

Capítulo 4

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE ÓXIDOS V-Mg-O PARA LA OXIDACIÓN DE n-BUTANO Y n-PENTANO

4. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE ÓXIDOS V-Mg-O PARA LA OXIDACIÓN DE n-BUTANO Y n- PENTANO

4.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

La DHOX de alcanos ligeros, desde el etano hasta el n-pentano, ha sido objeto de estudio utilizando una variedad de catalizadores (Kung, 1994; Cavani y Trifiró, 1995a; Mamedov y Coberan, 1995; Blasco y col., 1997a; Bañares, 1999). Los resultados publicados muestran que el óxido de vanadio soportado presenta buenas características de actividad y selectividad para el proceso dependiendo de la cantidad de vanadio utilizada, del soporte y del alcano utilizado y de las características ácido-base relativas, entre el soporte, dichos reactantes y los productos intermedios de deshidrogenación (Corma y col., 1992; Blasco y López Nieto, 1997). Cuando el alcano utilizado es n-butano, los catalizadores de óxido de vanadio soportado sobre óxidos básicos o con la presencia de promotores alcalinos mostraron mejores selectividades a olefinas C₄ que aquellos soportados sobre óxidos ácidos (Blasco y col., 1995; Concepción y col., 1996; López Nieto y col., 2000a y 2000b). Sin embargo, hasta el momento, uno de los mejores catalizadores es el basado en óxidos mixtos V-Mg-O (Kung, 1998; Corma, 1994).

Como los productos intermedios de la DHOX, que además son los deseados, son metaestables, terminan transformándose invariablemente en productos de oxidación profunda a medida que la conversión aumenta y dependiendo de la cantidad de oxígeno disponible (Blasco y col.; 1997a; Concepción y col., 1995). Desde el punto de vista del proceso de DHOX se está en presencia de un compromiso entre la conversión, la selectividad y la economía. Cuando se ha llegado a un óptimo en la ejecución del catalizador (Cavani y Trifiró, 1995b; Albonetti y col., 1996) una mejora sensible de selectividad puede venir de un cambio en el método de poner en contacto los reactantes con el catalizador (Vrieland y col., 1996; Soler y col., 1998a y 1999). En el caso de catalizadores de V-Mg-O que operan con un mecanismo redox, se ha encontrado que con el empleo de lechos fluidizados de dos zonas (basado en el mecanismo de funcionamiento de un reactor tipo Raiser pero empleando solo un reactor), se obtenía una sensible mejora en la selectividad para la DHOX de n-butano, especialmente hacia butadieno (20% adicional para niveles de conversión del 60%) (Soler y col., 1998 y 1999). Estos reactores tienen la particularidad de que en ellos el catalizador no está en contacto simultáneo con el hidrocarburo y con el oxígeno. Así, en una primera parte del reactor, el catalizador reacciona con el hidrocarburo (en ausencia de oxígeno molecular) reduciéndose, y en una segunda parte del reactor, el catalizador reducido reacciona con el oxígeno para volver a su estado oxidado. Estos resultados confirman los observados con el uso de reactores de pulso (López Nieto y col., 1999), en los que la selectividad del proceso de DHOX de n-butano aumenta considerablemente bajo condiciones anaeróbicas (ausencia de oxígeno molecular). Además, estos reactores tienen la ventaja de reducir los riesgos del proceso, al no operar con mezclas potencialmente explosivas hidrocarburo/oxígeno. Sin embargo, los catalizadores de V-Mg-O presentan el problema de no tener la resistencia a la atrición

necesaria para reactores de lecho fluidizado o de lecho móvil (Soler y col., 1999). Esta resistencia se puede incrementar agregando un tercer óxido de reconocida dureza (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por ejemplo) pero, como estos a su vez pueden inducir cambios en la estructura de la fase activa y por ende en su actividad y selectividad, es necesario estudiarlos para cuantificar su influencia y para poder optimizarlos. Los resultados encontrados se expondrán en la primera parte de este capítulo.

Paralelamente está siempre presente la posibilidad de mejorar la actividad, selectividad o la estabilidad de la fase activa V-Mg-O mediante el agregado de otros óxidos metálicos. En este trabajo se ensayaron catalizadores donde a la fase activa se le agregaron óxidos de bismuto, antimonio, molibdeno y galio con cambios en el precursor utilizado para el óxido de vanadio. Los resultados obtenidos se presentan en la segunda parte de este capítulo.

En cuanto a los hidrocarburos, en este trabajo se utilizó n-butano por ser el que mejores perspectivas presenta para un desarrollo efectivo del proceso de DHOX, y n-pentano por ser un posible futuro candidato.

4.2. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE n-BUTANO

En primer lugar se han estudiado catalizadores VMgO soportados sobre SiO_2 (VMgO/SiO_2) con el fin de conocer la influencia del contenido de sílice y la relación VMgO del catalizador sobre las propiedades catalíticas de la oxidación de n-butano.

Posteriormente, se ha estudiado el sistema VMgO/alúmina (empleando α -alúmina ó γ -alúmina) y estudiando la influencia del contenido de soporte en las propiedades catalíticas.

Por último se ha estudiado la influencia de la incorporación de un tercer elemento metálico (Ga, Sb, Mo o Bi) en catalizadores VMgMeO en las propiedades catalíticas.

4.2.1. Catalizadores V-Mg-O Soportados en sílice

La sílice es un reconocido soporte con la resistencia mecánica apropiada para aguantar razonablemente bien la atrición a la que es sometido un catalizador en el interior de un reactor de lecho fluidizado. Además, la sílice tiene poca afinidad para interactuar con vanadio. En efecto, el máximo de vanadio a incorporar en una superficie de sílice suele ser de 10% de la monocapa (López Nieto y col., 1999). Dado que el objetivo es poder soportar la fase activa (una mezcla de óxido de vanadio y óxido de magnesio, el cual presenta una buena selectividad a olefinas), cabe pensar que el vanadio no debería interactuar con la sílice.

Para establecer el efecto que la adición de sílice tiene sobre la actividad y selectividad de la fase activa, y con fines comparativos, se prepararon dos series de catalizadores. Una primera serie donde se varió el contenido en sílice (entre 0% y 70%) manteniendo constante la relación Mg/V (relación atómica Mg/V= 4). Por otra parte, en una segunda serie, se mantuvo constante el contenido de sílice (30% en peso) y se varió la relación Mg/V (entre 1 y 12). Las características de los catalizadores VMgO/SiO₂ se presentan en la Tabla 4.1. En el primer grupo, el catalizador con 0% de sílice es en realidad el catalizador de óxido de vanadio-óxido de magnesio elegido como referencia, por ser uno de los catalizadores más selectivos para la DHOX de n-butano. En las tablas A1.1 a A1.10 se muestran los resultados catalíticos en la DHOX de n-butano con estos materiales.

Por otra parte, y con el objeto de verificar la reproducibilidad del lecho catalítico, para algunos catalizadores se repitieron las experiencias obteniéndose un error promedio del 4%. Específicamente, para los catalizadores MV4-70 y MV4-50, se procedió a desmontar el reactor y nuevamente a montarlo con una carga fresca de catalizador respetando la

relación volumétrica carburo de silicio/catalizador = 1/3, la relación diámetro del reactor/diámetro de partícula de catalizador y que la altura de cada sección del empaque fuera mayor a 50 partículas tal y como se sugiere en la literatura (Van Den Bleek y col., 1968) para asegurar la reproducibilidad de empaque.

Tabla 4.1. Características de catalizadores VMgO/SiO₂.

| | %SiO ₂ | Mg/V ¹ | S _{BET} (m ² /g) | Fases cristalina ² |
|---------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| MV4-0 | 0 | 4 | 54 | O >>P |
| MV4-15 | 15 | 4 | 62 | O >P |
| MV4-30 | 30 | 4 | 73 | P >O |
| MV4-50 | 50 | 4 | 90 | P > O > M |
| MV4-70 | 70 | 4 | 123 | M > P > O ³ |
| MV1-30 | 30 | 1 | 45 | P > M |
| MV4-30 | 30 | 4 | 73 | P > O |
| MV8-30 | 30 | 8 | 78 | O > P |
| MV12-30 | 30 | 12 | 102 | O >> P |

1) La relación atómica Mg/V fue determinada por AAS; 2) **O** = orto-Mg₃V₂O₈ ; **P** = piro-Mg₂V₂O₇; **M** = meta-MgV₂O₆. 3) También se observó V₂O₅.

En la Figura 4.1 se presentan los resultados obtenidos para el catalizador MV4-50. Como puede observarse la reproducibilidad es satisfactoria. Resultados comparables se han obtenido también con el catalizador MV4-70. Por tanto, cabe pensar que será igual para el resto de los catalizadores, ya que para todos ellos se respetaron las condiciones de operación mencionadas. Adicionalmente, y con el fin de verificar una posible pérdida de actividad del catalizador, una vez realizado el barrido de temperaturas desde 475 a 550 ° C, sistemáticamente se repitieron las experiencias desde 550 a 475° C (ver por ejemplo Tabla A1.9 en Anexo 1).

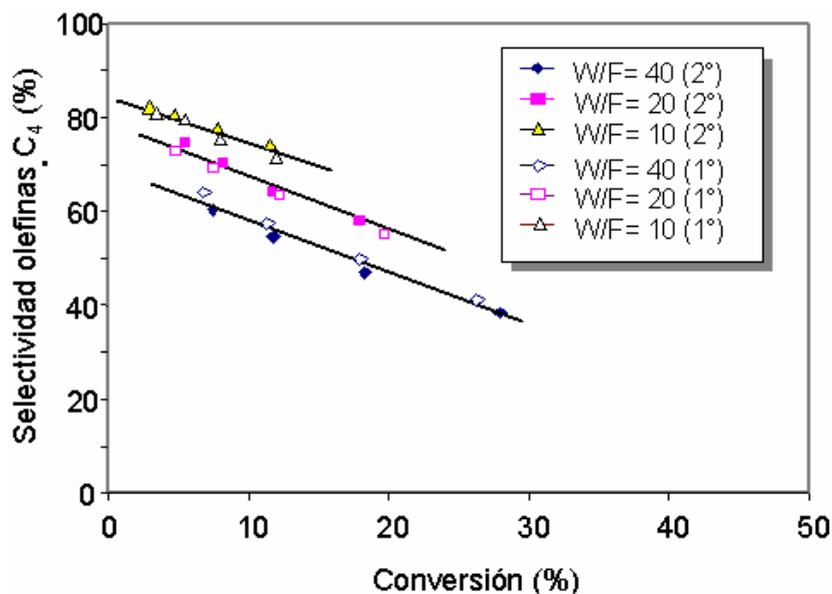


Figura 4.1. Repetibilidad de resultados por comparación de la selectividad a hidrocarburos no saturados para el catalizador MV4-50. Primer empaque (1), segundo empaque (2).

4.2.1.1. Efecto del contenido en sílice

En la Figura 4.2 se presenta la variación de la conversión de n-butano con la temperatura de reacción para los diferentes tiempos de contacto. Se observa claramente que para cada catalizador de la serie la conversión aumenta con la temperatura. El catalizador MV4-0 (sin SiO₂) es el más activo de los catalizadores estudiados, con una conversión de n-butano del 53 % a 550° C y un tiempo de contacto, W/F de 40 [g_{cat} h (mol_{C₄H₁₀)⁻¹]. El resto de los catalizadores, muestran valores inferiores, disminuyendo la conversión con el aumento en el contenido de SiO₂. Como se desprende de las figuras presentadas en este ítem, a medida que aumenta la temperatura de reacción y el tiempo de contacto, disminuye la selectividad a hidrocarburos insaturados, independientemente del catalizador. Este resultado confirma lo descrito por Melo y col., (1998), quienes al estudiar la DHOX del n-butano sobre catalizadores de vanadio soportado sobre distintos óxidos, determinaron que independientemente de la naturaleza ácido-base del soporte, la conversión de n-butano aumenta con el contenido de vanadio del catalizador}

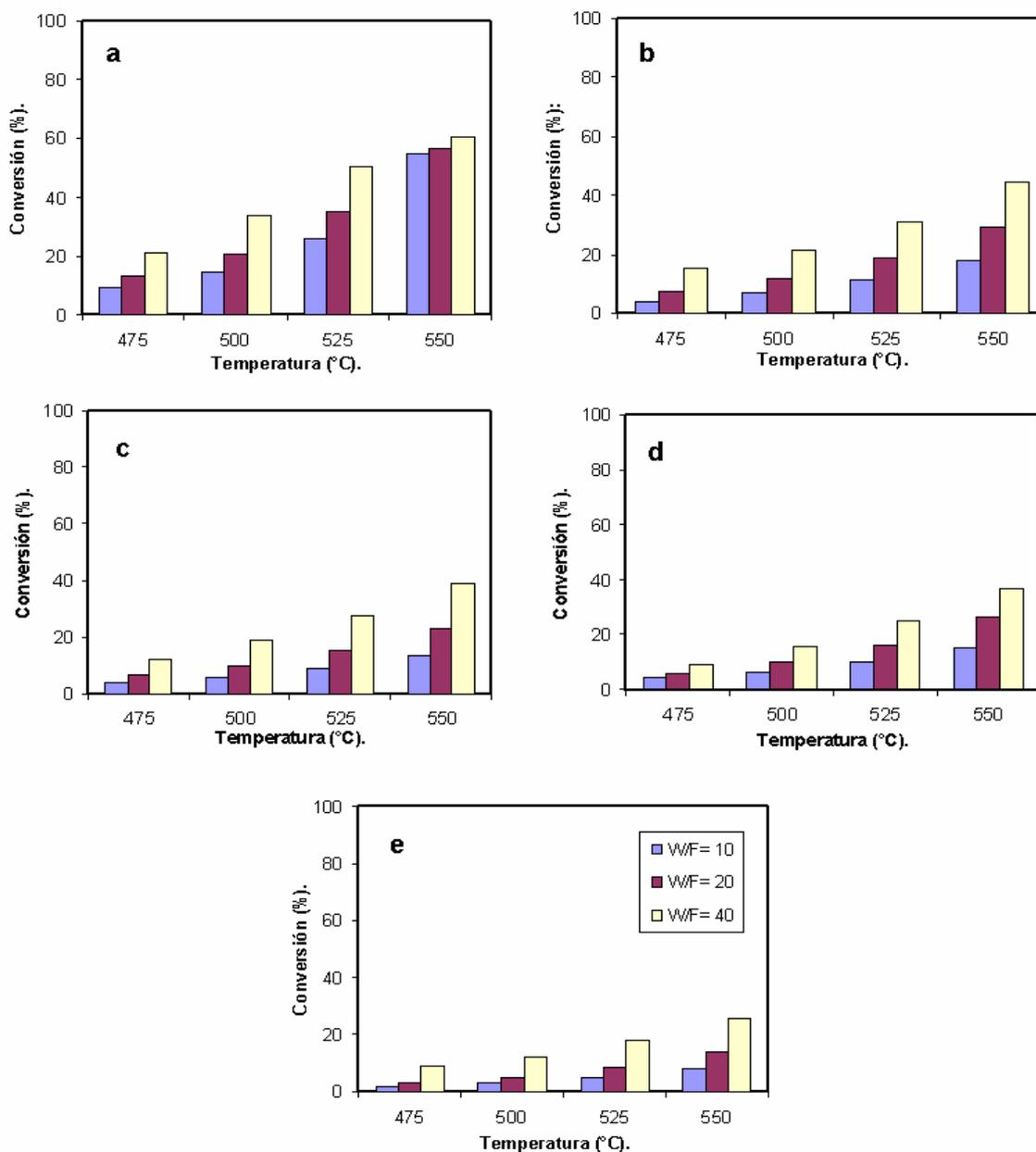


Figura 4.2. Conversión vs temperatura en la DHOX del n-butano para la serie de catalizadores con variación en el contenido de sílice. (A) Catalizador MV4-0; (B) Catalizador MV4-15; (C) Catalizador MV4-30; (D) Catalizador MV4-50; (E) Catalizador MV4-70.

Los resultados obtenidos muestran que la actividad del catalizador disminuye con el aumento del contenido de SiO₂. La disminución de la actividad con el aumento del contenido de sílice, se atribuye en parte al efecto de dilución que hace que se tenga una menor cantidad de fase activa por unidad de volumen, aunque algo del soporte podría

también recubrir la fase activa. Por tanto el cambio de la actividad catalítica se debe al número de centros activos (átomos de vanadio) accesibles.

En la Figura 4.3 se muestra la variación de la selectividad a olefinas C_4 obtenida para cada catalizador a diferentes conversiones de n-butano y una temperatura de reacción de $550^\circ C$. Se observa que la selectividad total a olefinas (1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y butadieno) casi no varía para catalizadores con contenidos de sílice entre 0 y 30%, sin embargo, ésta disminuye para contenidos de sílice superiores.

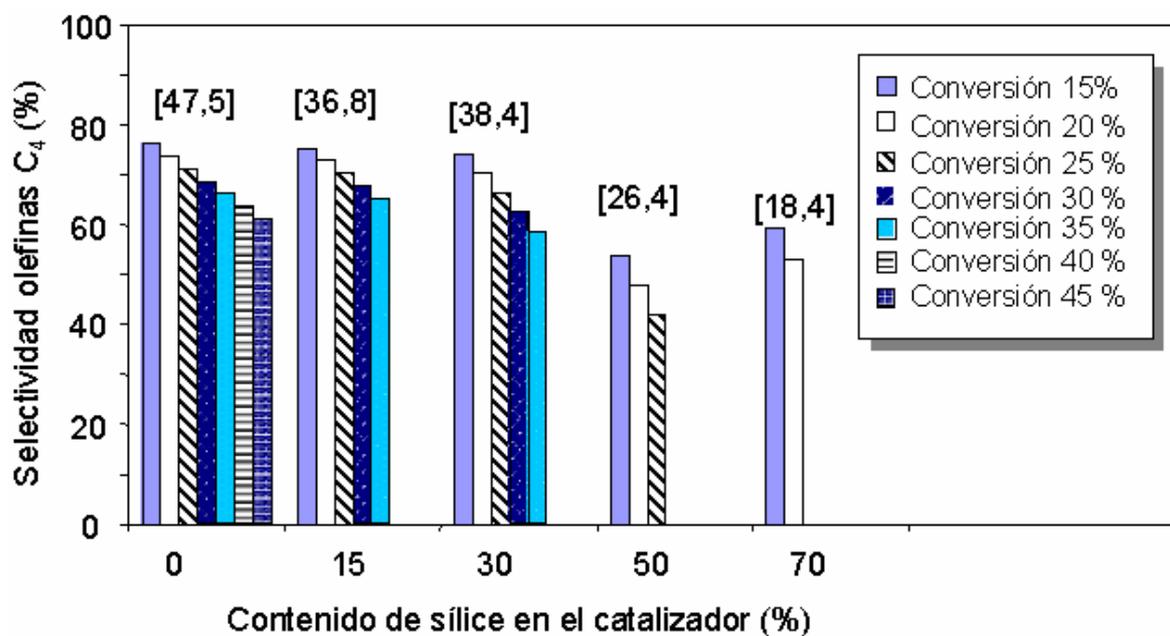


Figura 4.3. Selectividad a olefinas C_4 para diferentes conversiones de n-butano obtenida en la DHOX del n-butano con catalizadores con diferentes contenidos de sílice: 0 (MV4-0), 15 (MV4-15), 30 (MV4-30), 50 (MV4-50) y 70% (MV4-70). Entre corchetes se muestran los máximos de conversión de n-butano alcanzado con cada catalizador. Tiempo de contacto, $W/F=40$ (gcat h/mol $C_{4H_{10}}$)

Por otro lado, en la Figura 4.3 también se indica la máxima conversión alcanzada con cada catalizador. En el caso del catalizador sin SiO_2 (MV4-0) se alcanzó la máxima conversión

de n-butano, 47,5 % (para un tiempo de contacto igual a 40), presentando una selectividad a olefinas C₄ de 63.2 %.

Los mejores valores de selectividad a olefinas C₄ (84.2 %) se obtuvieron para una conversión de n-butano del 7.9 % y un tiempo de contacto igual a 10 [g_{cat} h (mol_{C₄H₁₀)⁻¹]. Es importante destacar que a pesar de que el catalizador MV4-0 es uno de los más activos y selectivos de la serie, no posee las características de resistencia a la atrición necesarias para su posible uso en reactores de lecho fluidizado o móvil.}

De los catalizadores estudiados con contenido variable de SiO₂, el que presenta el mejor balance de selectividad total y posible resistencia a la atrición es el catalizador MV4-30 (30% SiO₂), el cual muestra una selectividad máxima de 87.9 % para una conversión del 7.9 % y un tiempo de contacto de 10 [(g_{cat} h (mol_{C₄H₁₀)⁻¹]. La máxima conversión de n-butano alcanzada en este caso fue del 37.7% (para un tiempo de contacto 40 [g_{cat} h (mol_{C₄H₁₀)⁻¹], pero con una selectividad comparable del 65.8 %.}}

En la Figura 4.4 se muestra la variación de la selectividad a olefinas C₄ con la conversión de n-butano obtenida a diferentes tiempos de contacto (W/F) y diferentes temperaturas de reacción (475-550° C) con el catalizador MV4-0. Se observa que, a temperatura constante, la selectividad a olefinas C₄ disminuye con un aumento de la conversión de n-butano (el cual se varió cambiando el tiempo de contacto). Sin embargo, cuando se comparan los resultados obtenidos para una misma conversión a diferentes temperaturas de reacción se observa que la selectividad a olefinas aumenta con el incremento de la temperatura de reacción. En esta correlación a isoconversión se cotejan resultados obtenidos a tiempo de contacto menores en la medida, que la temperatura aumenta. Mas adelante se explican estos resultados, pero podemos señalar que el aumento de la selectividad con el incremento

de la temperatura se debe a la optimización de las propiedades redox del catalizador (Dejuz y col., 1997). En efecto, de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo anterior, el máximo de reducibilidad de los centros activos (átomos de vanadio) con hidrógeno se observa a, aproximadamente, 600° C, mientras que la reducción comienza a 450-500° C. Por tanto, estos catalizadores operaran con máxima efectividad a temperaturas superiores a 500° C, obteniéndose las mayores selectividades a olefinas a 550° C.

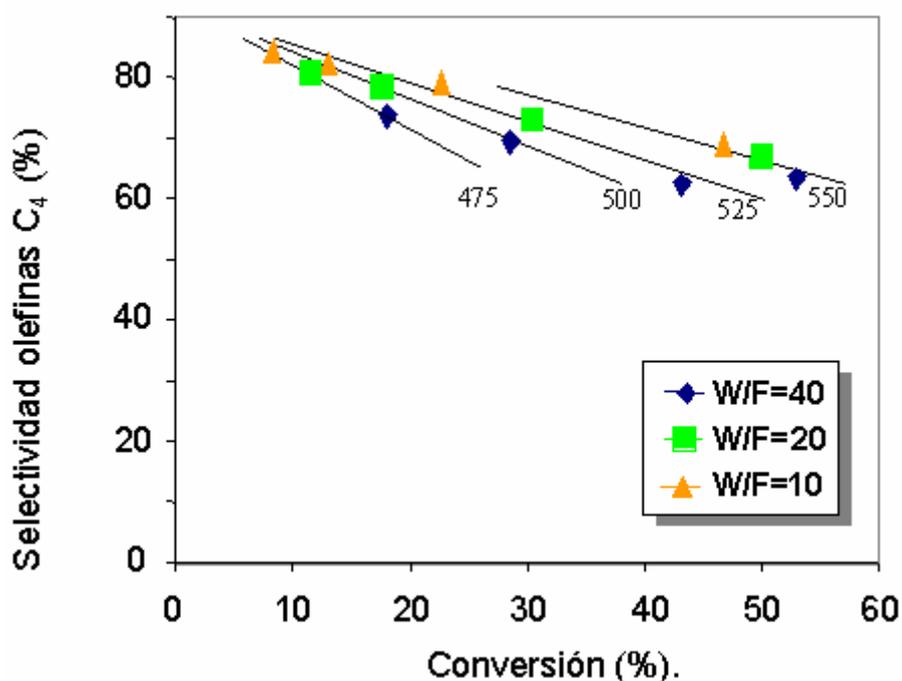


Figura 4.4. Variación de la selectividad a olefinas C4 con la conversión de n.butano obtenidas a diferentes tiempos de contacto y diferentes temperaturas de reacción: 475, 500, 525, 550°C. Catalizador MV4-0

En la Figura 4.5. se muestra la variación de la selectividad a cada uno de las olefinas C4 (1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y butadieno) con el contenido de sílice del catalizador, obtenida a diferentes niveles de conversión de n-butano. Para todos los catalizadores, la selectividad a 1-buteno decrece con el aumento de conversión de n-butano. Además, la

selectividad a 1-buteno decrece también con el aumento del contenido de sílice en el catalizador. Por tanto, el 1-buteno puede considerarse como un producto de reacción primario inestable.

La selectividad a butadieno aumenta con la conversión de n-butano, independientemente del catalizador (Fig. 4.5). Sin embargo, el máximo de selectividad a butadieno alcanzado disminuye con el aumento del contenido de sílice. Por tanto, el butadieno puede considerarse como un producto de reacción predominantemente secundario e inestable.

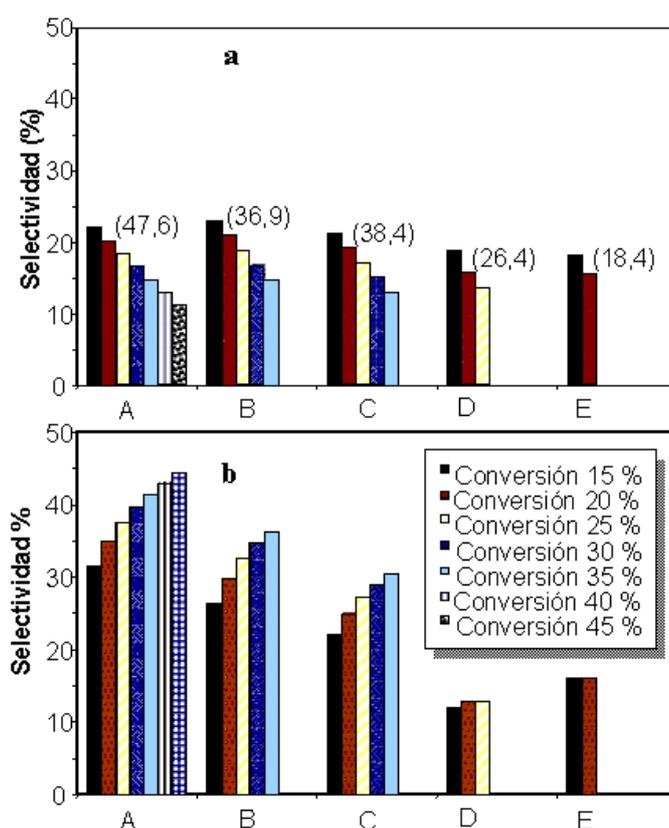


Figura 4.5. Variación de la selectividad a 1-buteno (a) y butadieno (b) durante la DHOX de n-butano para catalizadores VMgO/SiO₂ con contenidos de sílice de: 0 (A); 15 (B); 30 (C); 50 (D) y 70% (E).

Analizando la evolución de las selectividades a cis- y trans-2-buteno se evidencia también un descenso de la selectividad con el aumento de la conversión de n-butano (Fig. 4.6). Sin embargo, a diferencia de lo observado para 1-buteno y butadieno, la selectividad a 2-

buteno aumenta inicialmente con el contenido de sílice en el catalizador, observándose un máximo relativo para el catalizador con un 30% de sílice (MV4-30). Contenidos de sílice superiores dan selectividades a 2-buteno menores. Por tanto, los 2-butenos pueden considerarse como productos primarios y secundarios inestables, especialmente en catalizadores con contenidos de sílice del 10-30%.

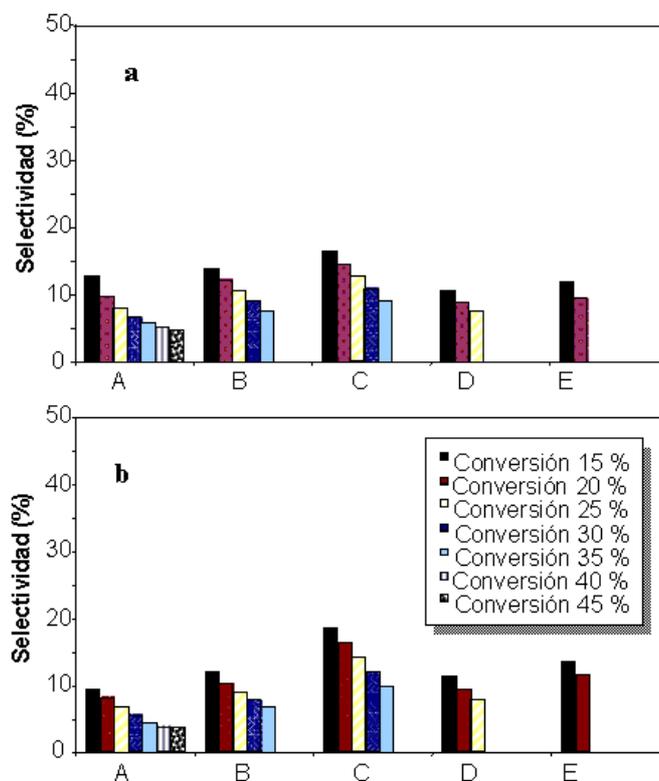


Figura 4.6. Variación de la selectividad a cis-2-buteno (a) y trans-2-buteno (b) durante la DHOX de n-butano para catalizadores VMgO/SiO₂ con contenidos de sílice de: 0 (A); 15 (B); 30 (C); 50 (D) y 70% (E).

En la Figura 4.7 se presenta un posible mecanismo de reacción para la oxidación de n-butano sobre estos catalizadores, con reacciones paralelas y consecutivas, en los que la composición del catalizador modifica las constantes de velocidad de cada una de las reacciones implicadas. En el caso de la formación de 2-buteno, en especial para

catalizadores con contenidos de sílice del 10-30%, las características ácidas del catalizador podrían jugar un papel especial. Estudios realizados por Blasco y col., (1997b) sobre catalizadores de vanadio soportado sobre óxidos metálicos demuestran que a medida que aumenta la acidez del catalizador, aumenta la selectividad a los productos cis-2-buteno y trans-2-buteno.

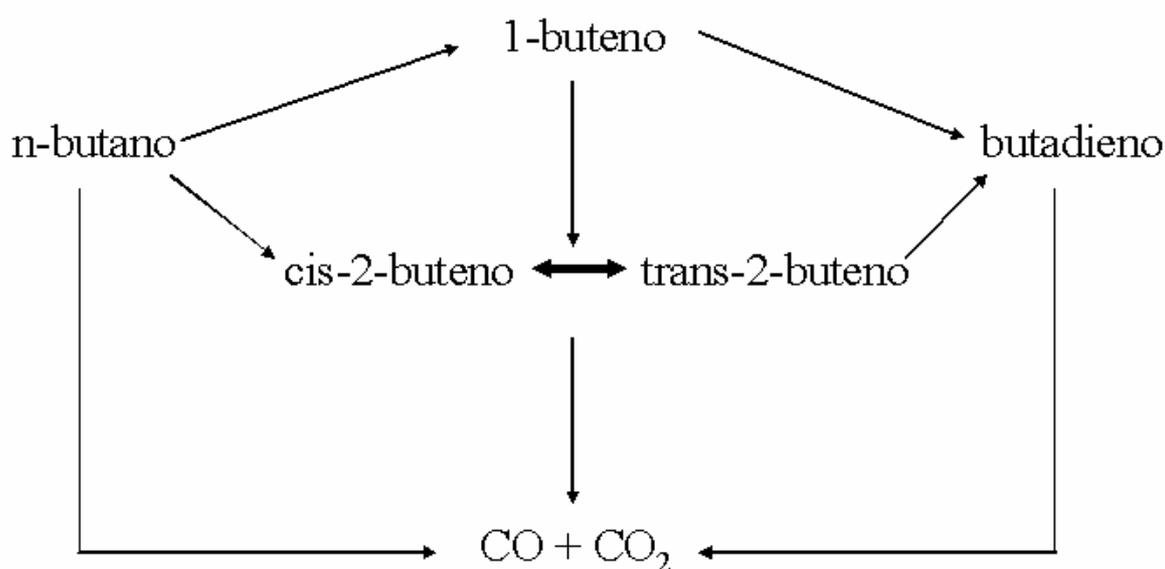


Figura 4.7. Mecanismo de reacción para la DHOX de n-butano

Por otra parte, la selectividad hacia los productos de oxidación total (CO y CO₂) aumenta con el incremento de la conversión de n-butano. Sin embargo, existen diferencias en la tendencia de ambos productos. Así, la selectividad a CO₂ aumenta tanto con el contenido de sílice como con la conversión mientras que la de CO disminuye con el aumento en el contenido de sílice. De acuerdo con estudios anteriores (Blasco y col., 1997b), estos resultados parecen indicar que la formación de CO₂ se produce directamente del n-butano, mientras que el CO se produce preferentemente por reacción consecutiva de las olefinas y diolefinas.

4.2.1.2. Efecto de la relación atómica Mg/V

En la Figura 4.8 se presenta la variación de la conversión de n-butano con el tiempo de contacto, a diferentes temperaturas de reacción, obtenida con catalizadores VMgO soportados sobre sílice (30% en peso) y relaciones atómicas Mg/V de 1, 4, 8 y 12. No se observan grandes diferencias de actividad, probablemente debido a la presencia de una dispersión diferente del vanadio en la superficie del catalizador.

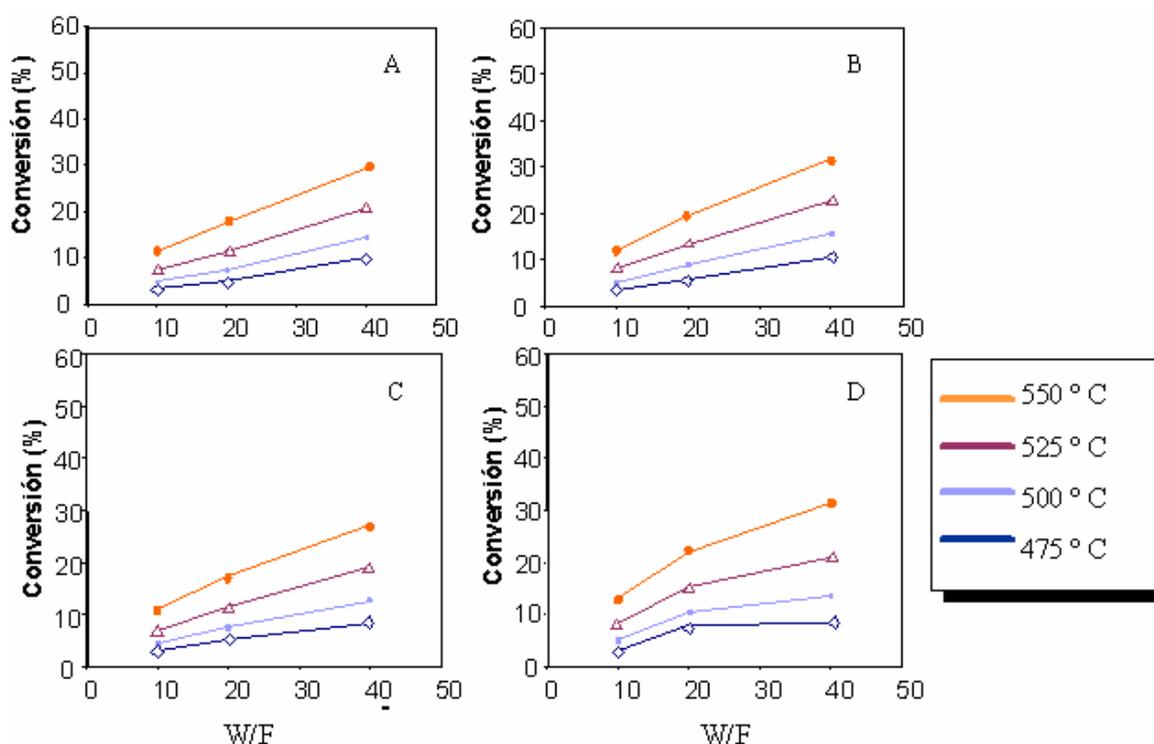


Figura 4.8. Conversión de n-butano a diferentes tiempos de contacto para varias temperaturas con catalizadores VMgO soportados (30% en peso de SiO₂) con relación Mg/V= 1 (A); 4 (B); 8 (C) y 12 (D).

En la Figura 4.9 se muestra la variación de la selectividad hacia hidrocarburos no saturados en función de la relación Mg/V del catalizador para materiales VMgO soportados sobre sílice (con un contenido de soporte del 30%). En el caso de la selectividad a 1-buteno, ésta disminuye con el aumento de la conversión de n-butano (producto primario inestable),

independientemente del contenido del catalizador. Sin embargo, la selectividad a 1-buteno aumenta inicialmente con el incremento de la relación Mg/V observándose un máximo para relaciones Mg/V de 8 ó 12.

En el caso de la selectividad a butadieno, la misma aumenta con el aumento de la conversión de n-butano (producto secundario). Además, aumenta con un incremento en la relación Mg/V del catalizador, siendo máxima para el catalizador MV12-30.

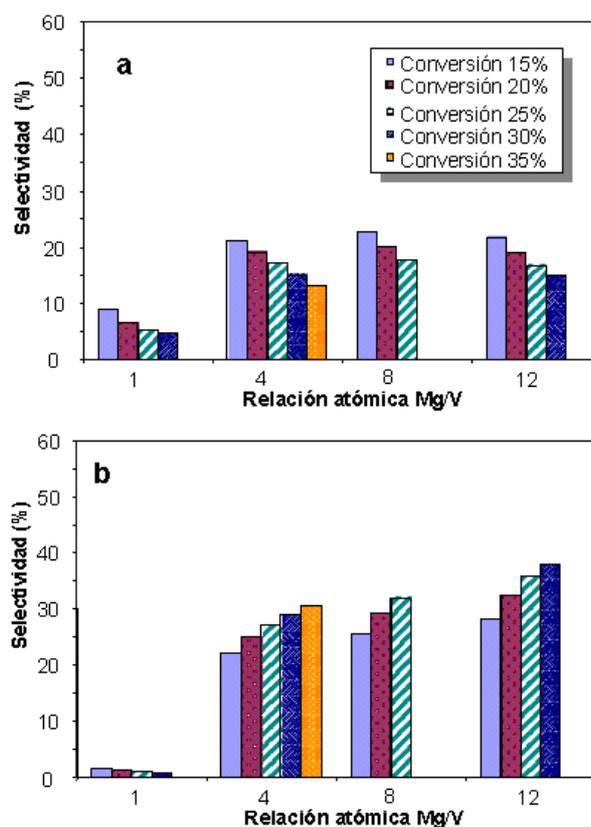


Figura 4.9. Variación de la selectividad a 1-buteno (a) y butadieno (b) durante la DHOX de n-butano para catalizadores VMgO/SiO₂ con diferentes relaciones atómicas Mg/V. Contenido de sílice 30% en peso.

Por tanto, de los catalizadores estudiados con diferentes relaciones molares Mg/V, se tiene que los valores más interesantes en cuanto a selectividad total a hidrocarburos no saturados corresponden a los catalizadores MV4-30, MV8-30 y MV12-30 (con relaciones molares Mg/V de 4, 8 y 12 respectivamente) (Figura 4.10). Es importante destacar que a pesar de que el catalizador MV8-30 (Mg/V=8) es el que posee mayor selectividad a olefinas, ésta no difiere mucho de la obtenida con el catalizador MV12-30, el cual es ligeramente más activo, presentando selectividades a olefinas del 87.3% para una conversión de n-butano del 5% (a un tiempo de contacto de $10 [\text{g}_{\text{cat}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{C}_4\text{H}_{10}})^{-1}]$) ó del 70.5% para una conversión del 31.3% (a un tiempo de contacto de $40 [\text{g}_{\text{cat}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{C}_4\text{H}_{10}})^{-1}]$).

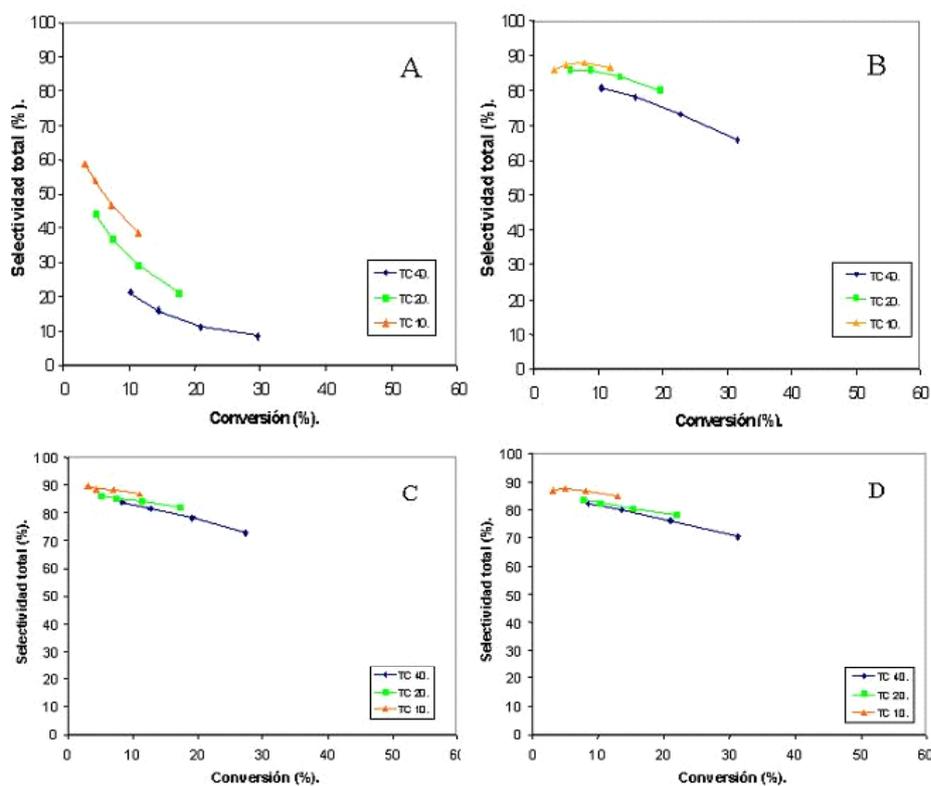


Figura 4.10. Selectividad hacia hidrocarburos no saturados versus la conversión en la DHOX del n-butano para la serie de catalizadores soportados en sílice y con diferentes la relación molares de Mg/V (30% SiO₂ (peso)). (A) Catalizador MV1-30 (Mg/V=1); (B) Catalizador MV4-30 (Mg/V=4); (C) Catalizador MV8-30 (Mg/V=8); (D) Catalizador MV12-30 (Mg/V=12).

Respecto a la selectividades a cis-2-buteno y trans-2-buteno, como se puede observar en la Figura 4.11, éstas disminuyen a medida que aumenta la relación Mg/V. Dado que la formación de 2-buteno a altas conversiones podrían provenir de la isomerización de 1-buteno (en centros ácidos), estos resultados indicarían una menor acidez en los catalizadores con mayores contenidos de MgO, lo cual es lógico si consideramos que el MgO es un óxido básico.

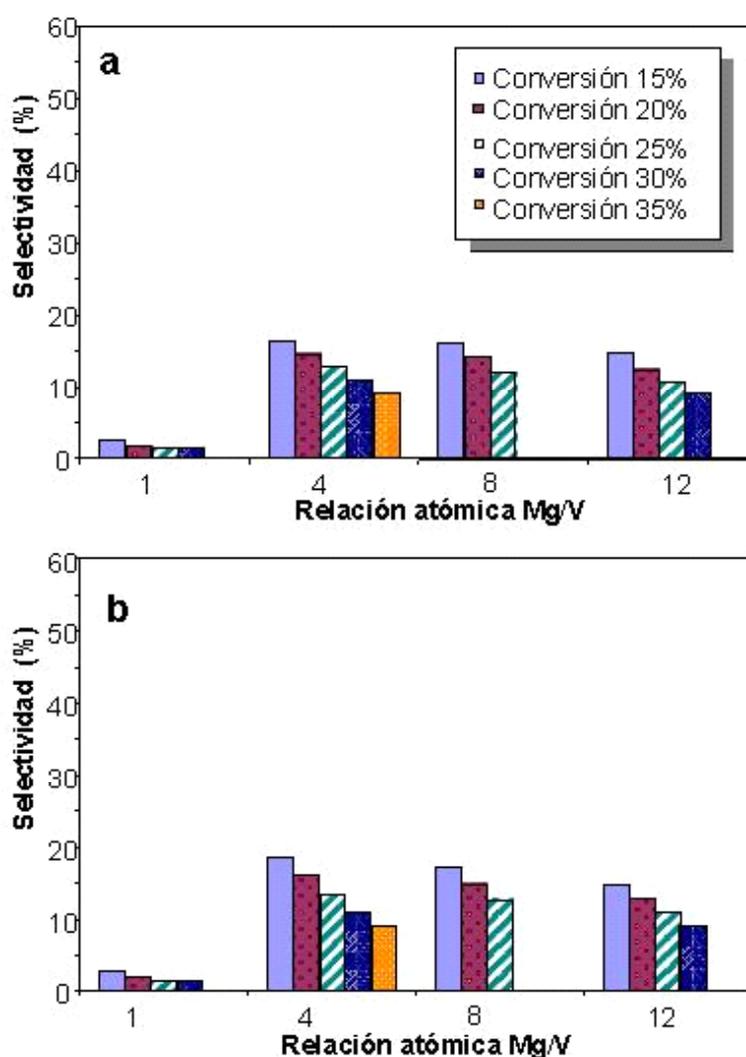


Figura 4.11. Variación de la selectividad a cis-2-buteno (a) y trans-2-buteno (b) durante la DHOX de n-butano para catalizadores VMgO/SiO₂ con diferentes relaciones atómicas Mg/V. Contenido de sílice 30% en peso.

Por otro lado, los resultados de selectividad a productos de oxidación total (CO y CO₂) sigue un comportamiento opuesto al de la selectividad hacia hidrocarburos no saturados, con una notable disminución al pasar del catalizador MV1-30 al MV4-30 (con relaciones atómicas Mg/V 1 y 4, respectivamente).

4.2.1.3. Discusión de resultados

En líneas generales, se puede decir que con los catalizadores VMgO/SiO₂ se obtuvo selectividades de hasta un 85% para conversiones relativamente altas. Es posible que la selectividad alcanzada durante estas experiencias, mayor que las reportadas con anterioridad por Corma y col., en 1994, se deba a que se trabajó con una concentración de oxígeno menor (relación alcano/oxígeno/inerte de 4/8/88) confirmando así, que las bajas concentraciones de oxígeno favorecen la selectividad hacia hidrocarburos no saturados.

Analizando el nivel de conversión de n-butano en función del contenido de sílice se observó un comportamiento como el que se muestra en la Figura 4.12. La línea de trazos representa el lugar donde debería localizarse la conversión si solo existiera el efecto de dilución de la fase activa sobre el soporte. Sin embargo, se observa una caída de actividad mayor a la esperada, lo que apunta a que existe un efecto de la presencia de sílice sobre la concentración de las especies de vanadio en la superficie del catalizador. Con diluciones que llegan hasta casi el 50%, el cambio de actividad que se observa disminuye muy levemente con el aumento del contenido en sílice, llegando a superar los valores esperados por el sólo efecto de dilución.

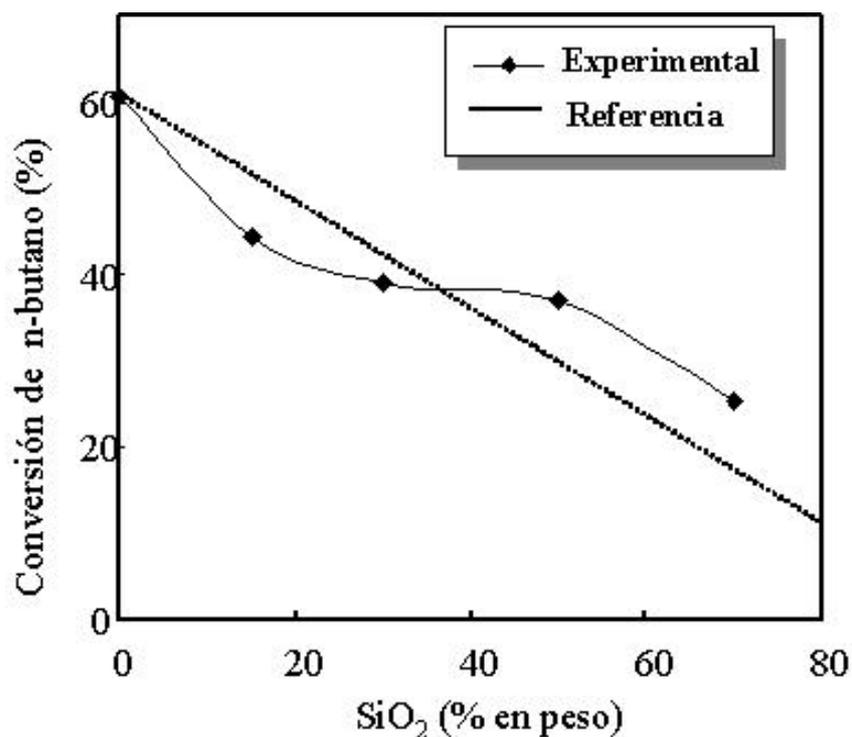


Figura 4.12. Conversión de n-butano en función del contenido en sílice del catalizador obtenido durante la oxidación de n-butano sobre catalizadores VMgO/SiO₂ a una temperatura de 550°C y un tiempo de contacto, W/F, de 40 g_{cat} h/ mol_{n-butane}.

Este comportamiento se podría explicar parcialmente si consideramos el hecho mostrado en la Figura 4.13 que sugiere un bloqueo significativo de la porosidad interna de la sílice, efecto que se mantiene hasta superar contenidos en peso de sílice del 50%. Esto implica que la superficie activa en contacto directo con los reactantes se mantiene casi constante y la leve disminución de la actividad puede atribuirse a una variación de la dispersión del vanadio en el catalizador. Cargas de sílice mayores conducen a un aumento apreciable de la superficie específica del catalizador, lo cual implica un recubrimiento menor de la superficie del soporte y por lo tanto, un efecto dominante de la dilución, además del efecto negativo de la acidez no neutralizada.

Sin embargo, dado que existen cambios en la naturaleza de las fases cristalinas dependiendo del contenido de sílice, es difícil saber exactamente el papel de ésta variable en la actividad catalítica.

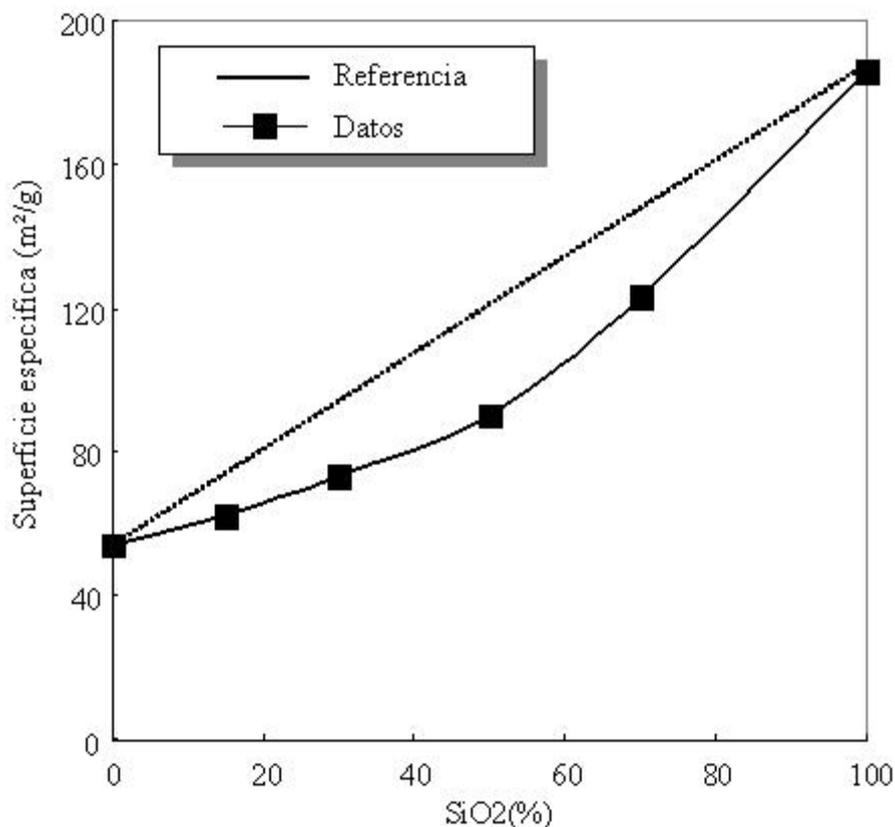


Figura 4.13. Variación de la superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) en función del contenido de sílice para los catalizadores VMgO/SiO₂ con una relación atómica constante Mg/V =4

Una forma interesante de presentar los resultados catalíticos es analizando la evolución de las relaciones $\text{CO}_x / (\text{Butadieno} + \text{Butenos})$ (Fig. 4.14) y la relación butadieno/butenos (Fig. 4.15) en función de la conversión de n-butano para catalizadores VMgO soportados en sílice con diferentes contenidos de soporte. En el primer caso, se observa que para contenidos de sílice superiores al 30% en peso, un aumento en el contenido de sílice del catalizador favorece un aumento de la combustión (aumento de la relación $\text{CO}_x / (\text{olefinas})$), mientras que para contenidos inferiores al 30% no se observan cambios significativos (Fig.

4.14). Por otra parte, un aumento del contenido de sílice disminuye claramente la relación butadieno/olefinas (Fig. 4.15).

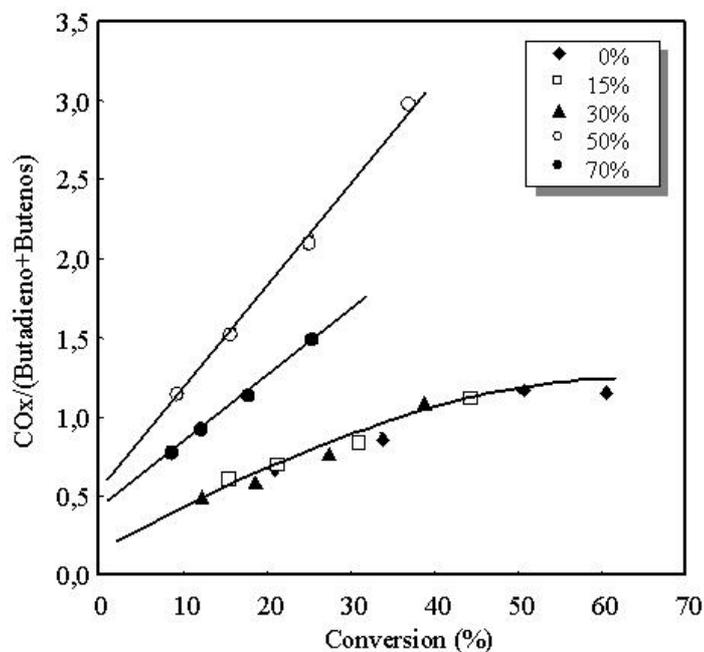


Figura 4.14. Variación de la relación de selectividades [COx/(butadieno+butenos)] en función de la conversión para catalizadores con diferentes contenidos de sílice, a un tiempo de contacto igual a 40 g_{cat} h/ mol_{C₄H₁₀} y una relación atómica Mg/V=4.

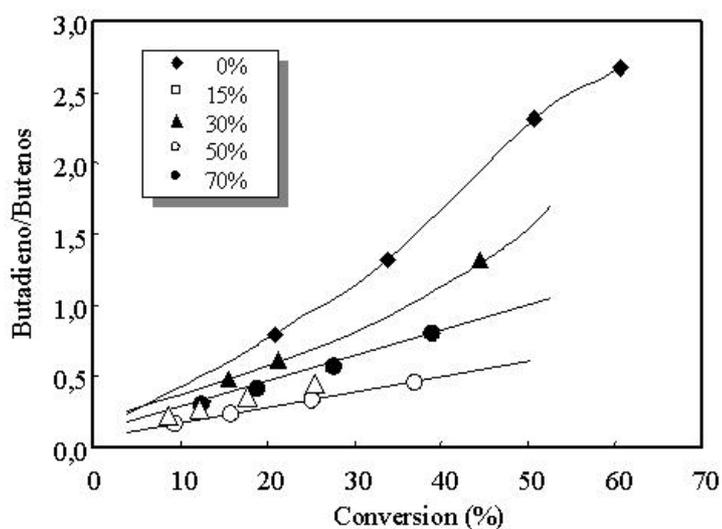


Figura 4.15. Variación de la relación [butadieno/butenos] con la conversión para catalizadores con diferentes contenidos en sílice a un tiempo de contacto constante de 40 g_{cat} h/ mol_{C₄H₁₀} y una relación atómica Mg/V=4.

Por otra parte, si consideramos la evolución de la selectividad a cada una de las olefinas, se observa que la selectividad a 1-buteno y butadieno disminuyen con el contenido de sílice del catalizador, mientras que la selectividad a 2-buteno muestra un máximo para contenidos de sílice del 30% (Fig. 4.16). En otras palabras, para contenidos de sílice inferiores o iguales al 30% en peso, se obtienen selectividades a olefinas similares, aunque cambia la proporción de 2-buteno frente a 1-buteno+ butadieno.

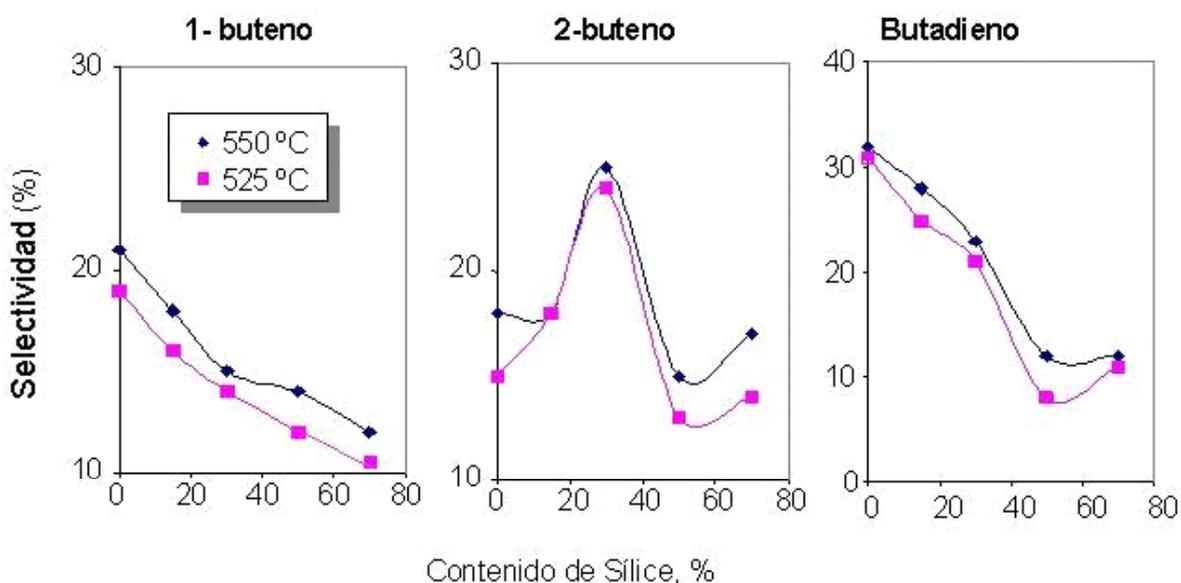


Figura 4.16. Variación de la selectividad hacia diferentes olefinas en función del contenido en sílice para dos niveles de temperatura y a conversión constante del 20%

En la Figura 4.17 se muestra la variación de la selectividad a hidrocarburos saturados frente al contenido de sílice. Con fines comparativos, se señalan aquellas fases cristalinas de vanadatos magnésicos mayoritarios. Para contenidos altos de sílice, se observa la presencia de meta- MgV_2O_6 y en menor medida de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, dando selectividades a olefinas bajas. Por contra, para contenidos bajos de sílice, en los que se advierte la presencia de orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y en menor medida de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, se observan las mayores selectividades a olefinas. En el tramo intermedio de contenidos de sílice, en los que se ha

detectado la presencia de piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y en menor medida de orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, se registra un comportamiento catalítico intermedio. Por tanto, la selectividad a olefinas disminuiría en el orden: orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8 >$ piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 >$ meta- MgV_2O_6 .

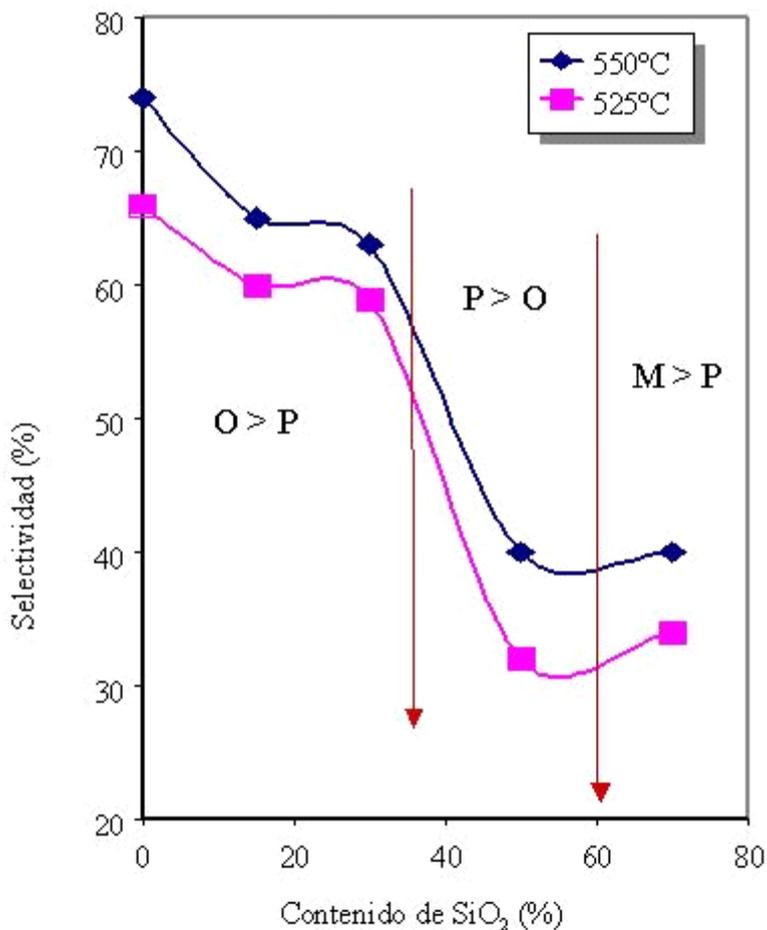


Figura 4.17. Selectividades a olefinas C_4 en función del contenido de sílice en el catalizador obtenido en la oxidación de n-butano a 525 y 550°C y una conversión constante de n-butano del 20%. (**O** = orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$; **P** = piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$; **M** = meta- MgV_2O_6)

Cuando se hace una comparación similar de la evolución de las relaciones $\text{CO}_x / (\text{Butadieno} + \text{Butenos})$ (Fig. 4.18) y la relación butadieno/butenos (Fig. 4.19) en función de la conversión de n-butano para catalizadores VMgO soportados sobre un 30% en peso de sílice se aprecian también cambios significativos. Así, la combustión, o sea la relación $\text{CO}_x / (\text{Butadieno} + \text{Butenos})$, disminuye drásticamente con un incremento de la relación Mg/V

del catalizador (Fig. 4.18). Además, la obtención de butadieno frente a la formación de mono-olefinas también se favorece drásticamente con un incremento de la relación Mg/V del catalizador (Fig. 4.19).

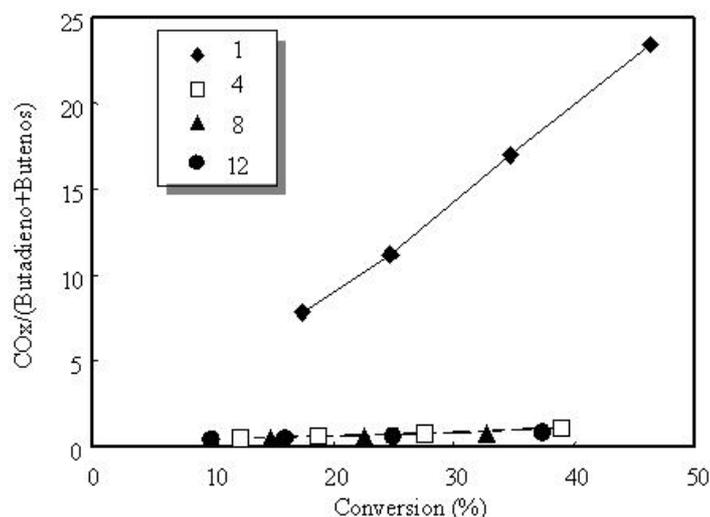


Figura 4.18. Variación de la relación $[CO_x/(butadieno+butenos)]$ con la conversión de n-butano para catalizadores $VMgO/30\%SiO_2$ con diferentes relaciones atómicas Mg/V, a un tiempo de contacto constante igual a $40 \text{ g}_{cat} \text{ h/ mol}_{C_4H_{10}}$.

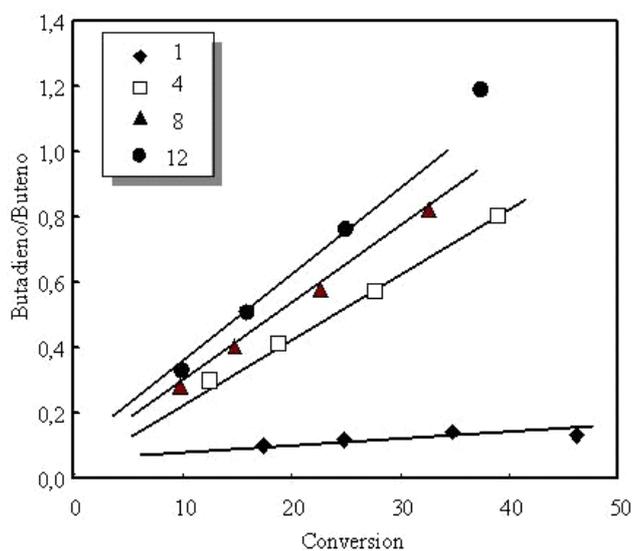


Figura 4.19.- Variación de la relación $[butadieno/butenos]$ con la conversión de n-butano para catalizadores $VMgO/30\%SiO_2$ con diferentes relaciones atómicas Mg/V, a un tiempo de contacto constante igual a $40 \text{ g}_{cat} \text{ h/ mol}_{C_4H_{10}}$.

Por otra parte, si consideramos la evolución de la selectividad a cada una de las olefinas con la relación Mg/V del catalizador, se observa que la selectividad a 1-buteno aumenta drásticamente hasta relaciones Mg/V= 4, mientras que se mantiene constante para relaciones Mg/V superiores (Fig. 4.20). En el caso de la selectividad a butadieno esta aumenta con el incremento de la relación Mg/V. Por último, la selectividad a 2-butenos presenta un máximo para relaciones Mg/V= 4, pero disminuye a relaciones Mg/V superiores. Por tanto, al variar la relación Mg/V del catalizador y/o el contenido de sílice, se podría optimizar una composición del catalizador, obteniendo mayor cantidad de 2-butenos o mayor cantidad de 1-buteno y butadieno.

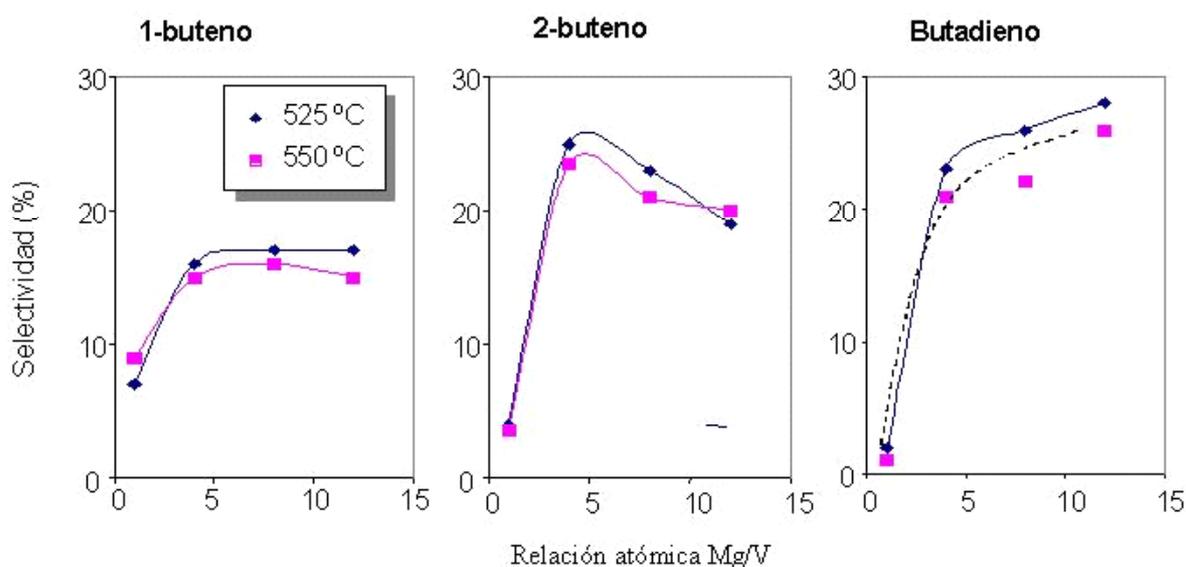


Figura 4.20. Variación de la Selectividad a 1-buteno, 2-butenos (cis y trans) y butadieno con la relación Mg/V de catalizadores VMgO/30%SiO₂ a un tiempo de contacto constante igual a 40 g_{cat} h/ mol_{C₄H₁₀}.

En la Figura 4.21 se muestra la evolución de la selectividad hacia hidrocarburos no saturados (para valores de conversión de n-butano del 20%) en función de la relación Mg/V del catalizador. En este caso, se ha incorporado en la figura, las fases cristalinas observadas en los catalizadores. Se resalta nuevamente un cambio favorable de la

selectividad cuando la relación atómica Mg/V del catalizador pasa de 1 a 4, mientras que ésta no varía para relaciones Mg/V superiores. Considerando las fases cristalinas presentes en el catalizador se puede concluir que, la selectividad hacia olefinas disminuye de acuerdo con la naturaleza de la fase cristalina mayoritariamente observada en el catalizador: orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8 >$ piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 >$ meta- MgV_2O_6 .

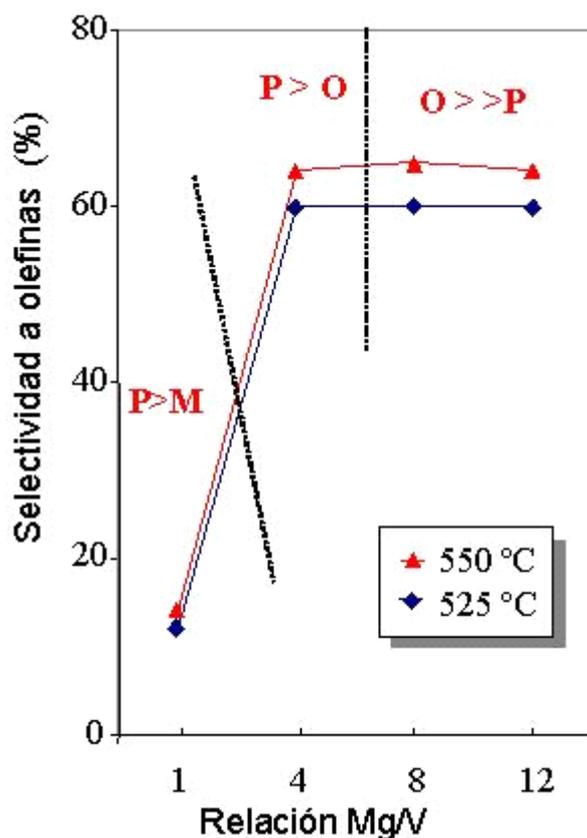


Figura 4.21. Selectividad hacia olefinas leídas a conversión constante del 20%, en función de la relación atómica Mg/V de catalizadores VMgO/30%SiO₂ para dos niveles de temperatura (525 y 550°C). (O = orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$; P = piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$; M = meta- MgV_2O_6).

Estos resultados, confirman los publicados anteriormente (Corma y col., 1992 y 1994a), en los que, estudiando catalizadores de vanadio soportado sobre óxido de magnesio, concluyeron que los sitios activos para la DHOX de n-butano están relacionados con las

especies de vanadio V^{5+} aisladas en coordinación tetraédrica, y que las especies de vanadio de mayor coordinación, tiene una influencia negativa sobre la selectividad.

Sin embargo, la presencia de mezclas de fases podría favorecer aún más la obtención de un sistema catalítico estable y selectivo que, en condiciones de reacción y en especial a altas conversiones de n-butano, favoreciera la formación de olefinas y diolefinas. En efecto, se ha propuesto que aunque la presencia de una fase cristalina, en especial la fase orto- $Mg_3V_2O_8$, favorece la selectividad en los procesos de deshidrogenación de alcanos ligeros (Chaar y col., 1987 y 1988; Corma y col., 1992 y 1993), la presencia de mezclas de fases podrían tener un efecto sinérgico (Carrazan y col., 1996).

Por otra parte, el papel de la acidez del catalizador parece clave en la distribución de las mono-olefinas. Estos resultados confirman lo observado por Blasco y López Nieto (1997b) al estudiar la DHOX de n-butano sobre catalizadores de óxido de vanadio, soportado sobre óxidos metálicos, quienes advirtieron que las características ácido-base del óxido que actúa como soporte influyen en las propiedades catalíticas. Específicamente, estos autores encontraron que la selectividad a 1-buteno y a butadieno decrece con el aumento de la acidez del soporte, en el siguiente orden: $V/Mg > V/hidrotalcita > V/sepiolita > V/alúmina$, mientras que la selectividad a 2-buteno y óxidos de carbono presenta una tendencia opuesta. Por tanto, la presencia de piro- $Mg_2V_2O_7$ (y/o la mayor o menor cantidad de MgO presente en el catalizador) parecen modificar parcialmente las propiedades ácido-base del catalizador favoreciendo una mayor selectividad a 2-butenos.

Para finalizar se puede concluir que, principalmente la actividad y en menor medida la selectividad, disminuyen con el contenido en sílice, el mejoramiento de la resistencia a la atrición abre la posibilidad del uso de estos catalizadores en reactores de lecho fluidizado,

especialmente de aquellos con un contenido en sílice menor o igual al 30%. La pérdida de actividad se ve compensada por el notable aumento de selectividad cuando la oxidación del hidrocarburo se realiza en condiciones anaeróbicas, es decir con la sola participación del oxígeno estructural móvil, lo cual requiere del uso de reactores de lecho fluidizado o móvil.

4.2.2. Catalizadores V-Mg-O soportados en alúmina

En el estudio de la influencia del soporte en catalizadores de VMgO soportados se han usado dos de las fases disponibles en el mercado: a) la γ -Al₂O₃ que es un sólido de porosidad elevada, con centros ácidos fuertes y ampliamente utilizada como soporte y fase activa en catalizadores capaces de resistir la atrición presente en reactores de lecho fluidizado y b) la α -Al₂O₃ de baja porosidad, baja superficie específica, no ácida y con la resistencia mecánica necesaria.

Aprovechando la experiencia obtenida en el estudio de catalizadores VMgO/SiO₂ se redujo el número de catalizadores preparados a los que se muestran en la Tabla 4.3. En cuanto al contenido de soporte se reducen a dos catalizadores por cada uno de ellos con contenidos en peso del 30% y del 50% y una relación constante Mg/V= 4. De esta forma nos mantenemos dentro del mejor rango encontrado para la sílice. Para estudiar la influencia de la relación atómica Mg/V para cada uno de los soportes mencionados arriba se preparó un catalizador adicional con una relación Mg/V=12 y una cantidad en peso del soporte del 30% en cada caso. Los resultados catalíticos para la DHOX de n-butano se muestran en las Tablas A1.12 a A1.18.

4.2.2.1 Catalizadores soportados en γ -Al₂O₃

El comportamiento de los catalizadores VMgO soportados sobre γ -Al₂O₃, con relación Mg/V= 4 y contenidos de soporte del 30% (gamma-30) y 50% en peso (gamma-50), así como uno con una relación atómica Mg/V= 12 y contenido de soporte del 30% (gamma-31), se estudió utilizando una relación molar n-butano/oxígeno/nitrógeno de 4/8/88, un tiempo de contacto, W/F, de 10 g_{cat} h/ mol_{C₄H₁₀}, y en un intervalo de temperaturas de 475-550 ° C. Los resultados catalíticos se muestran en el anexo A1 (Tablas A1.15 a A1.17). Estos resultados se han comparado con los resultados obtenidos sobre un catalizador V-Mg-O con una relación molar Mg/V= 4.

En la Figura 4.22 se presenta, en forma comparativa, los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador gamma-30 y aquellos obtenidos sobre el catalizador V-Mg-O sin soportar. Se observa que la conversión de n-butano llega a un nivel máximo de aproximadamente 50% para una temperatura de 475 ° C, lo que indica que este catalizador es más activo que el catalizador sin soportar. A dicha temperatura se verificó ya el agotamiento del oxígeno, lo cual explicaría que la conversión se mantenga prácticamente constante a temperaturas de reacción superiores.

Al comparar estos resultados con los obtenidos para el catalizador V-Mg-O sin soportar se observa que el catalizador gamma-30 tiene un efecto negativo sobre la selectividad hacia 1,3 butadieno, pero favorece la formación de butenos. Sin embargo, no se observa variaciones apreciables en la selectividad total a olefinas C₄. Por tanto, si el objetivo de un hipotético proceso fuera la producción de butenos, debería tenerse en cuenta un catalizador de estas características. Este comportamiento catalítico puede deberse al hecho de que parte del MgO incorporado en la fase activa resultó suficiente para neutralizar los centros

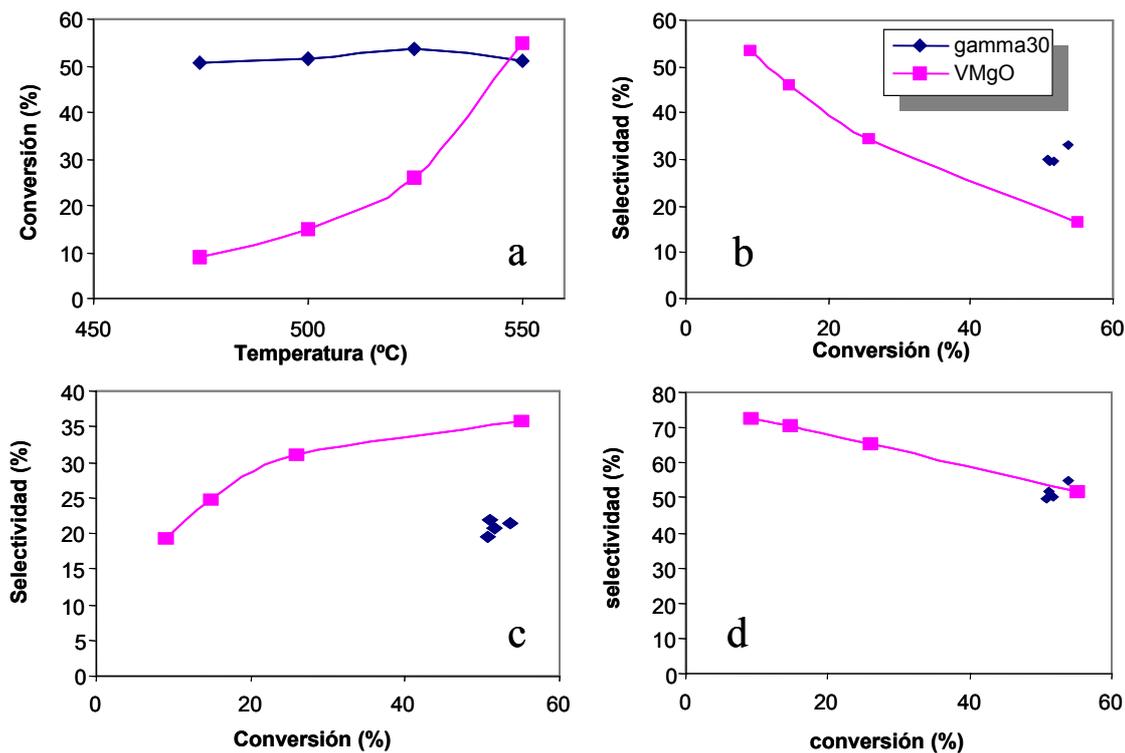


Figura 4.22. Variación de la conversión de n-butano con la temperatura de reacción (a) y variación de la selectividad a butenos (b), butadieno (c) y olefinas C4 (d) con la conversión de n-butano obtenidas en la DHOX de n-butano sobre el catalizador Gamma 30 (Mg/V=4, 30% en peso de γ -Al₂O₃). Con fines comparativos se muestran los resultados obtenidos sobre el catalizador MgV-4

ácidos del soporte (los cuales tienen un efecto negativo sobre la selectividad a olefinas), pero también evidenciaría que, de alguna manera, no está favorecida la re-adsorción de butenos, con lo que la selectividad hacia éstos aumenta en perjuicio de la selectividad hacia butadieno (que es un producto secundario). Además, esta mayor concentración de olefinas favorecería una posible isomerización de enlace aumentando la selectividad a 2-butenos.

En la Figura 4.23 se presenta, de forma comparativa, los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador gamma50 y aquellos obtenidos sobre el catalizador V-Mg-O sin soportar. El aumento de la cantidad de soporte en el catalizador produce cambios importantes en el comportamiento catalítico, observándose cómo la conversión de n-butano aumenta con la temperatura de reacción hasta alcanzar valores del 95%, con

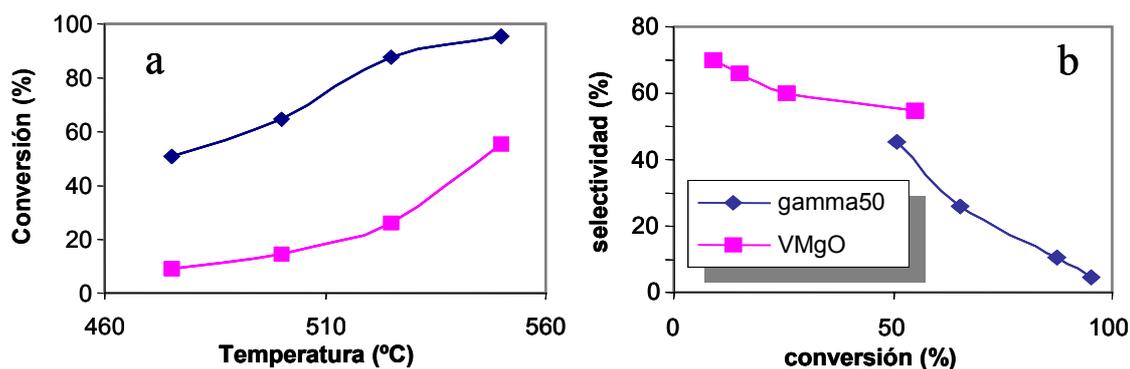


Figura 4.23. Variación de la conversión de n-butano con la temperatura de reacción (a) y de la selectividad a olefinas C₄ con la conversión de n-butano (b) obtenidas en la DHOX de n-butano sobre el catalizador Gamma 30 (Mg/V=4, 30% en peso de γ -Al₂O₃). Con fines comparativos se muestran los resultados obtenidos sobre el catalizador MgV-4.

selectividades muy bajas a olefinas C₄, pero con un notable aumento de productos de craqueo que llegan a constituir el 80% de los hidrocarburos de salida. Este comportamiento se puede deber a que el aumento en el contenido en peso de la γ -Al₂O₃ hace que parte de los centros ácidos fuertes no sean neutralizados por el MgO, favoreciéndose las reacciones de ruptura de la cadena de n-butano. Con este catalizador también se observó un notable aumento de la temperatura en el lecho catalítico que podría indicar la aparición de reacciones en fase vapor que siguen un mecanismo por radicales libres, mecanismo cuya presencia no puede excluirse (aunque debería ser minoritaria) sobre el catalizador gamma-30.

Cuando se compara el comportamiento catalítico de catalizadores VMgO soportados sobre γ -Al₂O₃ (30% en peso de soporte) con diferente relación Mg/V, se observa que el catalizador con menor relación Mg/V (gamma-30) presenta una actividad catalítica superior a la obtenida con el catalizador con relación Mg/V igual a 12 (gamma-31) (Tablas A1.15 y A1.16, respectivamente). Por otra parte, los resultados mostrados en la Figura 4.24 sugieren que no existe diferencias en la selectividad total a olefinas C₄ ni en la relación

butadieno/butenos cuando se aumenta la relación Mg/V. Por tanto, parecería que el empleo de una relación Mg/V= 4 cuando se emplea un 30% de soporte podría tener una cantidad de MgO suficiente para eliminar los centros ácidos del soporte sin modificar, aparentemente, la naturaleza de las fases cristalinas. En efecto, los resultados de caracterización descritos en el capítulo anterior sugieren la presencia del mismo tipo de fases cristalinas en ambos catalizadores.

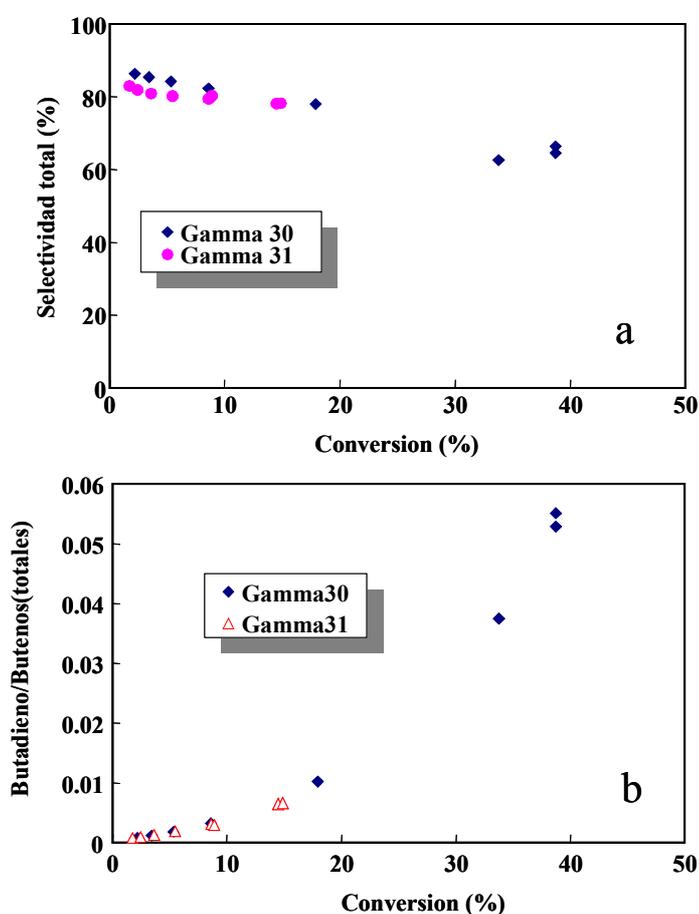


Figura 4.24. Variación de la selectividad total a olefinas C4 (a) y de la relación Butadieno/olefinas C4 (b) con la conversión de n-butano obtenidos durante la DHOX de n-butano sobre los catalizadores Gamma 30 (Mg/V=4, 30% en peso de γ -Al₂O₃) y Gamma 31 (Mg/V=12, 30% en peso de γ -Al₂O₃).

4.2.2.2 Catalizadores soportados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sobre los catalizadores soportados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ el estudio se orientó, principalmente, hacia catalizadores con diferente relación Mg/V: el catalizador alfa30 (Mg/V= 4, 30% en peso $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y el alfa31 (Mg/V=12, 30% en peso $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ya que los ensayos previos realizados con el catalizador alfa50 (Mg/V= 4, 50% en peso $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mostraron una pequeña disminución de la actividad catalítica con menores selectividades a olefinas C₄.

En la Figura 4.25 se presentan los resultados catalíticos obtenidos para la DHOX de

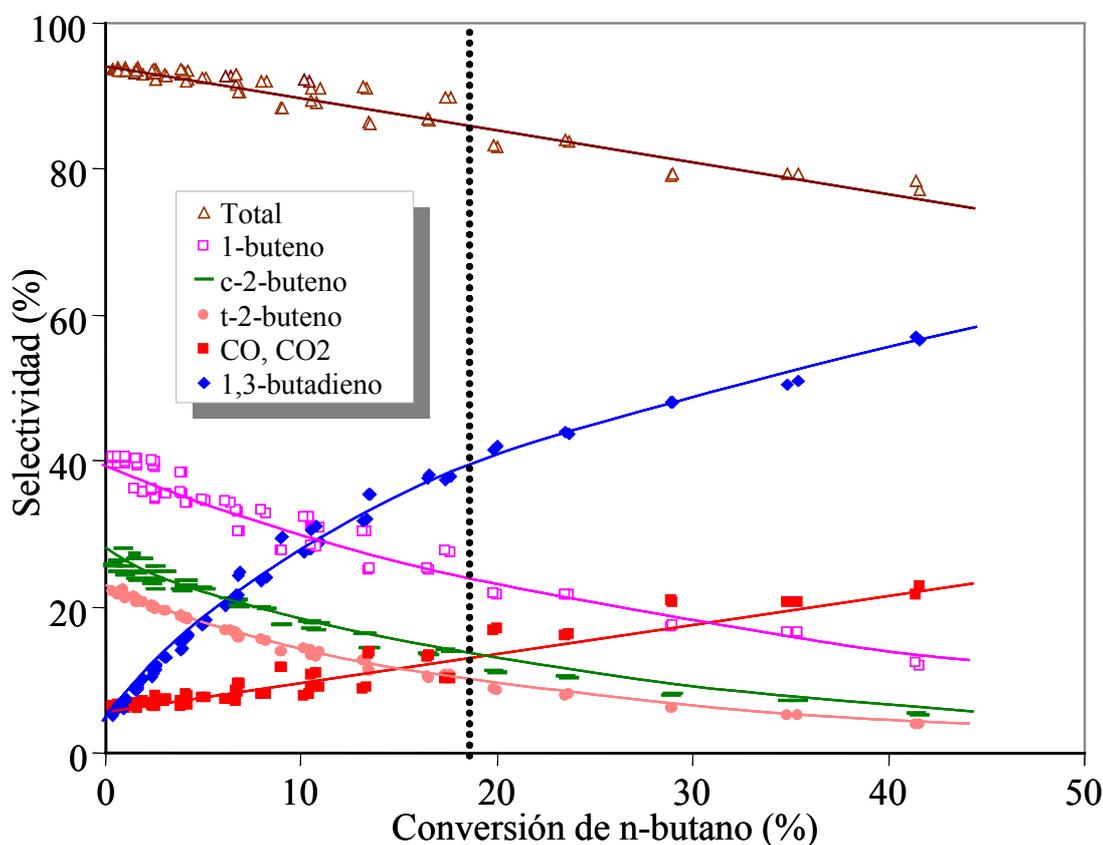


Figura 4.25. Variación de las selectividades a los diferentes productos de reacción en función de la conversión de n-butano obtenida para la DHOX de n-butano sobre el catalizador Alfa 30. La línea de trazos vertical señala el punto medio de solapamiento de dos series de experiencias donde se cambió el catalizador por uno nuevo y se varió la cantidad usada del mismo.

n-butano sobre el catalizador alfa30 en el intervalo de temperaturas de 460 a 540 ° C, y tiempos de contacto, W/F, entre 6 y 50 $\text{g}_{\text{Cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{mol}_{\text{C}_4\text{H}_{10}})^{-1}$. Además, se han empleado dos cargas diferentes de catalizador y diferentes composiciones en la alimentación. Los niveles de selectividad a hidrocarburos no saturados (butenos y butadieno) son comparables a los obtenidos para el catalizador MV4-0 (sin soportar). Se observa, sin embargo, un ligero aumento en la selectividad a butadieno que se podría atribuir a pequeñas diferencias en la naturaleza de las fases cristalinas y/o a la optimización de MgO en el catalizador. Estos resultados sugieren que este catalizador es también selectivo en el proceso de DHOX de n-butano.

Por otro lado, cuando se comparan catalizadores con diferente relación Mg/V se observa

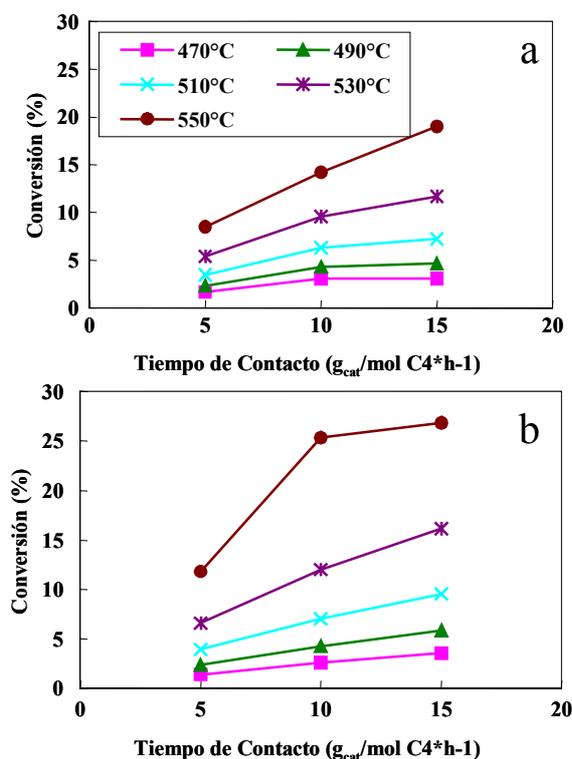


Figura 4.26. Variación de la conversión de n-butano con el tiempo de contacto en la DHOX de n-butano sobre los catalizadores Alfa30 y Alfa31 en el intervalo de temperaturas de 475 a 550°C.

que, en general, presentan selectividades a olefinas similares, diferenciándose sólo en la actividad catalítica. En efecto, los resultados presentados en la Figura 4.26 muestran una conversión de n-butano mayor con el catalizador alfa31 (Mg/V=12, 30% en peso de α -Al₂O₃) que con el catalizador alfa 30 alfa-30 (Mg/V= 4, 30% en peso de α -Al₂O₃).

Por otra parte, tanto la selectividad total como la selectividad a cada una de las olefinas y

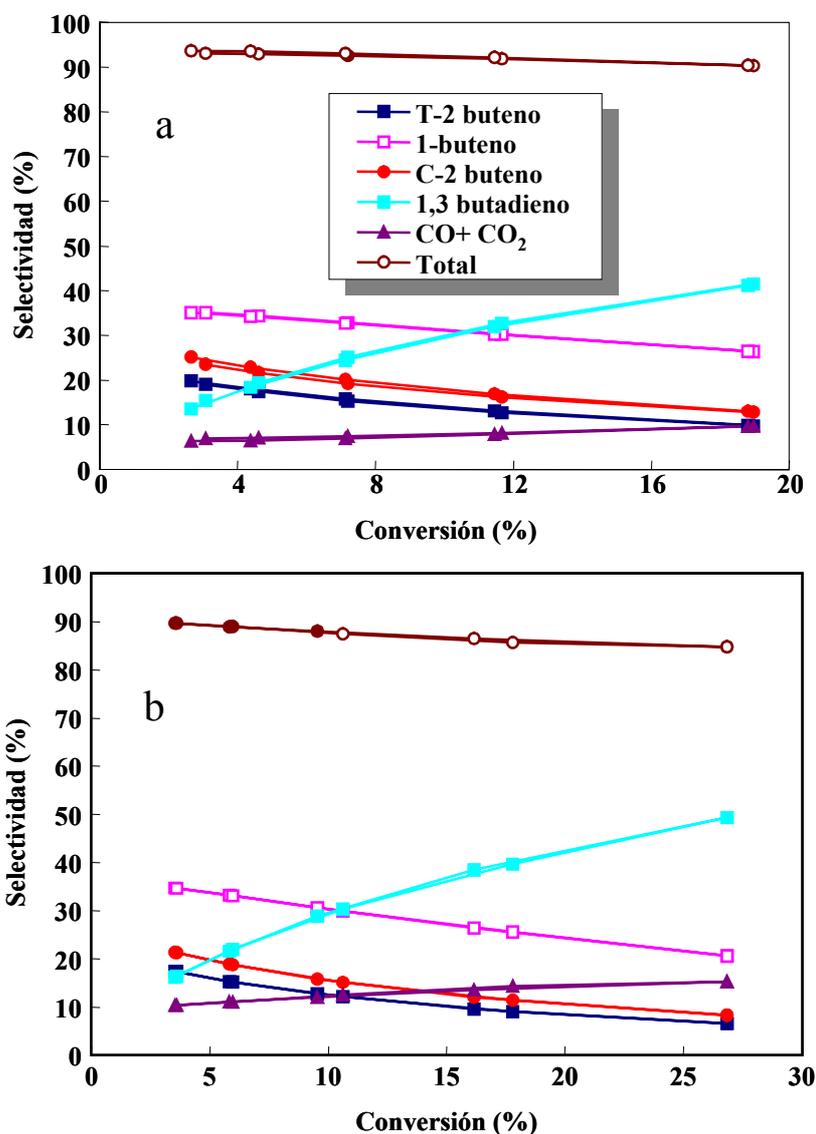


Figura 4.27. Variación de las selectividades a los diferentes productos de reacción en función de la conversión de n-butano obtenida para la DHOX de n-butano sobre el catalizador Alfa 30 (a) y alfa 31 (b).

dioléfina son similares en ambos catalizadores (Figuras 4.27). Como resultado, de tener un comportamiento similar se observan relaciones butadieno/olefinas-C₄ (Fig. 4.28a) y la relación CO_x/olefinas-C₄ (Fig. 4.28b) similares para ambos catalizadores. Señalar que, al igual que se observó para catalizadores sin soportar o soportados sobre SiO₂, la relación butadieno/olefinas-C₄ aumenta con el incremento de la conversión de n-butano indicando que el butadieno es un producto secundario. Por otra parte, si extrapolamos esta relación a valores de conversión cero, se puede concluir que una parte del butadieno se produce también directamente a partir del butano.

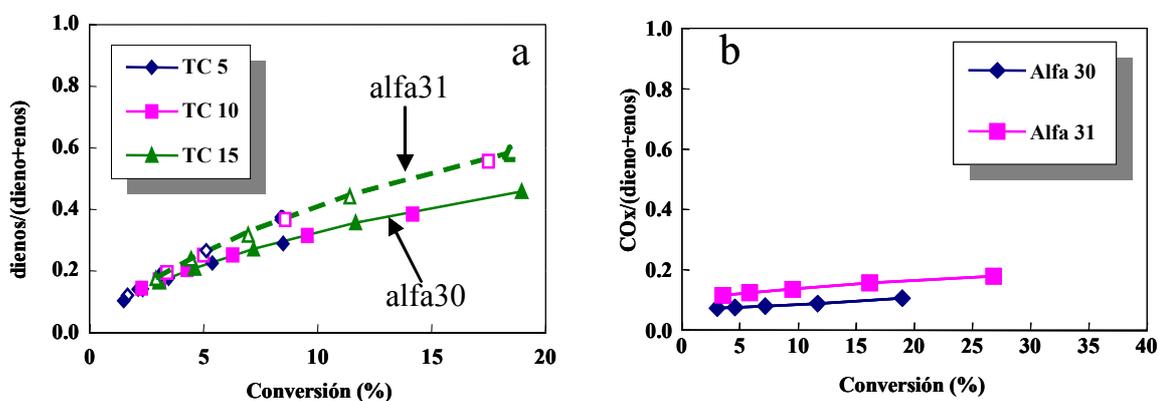


Figura 4.28. Variación de la relación butadieno/(butadieno+butenos) (a) y CO_x/(butadieno+butenos) (b) con la conversión de n-butano obtenida para los catalizadores alfa30 y alfa31.

Este comportamiento se explica en función de la naturaleza y de la dispersión de las especies de vanadio del catalizador (Dejóz, 1995; Blasco y col., 1997). A medida que se aumenta la relación Mg/V la selectividad total hacia productos deshidrogenados disminuye con el aumento de la temperatura, ya que si bien la disminución de vanadio favorece la formación de especies en coordinación tetraédrica selectivas hacia las reacciones de deshidrogenación, el aumento en el contenido de magnesio modifica desfavorablemente el efecto del soporte. Corma y col., (1993) al estudiar un sistema V-Mg-O observaron que los

catalizadores que presentan bajas cargas de vanadio son más selectivos a diolefinas lo que se atribuye a una mayor proporción de especies tetraédricas. El catalizador alfa-31 que presenta menor contenido de vanadio y mayores contenido de magnesio es más selectivo hacia butadieno aunque menos selectivo hacia olefinas C₄ (mono y di-olefinas sumadas), lo cual apoya la idea de que las especies selectivas son las de vanadio aislado con estructura tetraédrica. Se observa que el catalizador alfa-30 es más selectivo hacia butenos y el catalizador alfa-31 más selectivo hacia butadieno, coincidiendo con Corma y col., (1993).

4.2.3. Catalizadores V-Mg-O modificados con óxidos metálicos

Generalmente, los sistemas catalíticos para los procesos de oxidación incorporan nuevos elementos metálicos u óxidos metálicos con el fin de poder mejorar el comportamiento de la fase activa o modificar las propiedades físico-químicas del catalizador. En la literatura existen numerosas referencias sobre procesos mejorados al modificar el catalizador mediante el añadido de un tercer óxido. En lo que respecta a la fase motivo de este estudio (V-Mg-O) existen pocas referencias (Kung, 1994 y 1997; Blasco y col., 1997).

El óxido mixto de vanadio y magnesio es uno de los catalizadores más efectivos en la DHOX de n-butano. En nuestro caso, se prepararon varios catalizadores con la incorporación de un tercer elemento, presentando modificaciones de la fase activa utilizada V-Mg-O. Las características de los catalizadores se describen en la Tabla 3.3. Los promotores utilizados quedaron reducidos a óxidos de galio, antimonio, bismuto y molibdeno. Además se ha variado en algún caso, el precursor de vanadio (oxalato de vanadilo o metavanadato amónico para obtener precursores con V⁴⁺ o V⁵⁺, respectivamente) para estudiar diferentes interacciones con el tercer elemento.

Aunque el estudio se podría haber llevado a cabo sobre catalizadores soportados, la identificación de nuevas fases cristalina se hacia más complicada. Dado que el efecto del soporte ya se ha estudiado, se ha preferido estudiar sólo la influencia de la concentración y del tipo de elemento incorporado. A continuación se presentan los resultados más relevantes.

4.2.3.1. Estudio del sistema Mg-V-Ga

En el caso del sistema MgVGa se han estudiado tanto los materiales Mg-V-Ga-O preparados con metavanadato amónico como precursor de vanadio el (MgVGa1, MgVGa2) como aquellos preparados con oxalato de vanadilo (MgVGa3 y MgVGa4). En unos casos la relación atómica Mg/V/Ga fue 4/1/1 (MgVGa1, MgVGa3) ó 4/2/2 (MgVGa2, MgVGa4). Los resultados catalíticos se muestran en el anexo A1 (Tabla A1.19 y A1.20). La conversión de n-butano obtenida con los catalizadores con Ga fue inferior a la observada en el caso del catalizador sin Ga (catalizador MV4-0; Tabla A1.1).

Por otra parte, los catalizadores con relación atómica Mg/V/Ga = 4/1/1 (MgVGa1, MgVGa3) presentaron una conversión de n-butano mayor que los catalizadores con relación atómica 4/2/2 (MgVGa2, MgVGa4), aun cuando estos últimos tienen un mayor contenido de vanadio. Esto significa que o, la interacción del vanadio se ve perjudicada o la formación de nuevas fases cristalinas varía la concentración de especies activas en la superficie del catalizador.

En la Figura 4.29a se muestra la variación de la relación Butadieno/(Butadieno+Butenos) con la conversión de n-butano obtenida sobre los catalizadores con Galio. Con fines comparativos se muestran los resultados obtenidos con el catalizador sin Ga (MV4-0). Se puede observar que la relación Butadieno/(Butadieno+Butenos) aumenta con la conversión

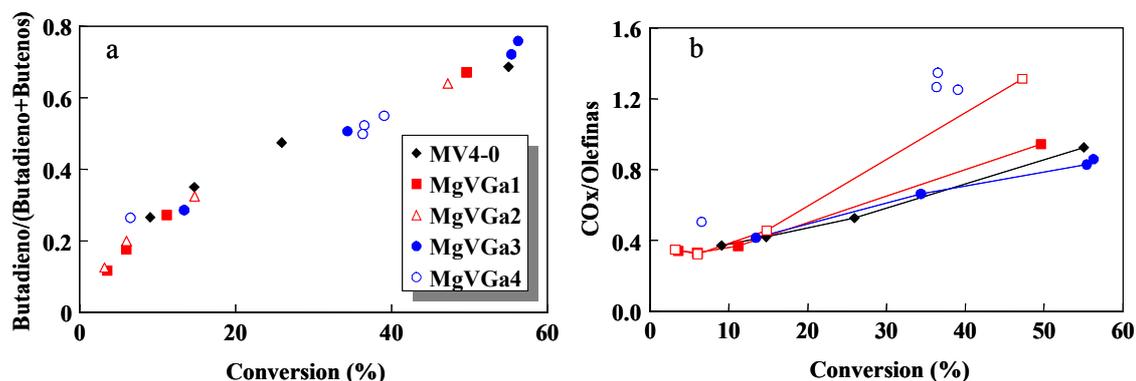


Figura 4.29. Variación de la relación Butadieno/(Butadieno+butenos) (a) y COx/Olefinas (b) en función de la conversión de n-butano para los catalizadores con galio. Con fines comparativos se muestran los resultados del catalizador sin Galio.

de butano (butadieno es un producto secundario). Sin embargo, no se observa diferencias entre los distintos catalizadores. Ello indica que cualquier efecto que el galio tenga sobre el comportamiento de los catalizadores, afecta en la misma proporción en la formación de butadieno a partir de los butenos.

Por otra parte, en la Figura 4.29b se muestra la evolución de la relación (COx/Olefinas) con la conversión. Esta relación es en cierto modo una medida inversa de la selectividad y en ella se puede apreciar que los catalizadores con una Mg/V/Ga= 4/1/1 muestran un comportamiento muy similar al catalizador sin galio. Sin embargo, los catalizadores con exceso de galio presentaron una mayor relación (COx/Olefinas) o, en otras palabras, una menor selectividad a hidrocarburos insaturados. Por tanto, el exceso de galio (y probablemente el exceso de la fase MgGa_2O_4) favorece las reacciones de combustión. Hemos de recalcar que los catalizadores MgVGa1, MgVGa3 mostraron niveles de selectividad similares al catalizador MV4-0 (Figura 4.30).

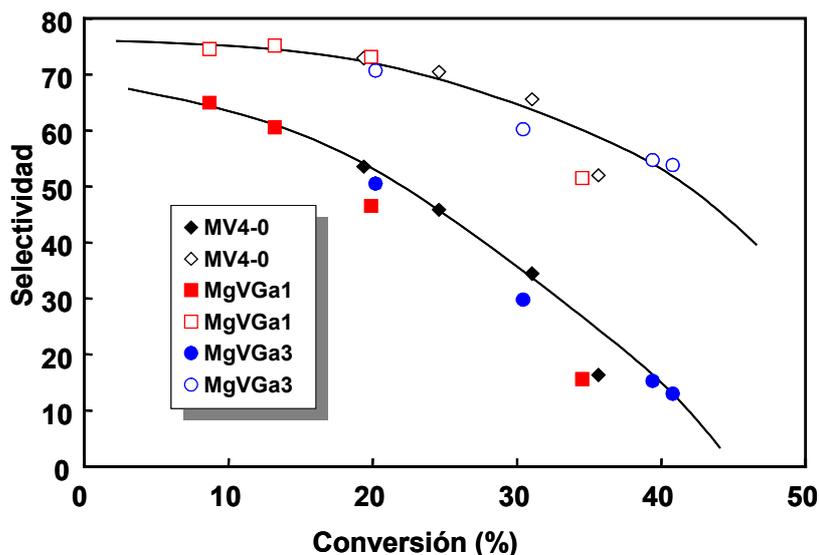


Figura 4.30. Variación de las selectividades hacia hidrocarburos no saturados (símbolos vacíos) y selectividades hacia butenos (símbolos llenos) como función de la conversión de n-butano.

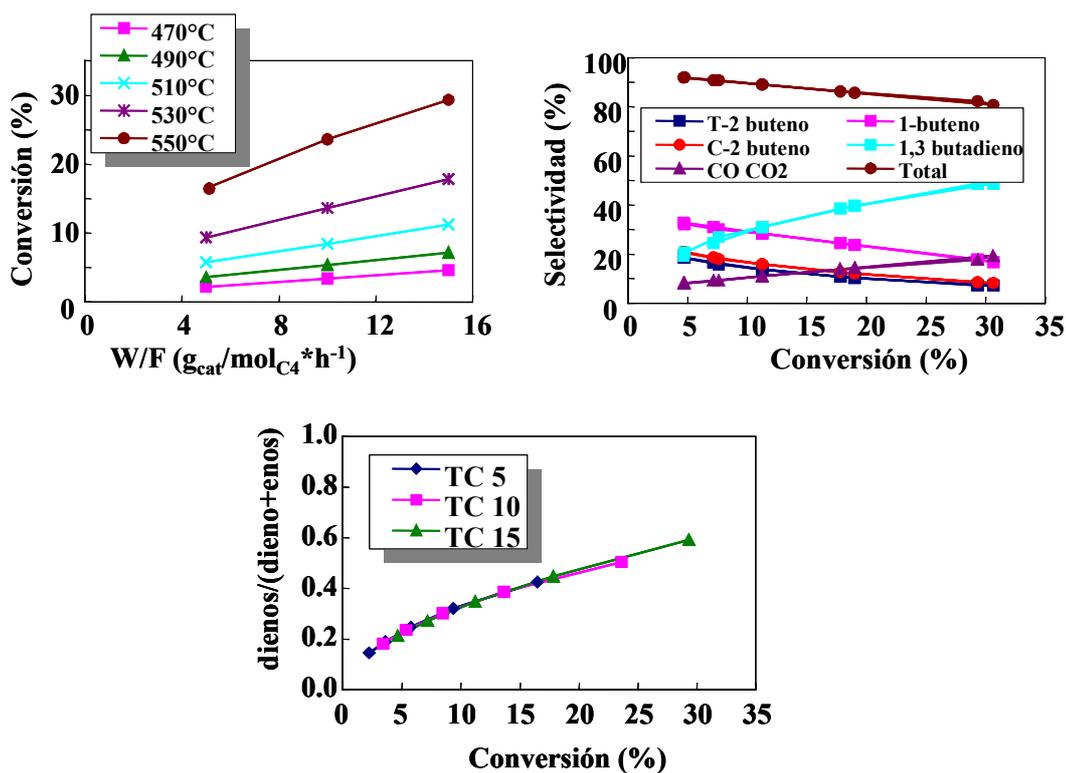


Figura 4.31. Variación de la conversión de n-butano con el tiempo de contacto, W/F, y de la selectividad a olefinas o la relación dieno/(olefinas C4) con la conversión obtenida para la DHOX de n-butano sobre el catalizador MgVGa3.

En la Figura 4.31 se muestran los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador

MgVGa₃ a diferentes tiempos de contacto y temperaturas de reacción. Se puede observar que la conversión aumenta con el incremento del tiempo de contacto y la temperatura de reacción, sin embargo, la selectividad a los productos de reacción depende solamente de la conversión de n-butano. Estos resultados sugieren que la presencia del Ga podría modificar la reducibilidad del vanadio haciendo que la temperatura de reacción no tenga influencia sobre la selectividad cuando estos valores se comparan en condiciones similares de conversión, aunque la incorporación de Galio no ha supuesto una mejora evidente en las propiedades catalíticas del sistema binario Mg-V-O.

4.2.3.2. Catalizadores Mg-V-Me

De acuerdo con los resultados obtenidos con el catalizador conteniendo galio, la variación de la composición y método de incorporación del mismo, puede dar lugar a pequeñas variaciones en la conversión y selectividad, Tablas A1.19 y A1.20. Por eso, y dado que uno de los catalizadores más interesantes del sistema Mo-V-Ga era el catalizador con relación atómica Mg-V-Ga= 4/1/1, se ha estudiado la sustitución de éste por otro elemento metálico: Sb, Mo, o Bi. En todos los casos, se ha empleado el metavanadato amónico como precursor de vanadio (MgVSb₁, MgVMO ó MgVBI). Los resultados catalíticos se muestran en el anexo A1 (Tabla A1.17, A1.22 y A1.21, respectivamente).

La Figura 4.32 muestra, comparativamente los resultados de conversión de n-butano y selectividad a cada uno de las olefinas y diolefinas. La actividad catalítica disminuye de acuerdo con: MgVGa > MgVSb > MgVBi > MoVMO, mientras que la selectividad a olefinas parece que muestra una tendencia inversa.

Sin embargo, y dado que la selectividad a productos de deshidrogenación oxidativa depende fuertemente de la conversión de n-butano, en la Figura 4.33 se muestra la

variación de la selectividad total a olefinas con la conversión para los cuatro sistemas catalíticos estudiados. Se puede observar que los sistemas MoVMo y MgVGa son los que presentan una mayor selectividad, mientras que los sistemas MgVSb y MgVBi muestran una menor selectividad.

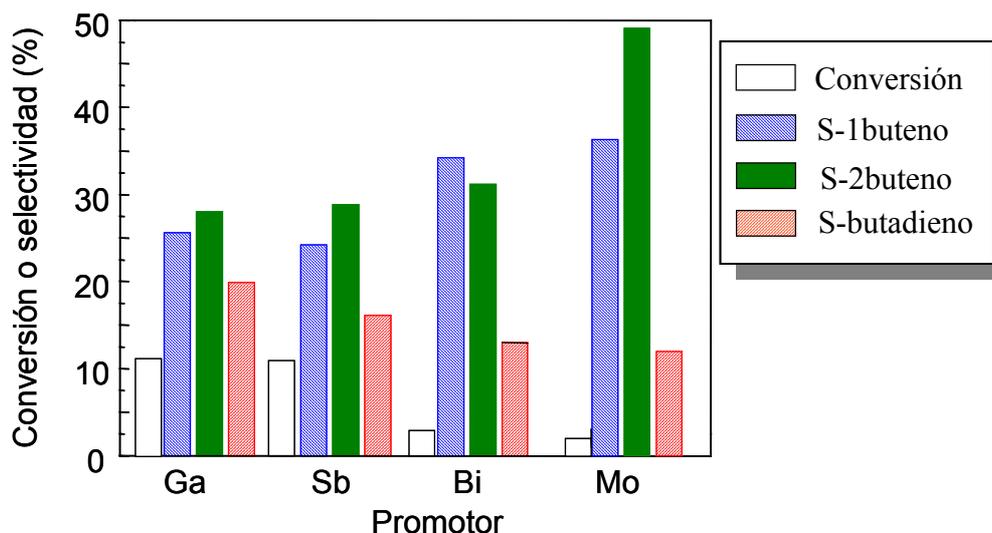


Fig. 4.32. Conversión de n-butano y selectividad a los productos de deshidrogenación oxidativa (1-buteno, 2-buteno y butadieno) en catalizadores Mg-V-Me (Me= Ga, Sb, Bi o Mo) y relación atómica 4/1/1. Condiciones de reacción: $T= 530^{\circ} \text{C}$, $w/F= 5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$.

Si tenemos en cuenta los resultados de caracterización de los catalizadores estudiados (capítulo 3) se observa que los sistemas más selectivos eran aquellos en los que el tercer elemento era capaz de formar compuesto con el óxido de magnesio (MgMoO_4 ó MgGa_2O_4) mientras que los dos catalizadores menos selectivos son aquellos en los que el promotor era capaz de formar compuestos con el óxido de vanadio (VSbO_4 o BiVO_4). Es conocido que la presencia de MgO libre en el catalizador V-Mg-O favorece la combustión de los hidrocarburos. Por tanto, una posible explicación a la mejor selectividad observada en los catalizadores con Ga o Mo podría ser el hecho de reducir la cantidad de MgO libre sin modificar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el catalizador. Por tanto un

posible futuro efecto promotor sería la adición de pequeñas cantidades de Ga, Mo u otro óxido metálico que sea capaz de reaccionar con el óxido de magnesio. En este sentido, se ha observado que la adición de pequeñas cantidades de molibdeno al sistema V-Mg-O mejora la selectividad a productos de deshidrogenación oxidativa (Dejz y col., 1999). Por lo tanto, Ga o Mo parecen adecuados para ser empleados como promotores con el fin de mejorar la selectividad, aunque habría que optimizar los contenidos de ambos elementos en un hipotético catalizador soportado.

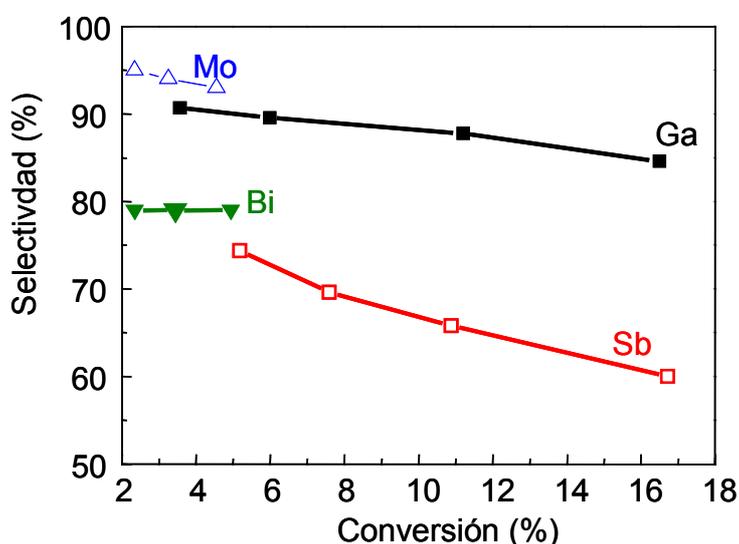


Fig. 4.33. Variación de la selectividad a los productos de deshidrogenación oxidativa (1-buteno, 2-buteno y butadieno) con la conversión de n-butano en catalizadores Mg-V-Me (Me= Ga, Sb, Bi o Mo) y relación atómica 4/1/1. Condiciones de reacción: T= 475-550°C.

Por otra parte, el empleo de óxidos de Bi o Sb (capaces de reaccionar con el óxido de vanadio) podrían tener un efecto secundario sobre la actividad catalítica, ya que dependerá de la reducibilidad de los enlaces puente V-O-Bi o V-O-Sb. En este sentido, se sabe que catalizadores $\text{VO}_x/\text{Bi}_2\text{O}_3$ son relativamente selectivos en la DHOX del propano (Corma y col., 1992), mientras que catalizadores basados en óxidos mixtos VSbO son relativamente activos y selectivos en la DHOX de propano (Carrazán y col., 1997) o isobutano

(Vislovskiy y col., 2003). Sin embargo, en el caso de la DHOX de n-butano la adición de óxidos de Bi o Sb no parece tener un efecto positivo en la selectividad a olefinas.

4.3. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE n-PENTANO

4.3.1. Consideraciones previas

La DHOX de n-pentano ha sido escasamente estudiada hasta el presente. Korili y col., (1996) estudiaron la deshidrogenación oxidativa de n-pentano utilizando las fases puras de orto- $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y piro- $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ y mezclas de éstos con Sb_2O_5 . Encontraron que a 500°C el orto-vanadato era levemente más activo pero considerablemente más selectivo que el pirovanadato con conversiones del 27.9 y 24.1% y selectividades a olefinas C_5 del 41.2 y 28.1%, respectivamente (lo que representa relaciones $(\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_8)/\text{CO}_x$ de 0.7 y 0.39, respectivamente). Al mezclar las fases puras con el óxido de antimonio encontraron una reducción en las actividades (20.7 y 15.1%, respectivamente) pero un ligero aumento en la selectividad a olefinas- C_5 : 50,5 y 31%, respectivamente, (lo que representa relaciones $(\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_8)/\text{CO}_x$ de 1.02 y 0.45). Por otra parte, la relación 2-penteno/1-penteno fue superior a 1.5, mientras que la relación pentenos/pentadieno fue superior en los catalizadores sin antimonio.

Los autores verificaron que el óxido de antimonio era inactivo para la reacción pero mejora el comportamiento del catalizador, probablemente por regeneración de los sitios activos a través de la transferencia del oxígeno móvil en su superficie. Bajo las condiciones de operación, no observaron productos que impliquen la presencia de reacciones de isomerización de cadena, limitándose principalmente a pentenos, pentadienos, óxidos de carbono y agua. En las experiencias, los productos fueron pentenos, pentadienos, agua,

monóxido de carbono y dióxido de carbono. La presencia de trazas de C_2 y C_3 es la consecuencia de reacciones de craqueo. Con el incremento de la temperatura de reacción y por ende de la conversión, los productos predominantes son los 2-pentenos, pero se nota un notable deterioro de la selectividad.

En esta parte, se han estudiado los catalizadores soportados sobre sílice y α -alúmina, así como los catalizadores ternarios Mg-V-Me (Me= Ga, Sb, Bi y Mo).

4.3.2. Catalizadores V-Mg-O Soportados

En la Figura 4.34 se muestran los resultados de conversión de n-pentano en función de la temperatura de reacción obtenidos sobre catalizadores VMgO soportados. En el caso de los catalizadores soportados sobre alúmina con un contenido de soporte del 50% se observó un

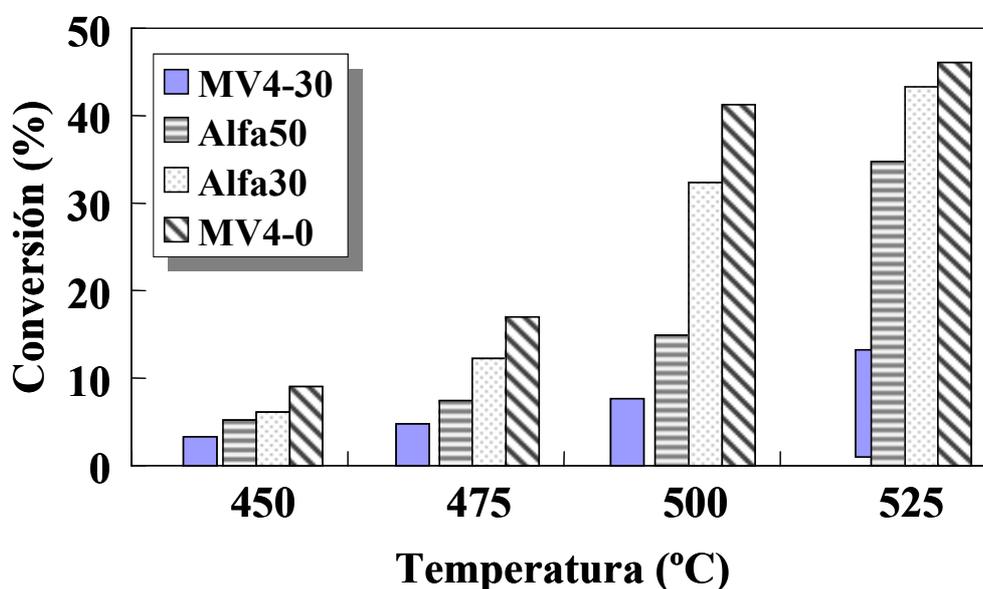


Figura 4.34. Conversión de n-pentano en función de la temperatura para varios catalizadores soportados comparados con la fase activa pura (MV4-0).

cierto grado de desactivación importante debido a la aparición de procesos de craqueo. Por

eso se decidió estudiar brevemente el efecto de la adición de sílice o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30% en peso principalmente) sobre la DHOX de n-pentano.

Los productos de reacción observados, independientemente del catalizador usado fueron: 1-penteno, c-2-penteno, t-2-penteno, 1,2-pentadieno, 2,3-pentadieno, CO, CO₂ y agua. La temperatura máxima de reacción se redujo para la mayoría de las experiencias a 530°C para así evitar una incidencia medible de las reacciones de craqueo.

En Figura 4.35 se presentan resultados catalíticos de DHOX de n-pentano obtenidos sobre la fase V-Mg-O pura (MV4-0) y sobre el catalizador obtenido soportándola sobre 30% en peso de sílice (MV4-30). Se observa que la incorporación de sílice al catalizador tiene un efecto bastante marcado sobre la conversión de n-pentano, dando lugar a una menor actividad catalítica (Fig. 4.35a). Sin embargo, cuando se compara la selectividad a

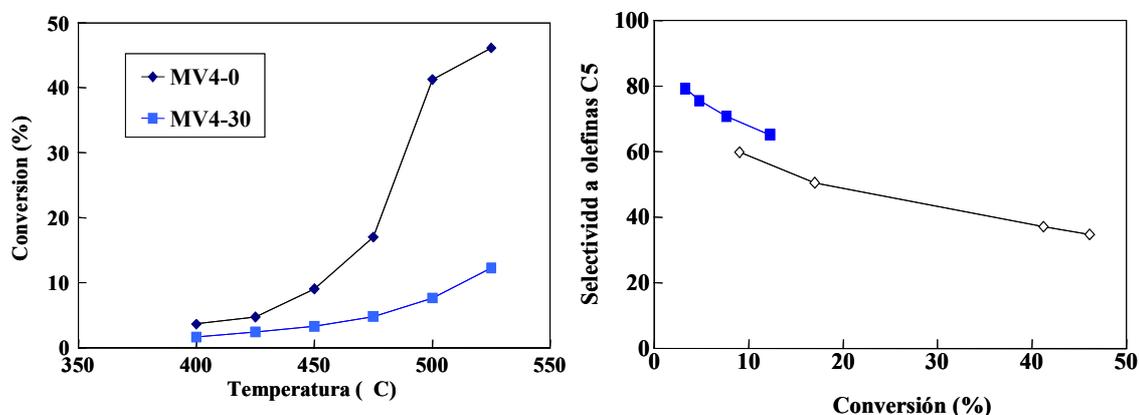


Figura 4.35. Comportamiento del catalizador MV4-30 soportado sobre sílice (30%) comparado con el MV4-0 en la DHOX de n-pentano.

olefinas-C₅ obtenida al mismo nivel de conversión en ambos catalizadores, se observa que el catalizador soportado sobre sílice presenta un ligero aumento en la selectividad (Fig. 4.35b).

Por otra parte, se observa una disminución de la selectividad hacia hidrocarburos no saturados respecto a la obtenida durante la oxidación de n-butano. Este efecto se ha registrado también en el estudio de la DHOX de pentano sobre fases puras V-Mg-O (Korili, 1996). Además, presenta un descenso de la selectividad a olefinas con la conversión de n-pentano más marcado que la que se observó en el caso de la oxidación de n-butano, junto con una menor selectividad a di-olefinas. Aparentemente, la presencia de piro-Mg₂V₂O₇ junto a la fase orto-Mg₃V₂O₈ no favorece una selectividad alta durante la DHOX de pentano, lo que coincide con la menor selectividad a olefinas observada para la fase piro-Mg₂V₂O₇ frente a la que se obtiene con la fase orto-Mg₃V₂O₈ (Korili, 1996).

Los estudios de DHOX de n-pentano sobre catalizadores soportados en α -Al₂O₃ (30% en peso) se realizaron a tres tiempos de contacto (W/F= 5, 10 y 15 g_{cat} h/mol_{C5}) en el rango de temperaturas de 470 a 530°C, para una composición de alimentación C₅/O₂/N₂ de 4/8/88. Los resultados obtenidos con los catalizadores Alfa30 (Mg/V=4) y Alfa31 (Mg/V=12) se muestran en la Figura 4.36. Como puede observarse, el catalizador Alfa31, con un

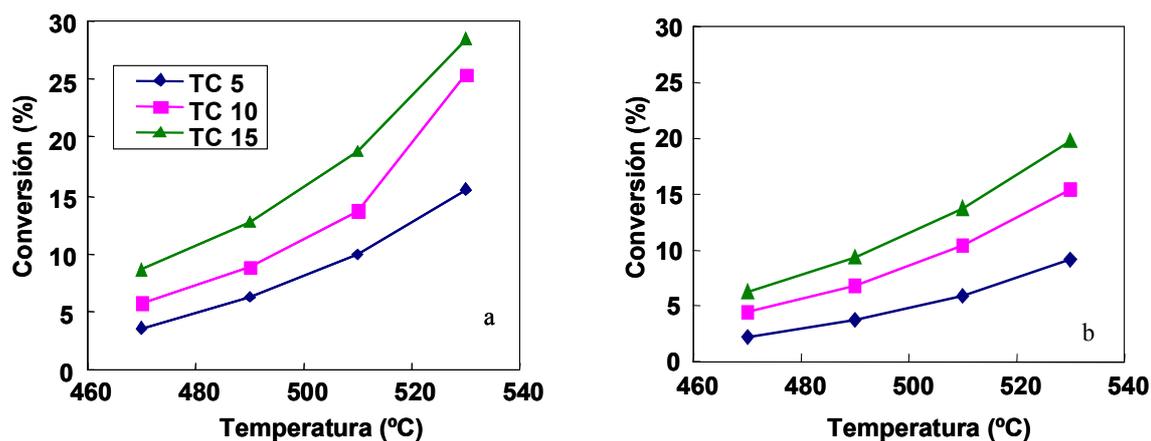


Figura 4.36. Actividad catalítica de los catalizadores soportados Alfa30 (a) y Alfa31 (b) en la DHOX de n-pentano.

contenido menor de vanadio, presenta conversiones de n-pentano menores de los alcanzados con el catalizador Alfa30.

Por otra parte, en la Figura 4.37 se presenta la variación de la selectividad a pentenos (Fig. 4.37a) y a pentadienos (Fig. 4.37b) con la conversión de n-pentano sobre los catalizadores VMgO soportados sobre alúmina. Ambos catalizadores presentan valores de selectividad a

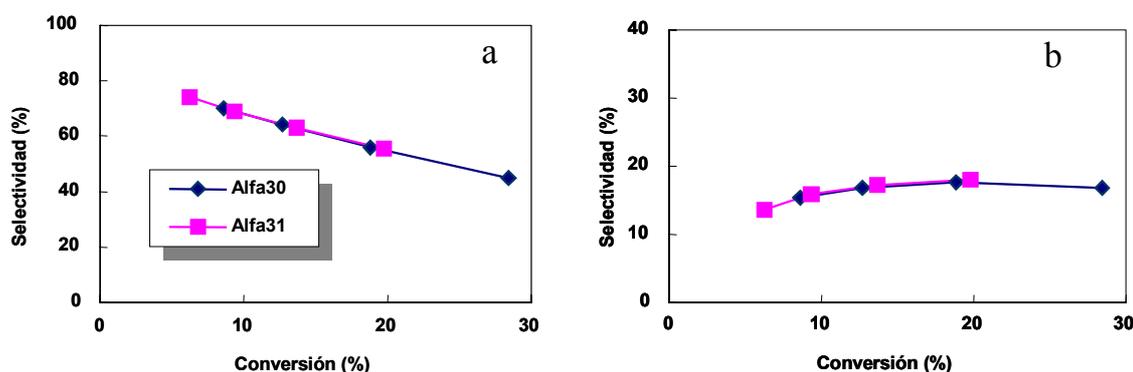


Figura 4.37. Variación de la selectividad a pentenos (a) y pentadieno (b) con la conversión de n-pentano para los catalizadores Alfa30 y Alfa31.

monolefinas y di-olefinas similares, cuando se comparan al mismo nivel de conversión. Por tanto, el aumento de la relación Mg/V sólo supone un descenso de actividad catalítica, sin mejora aparente de la selectividad. Ello parecería indicar que la relación atómica Mg/V sólo afecta al número de centros activos en la superficie del catalizador pero no afecta al mecanismo de reacción ni la distribución de olefinas. Estos resultados coinciden en alguna medida con lo observado durante la DHOX de n-butano, en los que para el catalizador con 30% de α -alúmina la selectividad prácticamente no varía para relaciones Mg/V superiores a 4. Sin embargo, los datos obtenidos con pentano sugieren que la oxidación consecutiva de pentenos y pentadieno son mayores (y por tanto las selectividades a olefinas inferiores) a las observadas durante la oxidación de n-butano.

Si observamos el comportamiento de las relaciones molares COx/Olefinas-C5 y $\text{pentadienos/Olefinas-C5}$ en función de la conversión de n-pentano (Figura 4.38), se llega a la conclusión de que los procesos de combustión de los intermedios de reacción son más importantes que los de formación de olefinas. Así, ambas relaciones aumentan con la conversión, es decir con el tiempo de contacto y/o con la temperatura de reacción, lo cual en el caso de la primera, indica un claro deterioro de la selectividad y en el caso de la segunda, el carácter de reacción consecutiva para la formación de pentadienos.

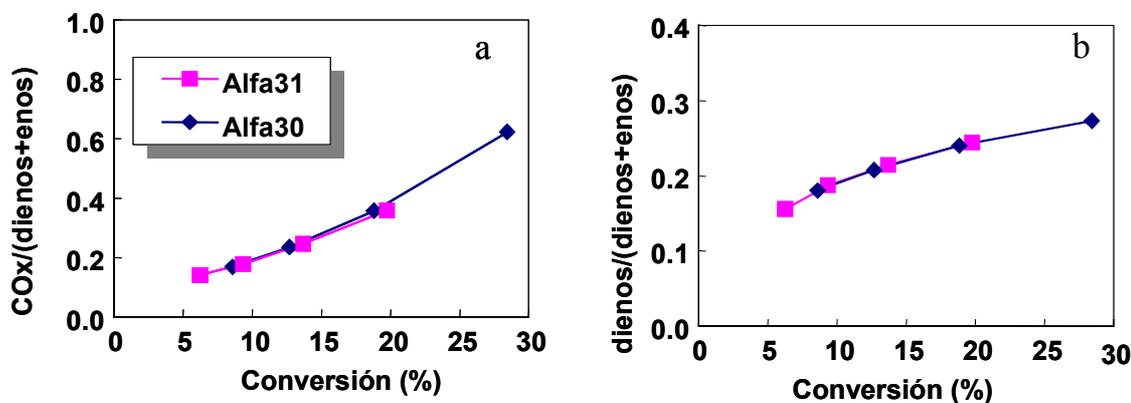


Figura 4.38. Variación de la relación COx/olefinas-C5 (a) y dieno/olefinas-C5 (b) con la conversión de n-pentano para los catalizadores Alfa30 y Alfa31.

Por tanto, estos resultados sugieren que los pentenos son productos primarios de reacción aunque la selectividad disminuye con el aumento de la conversión (primarios inestables), mientras que para los pentadienos, la selectividad aumenta con el aumento de la conversión (productos secundarios), aunque dado que el incremento de la selectividad con la conversión no es lineal, estos también se degradan a altas conversiones de n-pentano.

Por otra parte, y en el rango de condiciones experimentales estudiadas, se observó una mayor selectividad hacia cis-2,3-pentadieno que hacia trans-2,3-pentadieno, lo cual se puede atribuir a razones estéricas. Entre los pentenos la mayor selectividad esta dirigida a

la producción de pentenos lo cual parece coincidir con la tendencia observada con n-butano.

4.3.3. Catalizadores V-Mg-O modificados con óxidos metálicos

Los catalizadores utilizados en este estudio fueron los promovidos con: antimonio (MgVSb1), bismuto (MgVBi), molibdeno (MgVMo) y galio (MgVGa1), es decir aquellos preparados con una relación Mg/V/metal= 4/1/1 y empleando metavanadato amónico como precursor de vanadio.

En la Figura 4.39 se presentan los datos de conversión en función de la temperatura a varios tiempos de contacto para los diferentes catalizadores. La adición de óxidos de

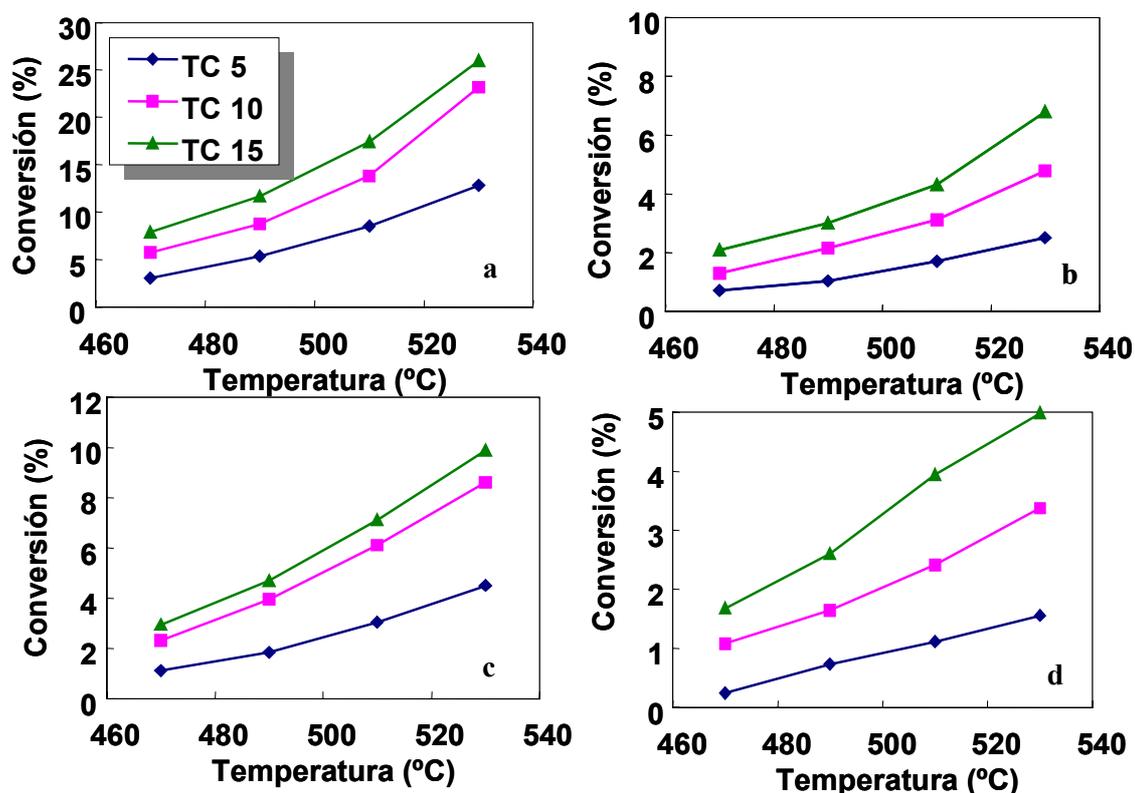


Figura 4.39. Actividad catalítica para la DHOX de n-pentano de catalizadores V-Mg-Me: Ga (a); Sb (b); Bi (c); Mo (d).

bismuto, molibdeno y antimonio reducen considerablemente la actividad del catalizador respecto del catalizador binario V-Mg-O (MV4-0). Éste comportamiento es similar al que se observó en la DHOX del n-butano. En el caso del catalizador con óxido de galio en cambio, se observan niveles de conversión algo menores pero todavía elevados. En lo que respecta a la actividad catalítica se observa un comportamiento casi paralelo al observado en la DHOX de n-butano.

En la Figura 4.40 se muestra la variación de la selectividad a pentenos (Figura 4.40a) y de la selectividad a pentadienos (Figura 4.40b) con la conversión de n-pentano para los cuatro catalizadores. En general se observa la misma tendencia en los catalizadores con Ga, Mo y Sb, mientras que el catalizador con Bi presenta una menor selectividad a pentenos pero una mayor selectividad a pentadieno.

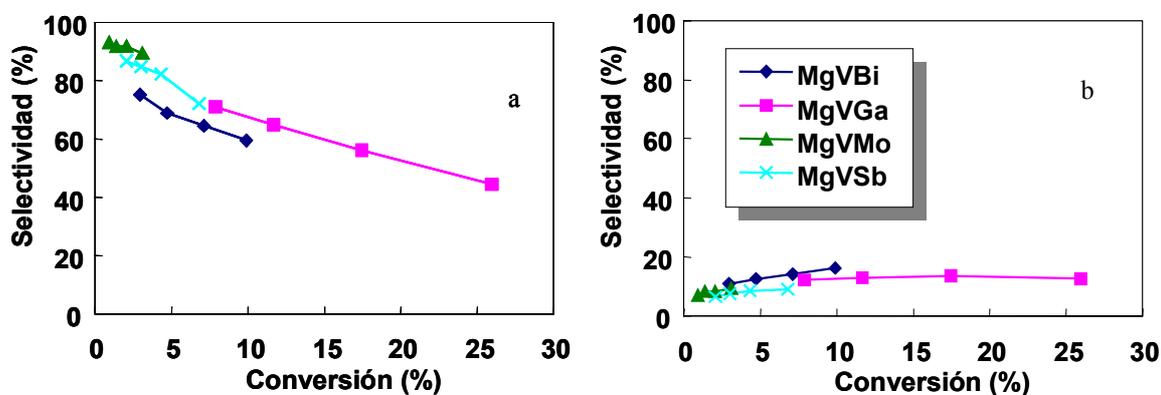


Figura 4.40. Variación de la selectividad a pentenos (a) y pentadieno (b) con la conversión de n-pentano para los catalizadores V-Mg-Me: Ga (a); Sb (b); Bi (c); Mo (d).

Esto hace que la relación dienos/olefinas- C_5 disminuya de acuerdo con: $Bi > Ga = Mo = Sb$ (Fig. 4.41), y, por tanto, la presencia de Bi favorecería los procesos de deshidrogenación de pentenos a pentadieno. En este sentido, hemos de destacar que la presencia de Bi en

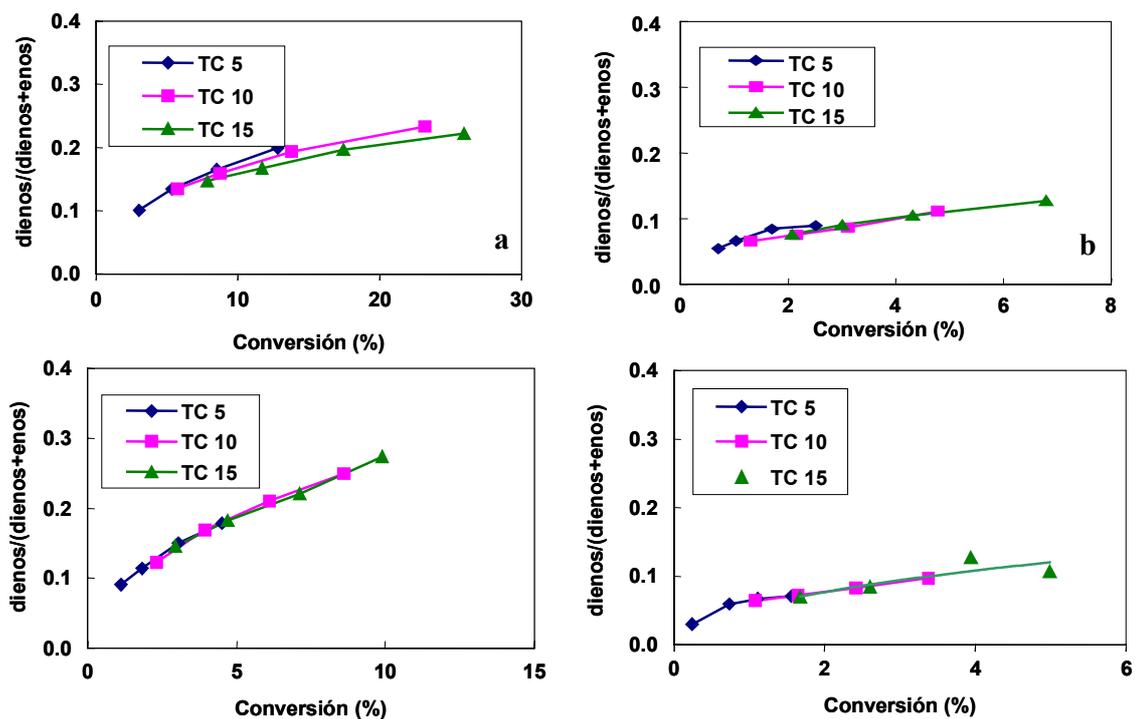


Figura 4.41. Variación de la relación dienos/olefinas-C5 con la conversión de n-pentano para la DHOX de n-pentano con catalizadores V-Mg-Me: Ga (a); Sb (b); Bi (c); Mo (d).

catalizadores de molibdatos metálicos favorece las reacciones de deshidrogenación oxidativa de olefinas C4.

4.3. 4. Algunas consideraciones finales

Con la finalidad de comprobar la estabilidad de los catalizadores que se estudiaron, las pruebas se realizaron haciendo un barrido creciente de las temperaturas hasta alcanzar la temperatura máxima de reacción que fue de 550°C para n-butano y de 530°C para n-pentano. Luego se procedía a enfriar el reactor hasta 470°C para seguidamente repetir nuevamente la secuencia de aumento de temperaturas hasta que dos secuencias consecutivas diferían en una cantidad casi despreciable. Por tanto, en la mayoría de los casos se puede concluir que los catalizadores son relativamente estables.

En la Figura 4.42 se presenta, de forma comparativa, los resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores Alfa30 y Alfa31 durante la DHOX de n-butano y de n-pentano. Los niveles de conversión son menores para el n-butano que para n-pentano lo cual es una manifestación de la mayor reactividad del pentano. También se observa una disminución de la actividad entre el Alfa30 y el Alfa31, independientemente del alcano alimentado.

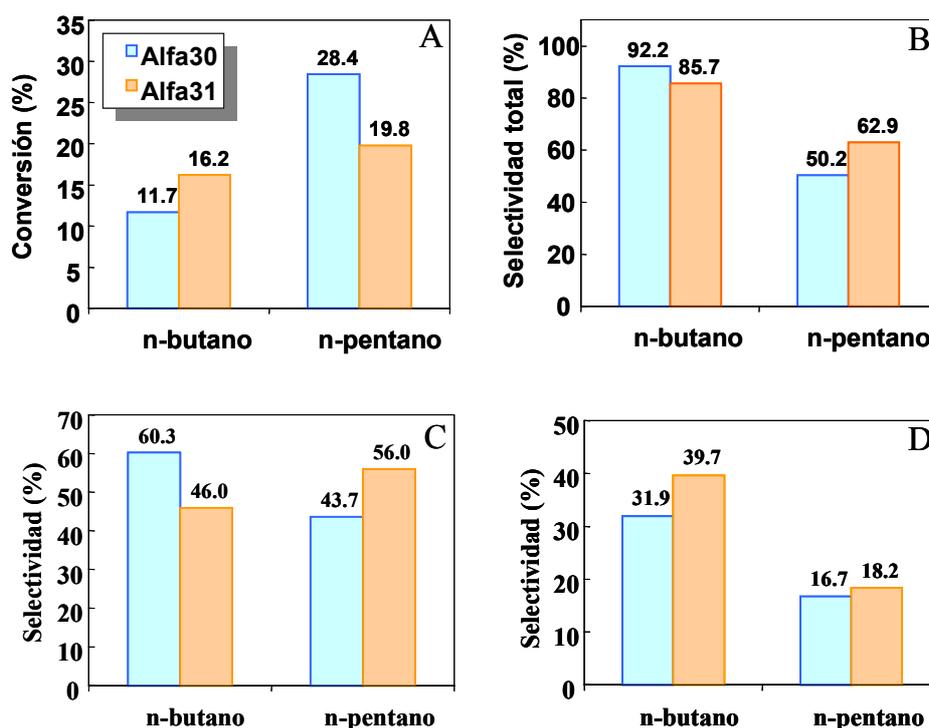


Figura 4.42. Conversión de alcanos (A), selectividad total a olefinas (B), selectividad a monoolefinas (C) y selectividad a diolefinas (D) obtenidas durante la DHOX de butano y pentano con los catalizadores Alfa30 y Alfa31 a una temperatura de 530°C y a tiempo de contacto 15 gcat/(mol*h-1).

Cuando se analiza en cambio el comportamiento de las selectividades se observa que son más elevadas para n-butano, aunque con la particularidad de que el catalizador Alfa30 es el más selectivo con n-butano y el catalizador Alfa 31 es el más selectivo durante la oxidación de n-pentano. Tan sólo destacar el cambio de tendencia en la selectividad de mono-olefinas cuando el alcano alimentado fue n-butano o n-pentano. Este

comportamiento es una manifestación de la influencia sobre la selectividad de variables tales como la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el catalizador.

En la Figura 4.43 se presenta un análisis similar para los catalizadores ternarios Mg-V-Me. En todos los casos los niveles de conversión son mayores con n-pentano que con n-butano, aunque deberíamos resaltar la mayor conversión alcanzada con el catalizador MoVGa.

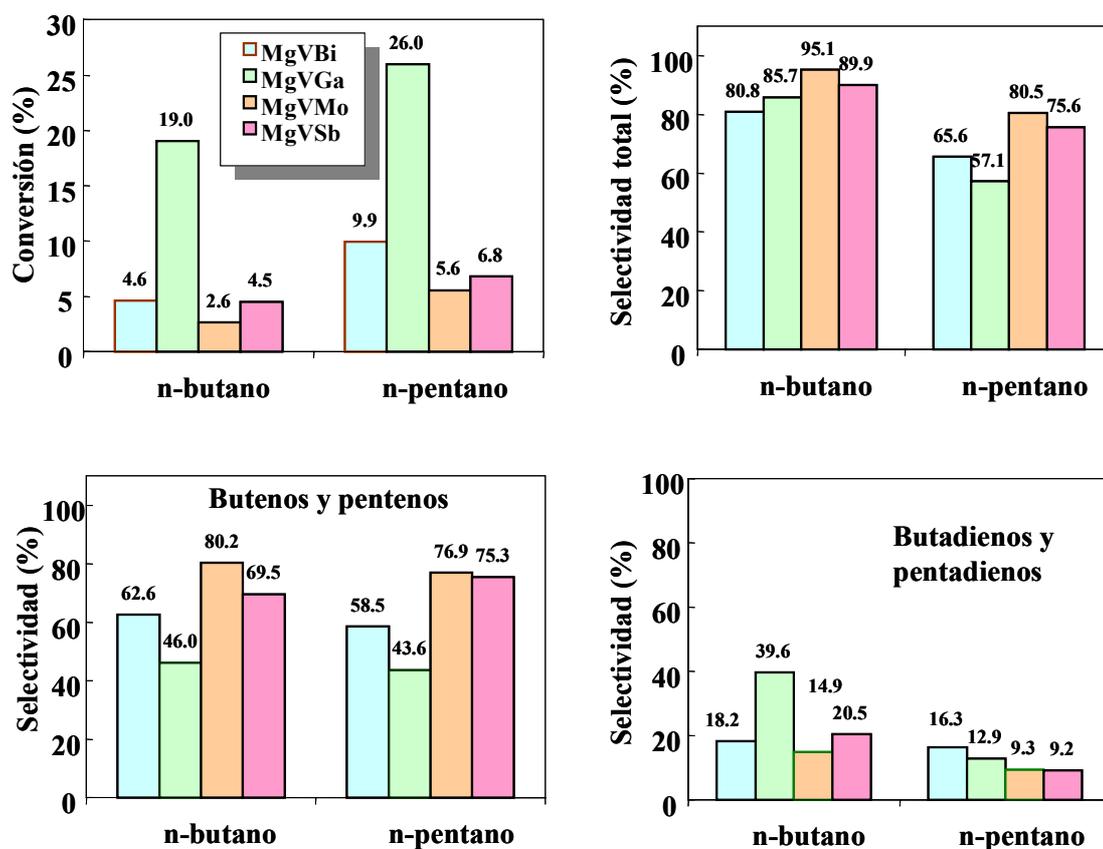


Figura 4.43. Selectividades a olefinas y diolefinas obtenidas durante la DHOX de butano o pentano sobre los catalizadores promovidos a una temperatura de 530°C y un tiempo de contacto, W/F, de 15 gcat/(mol·h⁻¹).

En cuanto a las selectividades a olefinas-C₅, resultan ser, en términos generales, superiores cuando la reacción se lleva a cabo con n-butano que con n-pentano. En términos generales, se coincide con el planteamiento de Murgia y col., (2002) quienes sugieren que la selectividad hacia olefinas disminuye con el aumento del tamaño de la cadena carbonada.

También cabe destacar la baja selectividad a dienos (butadieno y pentadienos) alcanzadas con los catalizadores ternarios, inferiores a los logrados con el catalizador binario Mg-V-O.

Dado que inicialmente se observa una mayor selectividad a 1-buteno y 1-penteno en el catalizador binario (y mayores selectividades a los dienos a altas conversiones), los resultados presentados aquí sugieren que estos catalizadores muestran una mayor selectividad a butenos o pentenos (en especial 2-butenos y 2-pentenos), lo que parecería que existen cambios importantes en las velocidades de reacción de las etapas de isomerización de 1-buteno o 1-penteno a 2-buteno o 2-penteno frente a las reacciones de oxidación de mono-olefinas a di-olefinas.

Finalmente en la Figura 4.44 se presenta un análisis comparativo de los tres catalizadores que mostraron el mejor desempeño catalítico para la DHOX de n-butano (Figura 4.44a) y

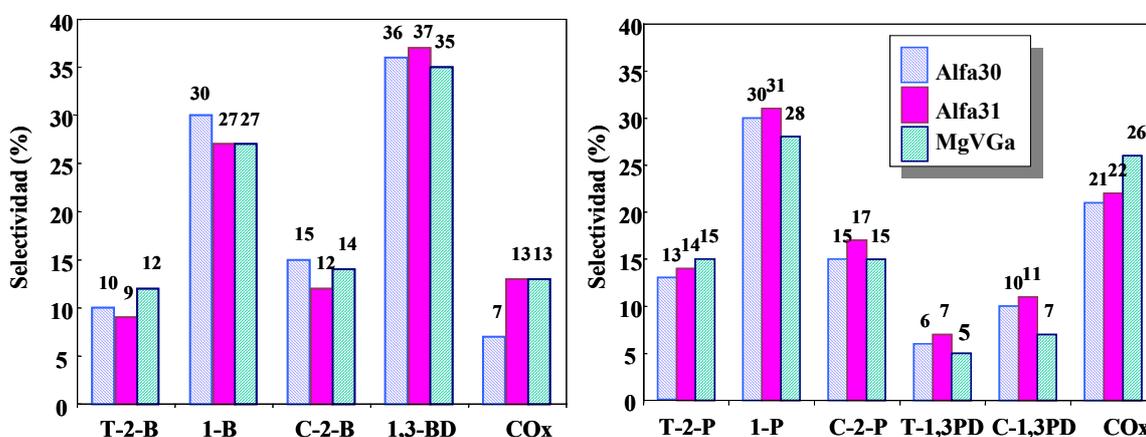


Figura 4.44. Distribución de productos obtenidos en la OXDH de butano (a) o pentano (b) para una conversión de alcano del 15%.

de n-pentano (Figura 4.44b). En la parte superior de las barras se muestran los valores de selectividad para cada producto obtenidos a iso-conversión (15%). Se puede apreciar que para cada producto la selectividad es similar sobre cada catalizador, ya que existe una

diferencia entre ellos menor al 10%. En el caso de los 2-buteno los catalizadores Alfa30 y MgVGa fueron los más efectivos, mientras que para 1,3-butadieno lo fue el catalizador Alfa31. Por otra parte, el catalizador Alfa31 fue ligeramente más selectivo que los otros dos catalizadores durante la DHOX de pentano. Sin embargo, los resultados obtenidos para la DHOX de pentano fueron peores que los obtenidos con n-butano.