseables de óxidos de carbono.

En la Tabla 1.2 se presentan algunos de los procesos industriales actuales. Se puede ver que, el único proceso de funcionalización de parafinas a través de mecanismos de oxidación selectiva que se ha comercializado es la obtención de anhídrido maléico a partir de n-butano. Esta reacción se lleva a cabo sobre catalizadores a base de óxidos de vanadio

y fósforo, en los que la fase activa y selectiva es el pirovanadato de vanadio, $(VO)_2P_2O_7$ (Hodnett, 1985, Centi y Col., 1988; Cavani y Trifiro, 1994, 1995).

Tabla 1.2.- Procesos de Oxidación selectiva de interés industrial



En estos sistemas, es importante observar no sólo la coordinación sino también el grado de agregación de las especies de vanadio ya que puede favorecer o desfavorecer reacciones de oxidación selectiva dependiendo del tamaño de la molécula reactante. En el caso de la oxidación de alcanos con más de cinco átomos de carbono sobre catalizadores de V-P-O se favorece el craqueo de la parafina ya que es factible un ataque simultáneo a dos carbonos de la cadena (Centi y col. 1989).

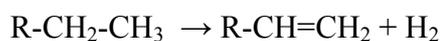
Los catalizadores propuestos para este tipo de procesos consisten generalmente en mezclas de óxidos metálicos. En el caso de sistemas catalíticos basados en vanadio, se sabe que los

catalizadores efectivos para procesos de oxidación parcial, como el sistema V_2O_5/TiO_2 (utilizado en la oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico) (Centi y col. 1991) o el sistema V-P-O (empleado en la oxidación de parafinas C_4-C_5) (Centi y Trifiró, 1988; Centi y col, 1991), son activos pero poco selectivos tanto en la obtención de propileno a partir de propano (Grzybowska-Swierkosza, 2002; Solsona y col., 2003) como de productos parcialmente oxigenados a partir del propano (Hann y col, 1999)

Recientemente se han desarrollado nuevos catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Nb-Te(Sb) que son activos y/o selectivos para la oxidación de propano a ácido acrílico y para la amoxidación de propano a acrilonitrilo (Ushikubo y col, 1992; Ushikubo, 2003; Lin, 2001; Grasselli y col, 2003, Botella y col. 2001, 2002) y que representan una verdadera alternativa al empleo de propileno. Sin embargo, su posible aplicación industrial está, todavía, en estudio.

1.4.1.2. Reacciones de deshidrogenación

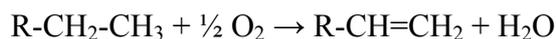
En este tipo de reacciones, la molécula de hidrocarburo se transforma en un hidrocarburo con un mayor grado de insaturación al producirse la ruptura de enlaces C-H y la formación de dobles enlaces C=C. Cuando la reacción se realiza en ausencia de un agente oxidante, el subproducto de la reacción es el hidrógeno:



Para hidrocarburos de cadenas cortas (C_3-C_6) la temperatura de reacción necesaria para llevar a cabo la reacción es elevada, superior a los $600^\circ C$, ya que a bajas temperaturas son los propios reactantes los que están favorecidos termodinámicamente; este requerimiento calórico es una desventaja de este proceso, ya que a elevadas temperaturas las moléculas

de hidrocarburos pueden craquear, generando productos indeseados y desviando la selectividad de la reacción.

Por otra parte, si la reacción se realiza en presencia de oxígeno o de cualquier otra especie, se forma agua en lugar de hidrógeno como subproducto de la reacción:



Desde principios del siglo pasado ya se había iniciado el estudio de la obtención de olefinas mediante mecanismos de deshidrogenación, especialmente al introducir un catalizador que pueda acelerar la reacción (Ni, Pt, Pd, Fe, Co, Cu). En aquel entonces, los catalizadores mostraron ser muy inestables y la selectividad tampoco mejoraba ya que seguían generando productos de craqueo.

Los primeros avances significativos se dieron con el estudio de la termodinámica de la reacción.

1.4.2. Aspectos Termodinámicos en la Deshidrogenación de Alcanos

Un aporte importante para el desarrollo de los procesos de deshidrogenación fue el estudio del equilibrio termodinámico de la reacción llevado a cabo por Frey y Huppke (1933). Las curvas correspondientes a los datos del equilibrio de deshidrogenación de parafinas C₂-C₆ fueron obtenidas posteriormente por Kilpatrick y colaboradores (1946), quienes pudieron apreciar que de todos los hidrocarburos, el que mayor temperatura necesita es el etano. A partir del C₄ las conversiones de equilibrio son mayores debido a la diversidad de los productos generados de estos hidrocarburos, pero el rendimiento sigue siendo bajo a bajas temperaturas. Los aportes de estos estudios fueron muy valiosos en relación a las

reacciones de deshidrogenación, ya que dieron información en cuanto a energía necesaria para llevar a cabo las mismas y las limitaciones de equilibrio.

En ausencia de oxígeno, la deshidrogenación es un proceso reversible y altamente endotérmico, donde la máxima conversión por paso, está termodinámicamente limitada a bajas temperaturas, necesitándose temperaturas de reacción relativamente elevadas, en el orden de los 600° C, para obtener conversiones razonables de las parafinas C₂-C₆. A estas temperaturas, las reacciones secundarias indeseables de craqueo térmico y de formación de coque son difíciles de controlar. El coque formado se deposita sobre el catalizador, por lo que en la práctica se hace necesaria la regeneración continua del mismo en un proceso cíclico. Además el consumo de energía es muy elevado debido a la naturaleza fuertemente endotérmica de la reacción de deshidrogenación, con la dificultad adicional de tener que suministrarla a elevadas temperaturas.

La tabla 1.3 muestra los valores de las entalpías de reacción a 800° K (527 ° C) para algunas reacciones de deshidrogenación de hidrocarburos livianos. Aunque los calores de reacción varían con la temperatura de operación, estos datos dan una idea del requerimiento energético de estas reacciones. En el último renglón de la tabla se añadió la entalpía de reacción para la reacción de obtención de Butadieno pero por DHOX del 1-buteno. La adición de oxígeno además de desplazar la reacción hacia los productos, transforma una reacción de endotérmica a exotérmica.

Existen en la actualidad algunos procesos industriales para la obtención de olefinas ligeras a partir de las correspondientes parafinas por deshidrogenación catalítica, aunque su principal aplicación se centra en la síntesis de isobuteno (Cavani y Trifiró, 1995). También hay en funcionamiento algunas plantas para la obtención de propileno, mientras que en el caso del

etano, resulta en la práctica imposible operar a las temperaturas necesarias y conseguir un rendimiento razonable de etileno que convierta al proceso en atractivo desde un punto de vista económico.

Tabla 1.3.- Entalpías de reacción a 800 K (527 ° C) [McKetta, John (1978)]

Reacción	$\Delta H_{800\text{ K}}$ (cal/mol)
etano \rightarrow etileno + H ₂	34300
propano \rightarrow propileno + H ₂	30900
butano \rightarrow 1-buteno + H ₂	31300
butano \rightarrow t-2-buteno + H ₂	28500
1-buteno \rightarrow 1,3-butadieno + H ₂	28400
2-buteno \rightarrow 1,3-butadieno + H ₂	31100
1-buteno + ½ O ₂ \rightarrow 1,3-butadieno + H ₂ O	-30500

1.4.3. Obtención de Olefinas Ligeras

Las reacciones de deshidrogenación están limitadas por el equilibrio. Como son reacciones endotérmicas, a bajas temperaturas el rendimiento está limitado, por lo que se requiere trabajar a temperaturas más elevadas para mejorar este aspecto de la reacción y también para obtener una velocidad de reacción apropiada. El aumento de temperatura implica la aparición de productos de craqueo, que son indeseados, como se mencionó anteriormente, además se corre el riesgo de desactivar el catalizador por formación de coque.

La energía necesaria para la deshidrogenación directa se puede obtener de varias maneras, bien sea por precalentamiento de la alimentación, empleando diluyentes precalentados, transfiriendo calor de otro equipo, por almacenamiento de calor en sólidos fluidizantes o en lechos fijos durante la etapa de regeneración el cual luego es liberado durante la reacción. Estas reacciones involucran gradientes de temperatura elevados a lo largo de todo el

proceso que generan más complicaciones en cuanto a la resistencia de los equipos utilizados. Aparte de las desventajas del gasto energético, de la limitación termodinámica en la conversión y de los productos de craqueo, a la deshidrogenación directa se le suman otras dos: los productos de reacción pueden actuar como inhibidores durante la reacción y el catalizador se desactiva con rapidez debido a la deposición de coque, necesiándose entonces regeneraciones frecuentes que elevan así, aún más, los costos de producción.

Por otro lado el incremento del número de moles durante la reacción obliga, por razones de equilibrio, a operar a bajas presiones, cercanas a la atmosférica. Esto implica un nuevo inconveniente: en el diseño del lecho catalítico, el cual deberá hacerse para que opere con bajas caídas de presión.

Aún así, muchos de estos procesos de deshidrogenación directa se emplean a nivel industrial en la actualidad y se resumen a continuación:

- Eteno a partir de etano: se lleva a cabo por pirolisis no catalítica del etano, a temperaturas del orden de los 900 °C y a bajas presiones, con una selectividad hacia etileno de aproximadamente el 90%.
- Propeno a partir de propano: reacción catalítica ($\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$) a 600 °C o pirólisis del propano para dar eteno y propeno.
- Butenos y butadieno a partir de butano: el proceso Houdry es el más empleado, en él, el catalizador es mezclado con sólidos inertes que absorben calor durante el proceso de regeneración para luego liberarlo en el momento de la reacción colaborando con el consumo energético requerido para la reacción.
- Butenos a butadieno: existen tres procesos principales en la obtención de butadieno a partir de butenos. Uno es proceso Houdry llevado a cabo a presión reducida y

utilizando como catalizador cromo sobre alúmina. Otro método es la deshidrogenación catalítica continua en presencia de vapor a alrededor de los 620 °C, y empleando un catalizador a base de óxido de hierro. El tercer proceso es por medio de deshidrogenación oxidativa catalítica en presencia de aire. Esto elimina la limitación termodinámica puesto que este proceso es irreversible y pueden llegar a obtenerse conversiones hasta 80% y selectividades de 90%.

En el caso de las olefinas C_4 es evidente que existe espacio para la búsqueda de una vía alterna para la obtención de olefinas que minimice todas o al menos algunas de las desventajas ya mencionadas. Muchos de los problemas que se presentan en las reacciones de deshidrogenación pueden ser superados generando el calor necesario para la reacción por medio de la oxidación in-situ del hidrógeno generado como producto de la reacción directa, u operando con el oxidante estequiométrico en presencia de un catalizador capaz de transformar la reacción en una oxidación. De este modo la reacción se vuelve exotérmica y puede desarrollarse a temperaturas más bajas, evitando así el craqueo y la formación de coque.

Puesto que es deseable superar los inconvenientes que involucran los procesos de deshidrogenación directa, o al menos minimizarlos, el campo para la investigación en esta área está abierto para tratar de lograr objetivos tales como:

- Desarrollo de catalizadores más estables y selectivos que, al ser empleados en la deshidrogenación catalítica, disminuyan el costo de inversión
- Suministro de la energía necesaria por la vía de la oxidación del hidrógeno dentro del mismo reactor, disminuyendo o eliminando así la necesidad de suministro de

energía a altas temperaturas, y al mismo tiempo desplazando el equilibrio hacia los productos deseados

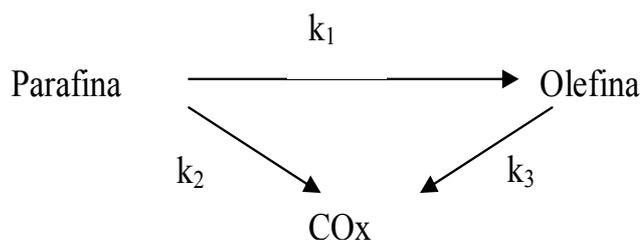
- Sustitución de los procesos convencionales de deshidrogenación catalítica por los procesos de deshidrogenación oxidativa (DHOX)
- Desarrollo de tecnologías que permitan realizar los procesos de deshidrogenación oxidativas en forma directa, con altas conversiones, temperaturas más bajas y realizar tanto la transformación como la separación de los productos.

En base a estas metas, el estudio de las reacciones de deshidrogenación oxidativa ha adquirido gran auge y son muchos los avances que se han hecho en la comprensión de los mecanismos que ella implica, y en la búsqueda de los mejores oxidantes y catalizadores que maximicen la producción y minimicen los costos.

1.4.4. Deshidrogenación Oxidativa

La alimentación del reactor en una reacción de deshidrogenación oxidativa consiste en una mezcla de hidrocarburo con un agente oxidante. Este tipo de mezclas son inflamables en determinadas condiciones de operación, y pueden presentarse puntos o zonas de alta inflamabilidad. La posibilidad de que esto ocurra limita entonces la composición de las mezclas reactivas utilizables.

El proceso de deshidrogenación oxidativa puede resumirse en el siguiente esquema



simplificado de reacciones paralelas y consecutivas:

El catalizador será tanto más selectivo cuanto más favorezca la reacción 1 respecto de la 2 y de la 3; o lo que es lo mismo, cuanto mayor sean las relaciones k_1/k_2 y k_1/k_3 . Estas relaciones pueden modificarse variando la formulación, y la estructura superficial de dicho sólido. Las reacciones consecutivas estarán afectadas también por el nivel de conversión de la parafina. La velocidad de oxidación de la olefinas dependerá en mayor o menor medida de la concentración de olefinas, de la extensión de su adsorción y de la concentración de oxígeno en la mezcla reactiva, y parece lógico pensar que el empleo de mezclas reductoras (bajas relaciones O_2 /alcano) puede favorecer una menor extensión de las reacciones consecutivas.

Los agentes oxidantes más indicados para este tipo de reacciones son: a) el oxígeno molecular, que genera problemas de selectividad y temperaturas elevadas dentro del reactor, b) los óxidos nitrosos que son más costoso, menos reactivos pero más selectivos que el oxígeno y c) los halógenos, azufre elemental o cualquiera de sus compuestos, que generan costos de operación altísimos por los procesos de separación y por corrosión de los equipos, entre otros. De todos éstos, el que resulta más atractivo y más viable a nivel industrial es el oxígeno, por el bajo costo y porque genera menor impacto ambiental.

Mamedov y Coberan., 1995 y Alkhazov y Lisovskii. 1980, han estudiado el papel de las diferentes especies de oxígeno en estas reacciones, llegando a proponer que el oxígeno puede actuar durante la reacción siguiendo alguno de los siguientes mecanismos:

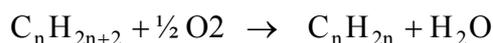
a) Transformando en agua al hidrógeno generado por la reacción de deshidrogenación directa, desplazando así el equilibrio de ésta hacia la formación de los productos

deshidrogenados. Entonces el proceso se da en dos etapas, dos reacciones consecutivas, bien sea en diferentes sitios de una misma partícula de catalizador o en partículas distintas.



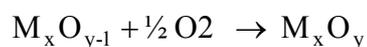
Sin embargo este mecanismo parece poco probable ya que en las condiciones de reacción no se detectó la presencia de hidrógeno libre.

b) El segundo es reaccionando directamente con el hidrocarburo sobre la superficie del catalizador según el siguiente esquema de reacción



Los productos intermedios deshidrogenados son inestables y por este mecanismo y en presencia de oxígeno seguirían oxidándose hasta transformarse en los productos finales de combustión.

c) El tercer mecanismo, que se conoce como mecanismo de Mars-Van Krevelen, contempla la participación del oxígeno estructural móvil del catalizador. En primer lugar el óxido metálico entraría en contacto con el hidrocarburo dando como resultado la deshidrogenación oxidativa del hidrocarburo y un óxido metálico parcialmente reducido, para luego en presencia de oxígeno volver a su estado de oxidación original. Este mecanismo se podría traducir en las siguientes reacciones



Esta forma de llevar a cabo la reacción mejora la selectividad de la misma. La desventaja que presenta este proceso es el desarrollo tecnológico de un catalizador estable, tanto física como químicamente, que soporte los continuos ciclos redox que involucra el proceso.

1.4.5. Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos Ligeros

Si bien el interés de la presente memoria se centra en un estudio de la reacción de deshidrogenación oxidativa de n-butano, es importante conocer los sistemas catalíticos utilizados y el mecanismo de reacción propuesto en los diferentes procesos de activación de parafinas. En la bibliografía se han descrito numerosos sistemas catalíticos para la deshidrogenación oxidativa de etano, propano, butano, isobutano, ciclohexano, metilciclohexano y etilbenceno, basados, en la mayoría de los casos, en sistemas mixtos de óxidos de metales de transición (Cavaní y Trifiró, 1995, Mamedov y Coberan, 1995; Blasco y López Nieto, 1997b).

1.4.5.1. Deshidrogenación Oxidativa de Etano

La molécula del etano y su olefina correspondiente (etileno) presentan menor reactividad que otros hidrocarburos, ya que dichas moléculas presentan sólo enlaces C-H primarios, la primera, y enlaces vinílicos la segunda. Este tipo de enlace confiere estabilidad a la molécula; y como consecuencia de esto se requiere mayor temperatura de reacción. Una ventaja de esta reacción es que es selectiva naturalmente hacia la producción de etileno. Los catalizadores estudiados para la DHOX de etano se pueden clasificar en tres amplios grupos: catalizadores basados en iones y óxidos metálicos de elementos alcalinos y alcalinotérreos, catalizadores basados en óxidos mixtos de metales de transición y catalizadores basados en elementos metálicos incorporados en tamices moleculares.

La alimentación al reactor de compuestos halogenados o el tratamiento de catalizadores con cloro o azufre mejora la actividad y la selectividad de estos catalizadores (Eastman y col., 1985; Burch y Tsang, 1990; Conway y Lunsford, 1991). Lo que lleva a pensar que este tratamiento modifica el estado de la superficie catalítica y así favorece la reacción de deshidrogenación. Sin embargo, los problemas que presenta la adición de estos promotores en lo que respecta a la corrosión del equipo y a la emisión de efluentes contaminantes a la salida del reactor, han impedido la puesta en marcha de estos procesos a nivel industrial.

Los catalizadores de Li-Mg-O, pertenecientes al primer grupo, han demostrado ser los más apropiados en la deshidrogenación oxidativa del etano, por ser los más activos y selectivos (Morales y Lunsford, 1989; Campbell, 1987). Estos catalizadores promueven la escisión heterolítica de los enlaces C-H formando así los radicales etilos que reaccionarán en el seno del gas. Aunque se alcanzan rendimientos a etileno elevados, los catalizadores operan a temperaturas de reacción superiores a 600° C.

Entre los catalizadores constituidos por óxidos de metales de transición, los catalizadores más efectivos son aquellos en los que el elemento clave es el vanadio y, en especial, los óxidos de vanadio soportados en óxidos metálicos, en los que la naturaleza del soporte ejerce un papel clave en las propiedades catalíticas de estos materiales. Si bien uno de los primeros sistemas catalíticos propuestos fue el soportado sobre sílice (Le Bars y col., 1992a, 1992b), el empleo de alúmina supuso la obtención de sistemas mucho más activos (Cavani y Trifiró, 1995; Blasco y López Nieto, 1997). La diferente reactividad de ambos catalizadores probablemente está ligada con la mayor dispersión del vanadio sobre la alúmina gracias a una mayor interacción entre el soporte y el vanadio (Blasco y López Nieto, 1997). La selectividad de estos catalizadores se ha relacionado con la presencia de

especies V^{5+} con coordinación tetraédrica, las cuales se obtienen cuando el vanadio se dispersa sobre la superficie del soporte. Recientemente se ha observado que el empleo de materiales mesoporosos silícicos (Solsona y col, 2001) o aluminicos como soportes conducen a la obtención de catalizadores más activos debido a su alta área superficial y a la posibilidad de poder incorporar una mayor cantidad de vanadio e la superficie del soporte. Sin embargo, al emplear materiales mesoporosos no se ha observado mejoras en la selectividad.

Los catalizadores de vanadio incorporados a un tamiz molecular presentan también selectividades a etileno interesantes (López Nieto, 2001). El hecho de incorporar Co^{2+} con propiedades ácidas y redox, junto con una adecuación del tamaño de los poros del aluminofosfato hace que sea posible alcanzar rendimientos a etileno del 25%.

El tercer grupo de catalizadores con vanadio son los óxidos mixtos de metales de transición. Thorsteinson y col. (1978) encontraron rendimientos a etileno cercanos al 35% empleando óxidos mixtos de Mo-V-Nb y operando a temperaturas de reacción de 300-400°C. Con catalizadores de óxidos mixtos de Mo-V-Nb promovidos con la adición de pequeñas cantidades de antimonio (McCain, 1985) se llegó a alcanzar rendimientos de etileno cercanos al 50%. Resultados recientes muestran que es posible alcanzar rendimientos a etileno del 75%, trabajando a temperaturas de reacción entre 300 y 400°C, empleando nuevos catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Te-Nb (López Nieto y col. 2002). Las propiedades catalíticas de estos materiales se debe a la presencia de una nueva fase cristalina ortorrómbica $Te_2M_{20}O_{57}$ ($M= Mo, V, Nb$),, con una disposición espacial adecuada de los centros activos (los enlaces puente Mo-O-V-O-M con $M= Mo, V, Nb$) (Grasselli y col, 2003; Aouine y col. 2001). Además, y de acuerdo con resultados

presentados recientemente (López Nieto, 2004), la presencia de telurio en estos catalizadores inhibe la formación de otras fase cristalinas (como MoO_2 , VO_2 , o fases mixtas), que se forman generalmente en estos óxidos mixtos (Merzouki y col., 1992; Ruth y col, 1998; Linke y col, 2002; Botella y col. 2003), y que son los responsables de la combustión del etileno formado durante la DHOX de etano. Por tanto, nos encontramos con un nuevo tipo de catalizadores de gran efectividad, debido en parte a la baja reactividad del etileno sobre estos catalizadores. Sin embargo, la DHOX de alcanos superiores conduce a la obtención de selectividades bajas a olefinas, dado que estas olefinas reaccionan rápidamente en presencia del catalizador para dar lugar a la formación de compuestos parcialmente oxigenados y/o óxidos de carbono (Cavan y Trifiró, 1995; Mamedov y Coberan, 1995; Albonetti y col., 1996; Blasco y López Nieto, 1997; Bañares, 1999).

1.4.5.2. *Deshidrogenación Oxidativa de Propano*

La molécula de propano es más reactiva que la del etano ya que los enlaces C-H secundarios son más débiles que los primarios. Sin embargo, y dado que el propileno contiene hidrógenos alílicos, resulta más reactivo que el etileno, por lo que, hasta el momento no se han encontrado sistemas capaces de proporcionar rendimientos a propileno superiores al 25%.

Para esta reacción, al igual que en la anterior, se han estudiado diferentes catalizadores que puedan mejorar la selectividad de la misma

Al igual que en el caso de la DHOX de etano, los catalizadores con vanadio empleados para la DHOX de propano se dividen en: óxidos de vanadio soportado sobre óxidos

metálicos y/u óxidos metálicos mixtos y vanadio incorporado en tamices moleculares. Sin embargo, la naturaleza de los óxidos metálicos empleados en este caso es diferente a los empleados en etano.

El uso de óxidos metálicos ácidos como soporte (Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2) en los que se puede llegar a formar dependiendo de la composición V_2O_5 , presentan generalmente una selectividad a propileno relativamente baja y/o se deben trabajar con catalizadores con muy poco vanadio, lo que conduce a la obtención de rendimientos a propileno bajos (Corma, 1992).

Una mejor alternativa para la DHOX de propano sería el empleo como soporte de óxidos metálicos básicos (MgO , La_2O_3 , Si_2O_3) (Corma y col, 1992). En estos casos, se forman los correspondientes vanadatos metálicos, que parecen ser más selectivos para la formación de propileno. En efecto, de entre todos los sistemas catalíticos estudiados, el sistema de óxidos mixtos V-Mg-O es uno de los que ha presentado mayores rendimientos a propileno (Chaar y col, 1987; Corma y col, 1992). En este caso la fase activa y selectiva en la deshidrogenación oxidativa de propano es el ortovanadato magnésico, $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Chaar y col, 1987). Esto se debe a la presencia de tetraedros VO_4 aislados, que no son aptos para insertar el oxígeno en el alcano activado o en la olefina formada (Corma y col, 1992; Blasco y col, 1997).

Corma y col. (1993a; 1993b) demostraron que el método de preparación y el contenido de vanadio afectaban seriamente las propiedades catalíticas del sistema V-Mg-O, en especial la nucleofilicidad de los oxígenos superficiales, responsables de la abstracción del hidrógeno del alcano.

La naturaleza de las fases también juega un papel importante dentro de la actividad catalítica de estos catalizadores. Así, la actividad y la selectividad de estos catalizadores no se pueden atribuir a la presencia de una sola fase, pues se ha demostrado que tanto la selectividad como la actividad pueden modificarse modificando las fases cristalinas en el catalizador. Así, las propiedades catalíticas de la fase ortovanadato magnésico ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$) parecen mejorar en presencia de MgO y del pirovanadato magnésico ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$). La presencia de varias fases cristalinas (en especial $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) podría tener algún efecto sinérgico, favoreciendo mejores rendimientos a propileno respecto de las fases puras (Carrazán y col, 1996).

Otra posibilidad de fomentar la formación de especies V^{5+} aisladas con coordinación tetraédrica sería la incorporación de vanadio en estructuras microporosas neutras. Este es el caso de V-silicalita (Zatorski y col., 1989) y VAPO-5 (Concepción y col. 1995). Estos materiales muestran selectividades a propileno muy altas, lo que demuestra la necesidad de tener centros activos aislados con una coordinación definida (López Nieto, 2001). Sin embargo, y aunque desde un punto de vista fundamental han sido de gran interés para el conocimiento de la naturaleza y mecanismo de la reacción, estos materiales presentan un inconveniente para su posible aplicación y es que tienen una capacidad muy baja para incorporar vanadio. En otras palabras, no admiten contenidos de vanadio superiores al 1% en peso, lo que hace que no sean de interés para aplicaciones industriales.

1.4.5.3. Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano

La reacción de deshidrogenación oxidativa de n-butano presenta algunas particularidades que la diferencian de la de alcanos de cadena más corta. Al ser más reactiva que las moléculas de etano y propano (debido a que posee más carbonos secundarios para

reaccionar), la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas de reacción menores. La reactividad de 1-buteno y de los 2-butenos es mayor que la de las olefinas C₂-C₃, ya que presentan la particularidad de que de ellos se puede obtener una diolefina (butadieno), lo que representa una cierta estabilidad respecto a la estabilidad del propileno. Por tanto, el empleo de n-butano puede generar un mayor grado de deshidrogenación. Sin embargo el máximo rendimiento de productos de deshidrogenación está limitado por las reacciones de degradación de los mismos, ya que los butenos y el butadieno son mucho más reactivos que el butano.

En los últimos años, la deshidrogenación oxidativa de n-butano para la obtención de butenos y butadienos ha recibido una mayor atención y se han propuesto como catalizadores diversos sistemas basados fundamentalmente en óxidos mixtos de unos relativamente pocos elementos metálicos: Mo, Co, Ni, Bi, Mg y V. En la Tabla 1.4 se muestran algunos de los resultados obtenidos durante la DHOX de n-butano sobre los diferentes sistemas catalíticos propuestos.

Dada su mayor reactividad respecto al etano o propano, el molibdeno también se ha empleado como elemento clave de catalizadores para la DHOX de butano. En las primeras investigaciones llevadas a cabo sobre catalizadores MoO₃-CoO se propuso que la reacción de n-butano con oxígeno transcurriría a través de una oxidación directa de n-butano por un mecanismo de oxidación-reducción superficial (Boutry y col., 1967; 1968). Un estudio posterior realizado sobre este mismo sistema reveló que los rendimientos de butenos y butadienos mejoraban considerablemente al introducir vapor de agua en la alimentación.

Se han empleado también mezclas de óxido de magnesio, níquel, cobalto y molibdeno como catalizadores con el objeto de mejorar las condiciones de reacción. Los resultados de

estas investigaciones llevaron a la conclusión que, en un catalizador selectivo, no sólo es importante la fuerza del enlace O-M, sino también la presencia de fases activas de estructura cristalina específica.

Tabla 1.4.- Catalizadores propuestos para la DHO de n-butano

Catalizador	T(°C)	Conversión de butano (%)	Selectividad a butenos (%)	Selectividad a butadieno (%)	Referencia
CoO-MoO ₃	550	30	48	25	Sitnikov y col., 1974
MgO-MoO ₃	630	50	10	44	Stepanov y col., 1981
V-Mg-O	540	56	13	37	Chaar y col., 1987
ZnO	450	13	65	0.7	Armendáriz y col., 1992
ZnFe ₂ O ₄	450	11	67	0.9	Armendáriz y col., 1992
ZnFe ₂ O ₄ -ZnO	450	12	16	22	Armendáriz y col., 1992
Bi ₂ O ₃ /MoO ₃	560	10	42	11	Romero y col., 1984
β-Bi ₂ O ₃ /MoO ₃	450	32	14	23	Singh y col., 1990
Bi ₂ Mo ₂ O ₉ /Al ₂ O ₃					
V ₂ O ₅ /SiO ₂	540	23	39	7	Owens y Kung, 1993
Ni-V-Sb/Al ₂ O ₃	630	39	31	42	Rizayev y col., 1994
Sn-V-Sb/Al ₂ O ₃	630	38	31	36	Rizayev y col., 1994
Bi-V-Sb/Al ₂ O ₃	630	36	32	33	Rizayev y col., 1994

A partir del estudio realizado con catalizadores multicomponentes del tipo Bi-Mo-O se ha propuesto que la reacción de oxidación selectiva de n-butano transcurre a través de un mecanismo térmico y catalítico combinado, siendo el primero responsable de la formación de butenos y óxidos de carbono, y el segundo de la formación de butadieno (Romero y col., 1984).

Otro sistema de interés en la DHOX de n-butano es el conformado por las ferritas, (Armendariz y col., 1992). La mayor selectividad a butenos se obtiene con la ferrita pura ($ZnFe_2O_4$) cuyo comportamiento catalítico es muy similar al del ZnO.

La primera patente que describe la utilización de catalizadores de óxido de vanadio soportado para la deshidrogenación oxidativa de butano data de 1975. El soporte utilizado era sílice, y el catalizador contenía un 9% de V_2O_5 y aproximadamente un 30% de K_2SO_4 (Dickanson, 1975). Con este sistema, operando a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, puede obtenerse una conversión del 25% con una selectividad en el intervalo 60-90%, en función de las condiciones de operación.

El uso de óxidos de vanadio soportados sobre óxidos metálicos ácidos conducía a la obtención de rendimientos muy bajos a olefinas y diolefinas. Este es el caso de catalizadores V_2O_5/SiO_2 (Owens y Kung, 1993), para los cuales la presencia de impurezas como Na o Ca disminuye la actividad catalítica, mientras que la presencia de Cs favorece la selectividad (Owens y col., 1992).

Al igual que en el caso del propano, el sistema V-Mg-O ha sido el más ampliamente estudiado. Curiosamente, el comportamiento catalítico de este sistema difiere del de otros sistemas de vanadio soportado (V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V-P-O), que catalizan en mayor o menor medida la oxidación de n-butano a anhídrido maléico (Mori y col., 1983; Hodnett, 1985; Centi y Trifiró, 1988; Michalakos y col, 1993). Estas diferencias se han atribuido a la diferente naturaleza de la interacción vanadio/soporte, y a la ausencia de especies de oxígeno superficiales activas para la inserción de oxígeno en la cadena hidrocarbonada (Chaar y col., 1987). Debido a la elevada densidad electrónica en los enlaces tipo π , tanto los butenos como el butadieno pueden considerarse moléculas básicas o nucleofílicas. Por

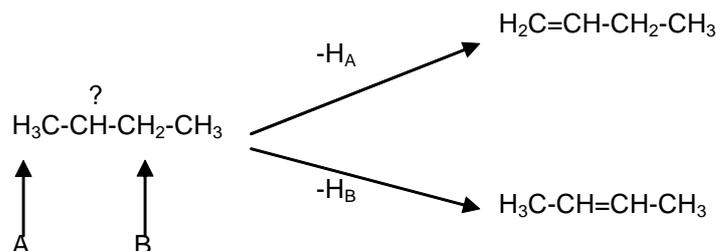
otra parte, el pentóxido de vanadio es ácido, y el óxido de magnesio es básico. Como resultado de la interacción entre ambos, parte de la acidez del V_2O_5 es eliminada, y el catalizador resultante presenta propiedades básicas, por lo que butenos y butadieno se adsorben más débilmente sobre la superficie del catalizador, lo que se traduce en una disminución de su reactividad. Sin embargo, sobre sistemas con un mayor grado de acidez (V_2O_5 y V-P-O) cabe esperar una mayor interacción con las olefinas formadas, aumentando el tiempo de residencia de estas moléculas sobre la superficie y, por tanto, la posibilidad de ser posteriormente oxidadas.

La actividad del V_2O_5 soportado sobre SiO_2 (Owens y Kung, 1993) o Al_2O_3 (Andersen y Kung, 1992), o no soportado, ha sido correlacionada con la presencia de dobles enlaces $V=O$ que son los principales responsables de la inserción de oxígeno. Sin embargo en catalizadores de V_2O_5 soportado sobre MgO no se ha detectado la presencia de estas especies, por lo que el carácter diferente del enlace V-O justifica también la ausencia de productos parcialmente oxigenados y la disminución de los rendimientos de óxidos de carbono durante la deshidrogenación oxidativa de n-butano.

Un estudio sistemático de una serie de catalizadores de vanadio soportado sobre óxido de magnesio ha revelado una importante dependencia de la composición y del método de preparación sobre el comportamiento catalítico (Chaar y col., 1987; Kung y Chaar, 1988). En términos de actividad y selectividad, los mejores catalizadores son los que poseen contenidos de vanadio (expresado como porcentaje en peso de V_2O_5) entre el 20-30%.

No existe una evidencia directa acerca del mecanismo a través del cual transcurre la reacción de deshidrogenación oxidativa sobre estos catalizadores. Sin embargo, estudios realizados permiten asumir que el primer paso es la formación del radical hidrocarbonato.

Así ocurre también para el butano, cuya reacción inicial es la disociación del enlace C-H de un carbono secundario, lo que genera un radical butilo adsorbido y un grupo OH en la superficie (Dejóz, 1995). Este radical es muy reactivo así que la abstracción del segundo hidrógeno genera la formación del butano por cualquiera de las dos vías;



La abstracción de un hidrógeno en la posición A genera el 1-buteno, mientras que la abstracción de hidrógenos B los 2-butenos (cis- y trans-2-buteno). Una deshidrogenación posterior de los butenos formará el butadieno que también puede formarse por deshidrogenación directa de n-butano. La formación de óxidos de carbono viene por la inserción de un oxígeno, perteneciente a la estructura catalítica, en la molécula activada. Por otra parte, la disposición del centro activo en el catalizador juega un importante papel en la selectividad del proceso.

El comportamiento diferente de las fases $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ durante la DHOX de propano o butano se ha justificado en función de la diferente longitud de la cadena del alcano y la disposición del vanadio (Owen., 1992). Sin embargo, el efecto de la acidez del catalizador juega un papel crucial. Así, se ha demostrado que la presencia de centros ácidos favorecería una mayor interacción del intermedio olefinico con la superficie del catalizador, favoreciendo una mayor selectividad a 2-buteno (a bajas conversiones de n-butano) y CO_x (a altas conversiones de n-butano) (Blasco, 1995). Sin embargo la presencia de centros básicos parece favorecer una desorción rápida de los intermedios olefinicos, con

una mayor selectividad a 1-buteno (a bajas conversiones de n-butano) y butadieno (a altas conversiones a n-butano).

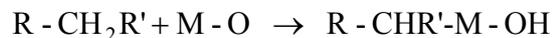
La adición de promotores también parece tener un efecto positivo en la selectividad a olefinas, probablemente al modificar las características físico-químicas del catalizador. Así, la adición de promotores como Mo, Cr y Ti en los catalizadores V-Mg-O produce en algunos casos un aumento en la selectividad del proceso de deshidrogenación oxidativa de n-butano (Bhattacharyya y col., 1992; Dejoz y col., 1999). Un efecto similar también se ha observado durante la DHOX de etilbenceno a estireno sobre el mismo tipo de catalizadores, mostrando un paralelismo entre ambas reacciones (Oganowski y col., 1996). Sin embargo, se conoce poco sobre el mecanismo de actuación de dichos promotores en este sistema catalítico.

Todo esto no lleva sino en una dirección: la de modificar el catalizador. Diseñar un catalizador que favorezca las etapas de deshidrogenación oxidativa de las moléculas y que lleve a la formación de los productos de interés como el butadieno, y que a su vez sea capaz de disminuir las velocidades de las reacciones de oxidación profunda de las parafinas y las olefinas hacia la formación de óxidos de carbono.

1.4.6. Mecanismo de reacción para la Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos

Los estudios llevados a cabo sobre la oxidación selectiva de hidrocarburos saturados ligeros evidencian que la distribución de productos y, por tanto, el comportamiento catalítico depende no sólo del catalizador sino también de la naturaleza del alcano. Sin embargo, parece ser que, independientemente del hidrocarburo considerado, la primera etapa en la activación del alcano es la ruptura de un enlace C-H acompañada por la

formación de un radical o especie alquilo adsorbido sobre la superficie (Michalakos y col., 1993), y éste es el paso que controla de la velocidad de reacción:



La primera cuestión a considerar es si la ruptura de dicho enlace va o no acompañada por una separación real de cargas. En términos generales, el calor de reacción para el proceso de disociación homolítico es del orden de 400 kJ/mol, mientras que para la ruptura heterolítica es cuatro veces superior (Kung, 1986). Por otro lado, el proceso catalítico requiere menos energía puesto que el átomo de hidrógeno se desplaza con las especies de oxígeno presentes en la superficie del catalizador, y el hidrocarburo interacciona a su vez con un catión superficial. La naturaleza de estas interacciones debe ser tan elevada que probablemente este primer paso para la activación del alcano puede considerarse favorable desde un punto de vista termodinámico.

En efecto, la mayor contribución a la energía de reacción de la etapa de activación del alcano viene de la interacción con el oxígeno de la superficie del catalizador, por lo que esta etapa será termodinámicamente favorable si existen especies de oxígeno reactivas, enlazadas débilmente al sólido (Kung, 1986). Cuanto más estables sean las especies de oxígeno en superficie, más difícil resultará la activación del alcano. Sin embargo, para evitar una extensiva degradación de la molécula de hidrocarburo habrá que limitar la concentración de dichas especies en superficie, controlando la naturaleza y la densidad de los defectos superficiales.

Por tanto, para una optimización del proceso se requiere un estudio de los factores determinantes de la selectividad en las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos.

Una cuestión fundamental es si el producto intermedio está unido directamente al metal o se enlaza a través de un átomo de oxígeno y ora es la naturaleza de los centros superficiales.

Durante el estudio de los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre sílice para la DHOX de n-butano, se ha propuesto un mecanismo similar al descrito para la DHOX de etano (Owens y Kung, 1993). Dicho mecanismo se ha representado esquemáticamente en la Figura 1.3. La activación de las moléculas de n-butano por las especies de vanadio dispersas ((Si-O)₃≡V=O) daría lugar a la formación de especies del tipo II. La ruptura de un segundo enlace C-H resultaría en la formación de especies del tipo III, y tras la

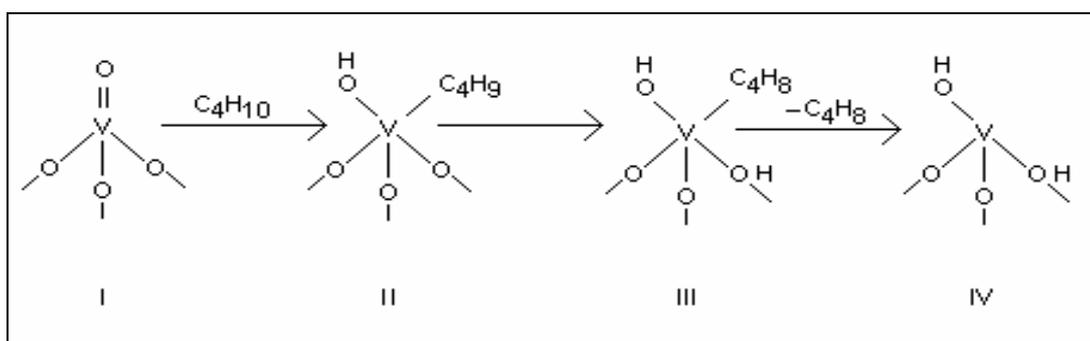


Figura 1.3.- Mecanismo simplificado para la DHO de n-butano sobre especies de vanadio dispersas (Owens y Kung, 1993)

desorción del alqueno se generarían especies del tipo IV. Las especies de vanadio tipo III se encuentran en un estado reducido, por lo que, en estas condiciones, los centros activos no están disponibles para producir un mayor grado de oxidación en la molécula hidrocarbonada. Este planteamiento sólo explica la distribución inicial de productos. Cuando la conversión de n-butano es superior al 10%, la selectividad disminuye

notablemente con el grado de conversión, debido al desarrollo de reacciones secundarias de degradación que transcurren a mayor velocidad que la reacción de deshidrogenación.

Como se ha comentado anteriormente, durante los últimos años se ha explorado la actividad catalítica de un gran número de óxidos metálicos soportados, aunque sólo aquellos basados en óxido de vanadio y, en algún caso de óxido de molibdeno, son los que aparentemente presentan mayores selectividades a olefinas. Sin embargo tres aspectos parecen claves en el desarrollo de este tipo de sistemas: i) La naturaleza de los centros activos; ii) Las propiedades redox de los centros activos; iii) Las propiedades ácido-base de los catalizadores.

Un primer aspecto en el desarrollo de catalizadores está relacionado con la naturaleza de las especies activas y selectivas para las reacciones de DHOX (Blasco, 1997). Aquellos catalizadores con especies de vanadio en coordinación tetraédrica presentan una selectividad alta para procesos de deshidrogenación oxidativa de parafinas pero una baja actividad en reacciones de inserción de oxígeno. Al contrario, aquellos catalizadores con especies de vanadio en coordinación superior y/o mayor grado de agregación (especies diméricas o poliméricas), presentan una selectividad en procesos de deshidrogenación oxidativa baja, pero una selectividad en procesos de oxidación selectiva con de inserción de oxígeno alta.

Otro aspecto importante a considerar son las propiedades redox del catalizador. En este sentido se ha propuesto que la reacción se produce de acuerdo con un mecanismo redox (o mecanismo Mars-van Krevelen) (López Nieto y col., 1999), dado que se ha observado que existe una relación entre actividad catalítica y reducibilidad del catalizador. La reducibilidad del catalizador podría aumentarse incrementando la temperatura de reacción,

lo que generalmente implica un aumento de la formación de productos de DHOX. Sin embargo, otra vía de modificación del catalizador puede ser la modificación del soporte y/o matriz, o la incorporación de algunos promotores que pueden mejorar la eficacia de los catalizadores. Así, los resultados obtenidos con catalizadores de vanadio (con diferentes promotores) soportado sobre alúmina sugieren que un aumento de la reducibilidad de las especies de vanadio favorece una mayor actividad catalítica (Fig. 1.4a) (López Nieto y col., 1997).

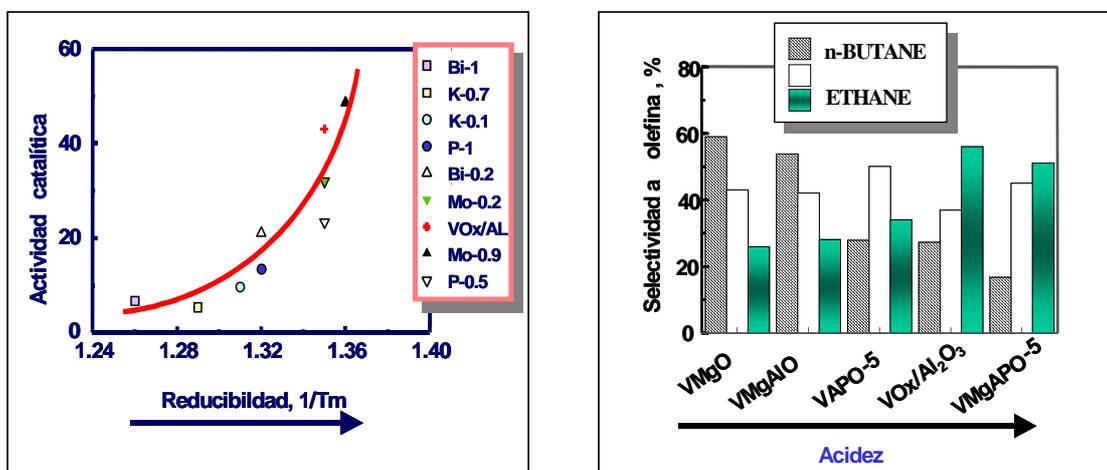


Figura 1.4 a) Variación de la actividad catalítica de catalizadores VO_x/Al₂O₃ promovidos con diferentes óxidos metálicos (López Nieto y col., 1997). **b)** Variación de la selectividad a olefinas con la acidez del catalizador durante la DHO de etano, propano y butano (Concepción y col., 1996).

La re-oxidación del catalizador podría ser también un factor importante en las propiedades catalíticas de estos materiales. Sin embargo, ésta es, generalmente, muy rápida y por tanto no ejerce un control de la velocidad de reacción. Éste es el caso de algunos de los catalizadores más activos y selectivos para la DHOX de alcanos (p. ej. V-Mg-O o VO_x/Al₂O₃) los cuales muestran, a las temperaturas de reacción empleadas, velocidades de reoxidación 5-10 veces más rápida que las velocidades de reducción (López Nieto y col., 1999).

Un tercer aspecto a tener en cuenta en los catalizadores de DHO de alcanos es el carácter ácido–base del catalizador, el cual ejerce un control importante sobre la selectividad del proceso. Así, si comparamos las selectividades a olefinas obtenidas durante la DHOX de alcanos C_2 - C_4 con catalizadores de vanadio con diferente carácter ácido (Fig. 1.4b) se observa que la DHOX de etano se favorecería con catalizadores ácidos, mientras que la DHOX de butano se favorecería sobre catalizadores básicos (Corma y col., 1992). Estos resultados se han explicado en función de la menor o mayor interacción de los productos intermedios de reacción con el catalizador lo que podría favorecer la formación de olefinas o de productos de combustión, respectivamente (Blasco y col., 1995; Concepción y col., 1996). Un claro ejemplo es el efecto promotor de óxidos alcalinos en las selectividad a olefinas durante la DHOX de propano o butano sobre catalizadores VO_x/Al_2O_3 (Galli y col., 1995; Blasco y col., 1995; López Nieto y col., 1997; Concepción, 2001), mientras que tiene un efecto inhibitor en la DHOX de etano sobre esos mismos catalizadores (Galli, 1995).

En los próximos años se espera no sólo el desarrollo de nuevos y más eficientes sistemas catalíticos sino también la mejora en el tipo de reactores que puedan minimizar las reacciones consecutivas (combustión de las olefinas formadas), y alejar el problema del manejo de mezclas de hidrocarburos con oxígeno. Una vía puede ser el empleo de nuevos tipo de reactores tales como reactores tipo riser, reactores de tipo redox de dos zonas o membranas catalíticas. Sin embargo, parece claro que parte de la investigación se dirigirá hacia la modificación de catalizadores no sólo hacia la obtención de materiales más activos y selectivos, sino también con ciertos requerimientos texturales y de estabilidad térmica.

1.5.- Objetivos

El objetivo general de este trabajo es tratar de determinar el catalizador, o los catalizadores, capaces de llegar a un nivel de conversión y de selectividad tal, que haga rentable el proceso de deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros C_4 y C_5 , en especial n-butano y n-pentano, partiendo de que en la actualidad no se ha establecido un proceso de deshidrogenación oxidativa para este tipo de hidrocarburos.

El posible uso de reactores de lecho fluidizado indican como conveniente estudiar el comportamiento de catalizadores modificados con el agregado de óxidos de reconocida resistencia a la atrición. Para ello podemos mencionar que uno de los objetivos a cubrir es el de llevar a cabo un estudio comparativo de las propiedades catalíticas de catalizadores basados en mezclas de óxidos de vanadio y magnesio (V-Mg-O) que denominaremos fase activa, y soportados sobre óxidos metálicos como SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, y $\alpha-Al_2O_3$, a fin de determinar primero el efecto del añadido de estos óxidos sobre la actividad y la selectividad de la fase activa, y segundo la cantidad de soporte ya que esta cantidad, altera también la naturaleza de las fases cristalinas formadas en la fase activa. También se evaluará la influencia que el agregado de algunos promotores como Ga, Sb, Bi y Mo, tengan sobre las propiedades de la fase activa buscando mejorar el comportamiento de formulaciones de catalizadores basados en V-Mg-O.

Con el fin de optimizar un sistema catalítico, es importante señalar que nos moveremos teniendo en cuenta dos premisas:

- La búsqueda del sistema fase activa-soporte más activa a la menor temperatura posible.

- Alcanzar la máxima selectividad a alta conversión, independientemente de la temperatura de reacción.
- Hacer el intento de mejorar el comportamiento de la fase activa (actividad, selectividad y/o estabilidad) mediante el agregado de promotores.

Como objetivos específicos tenemos:

- Diseñar y montar una estación experimental, provista de un reactor, con todos los dispositivos necesarios para la toma de medidas y el control de las variables de operación.
- Elegir y poner a punto el método analítico para la separación y análisis de todos los productos.
- Seleccionar las condiciones de operación.
- Determinar la actividad del catalizador y la distribución de productos durante la deshidrogenación oxidativa del hidrocarburo seleccionado, para diferentes temperaturas de reacción y tiempos de contacto.
- Determinar la dependencia de las selectividades de los diferentes productos de reacción con las variables operacionales.
- Estudiar de la influencia de la composición del catalizador y el método de preparación en el comportamiento catalítico.
- Aportar información para contribuir en el intento de determinar las especies activas y selectivas para la reacción de deshidrogenación oxidativa.
- Analizar la influencia de la naturaleza del soporte en la actividad y selectividad de los diferentes catalizadores.
- Estudiar la influencia de la incorporación de promotores en el comportamiento catalítico de algunos catalizadores.