

## **Capítulo 6**

# **CONCLUSIONES**

---



## 6. CONCLUSIONES

### 6.1 INTRODUCCIÓN

Venezuela es el séptimo país en cuanto a reservas probadas de gas natural y solo el decimotercero en producción, lo cual le confiere una alta potencialidad de desarrollo en el área. Por otro lado una parte importante de la producción está asociada a la extracción de petróleo lo que hace que la fase gaseosa además de metano contenga cantidades menores de hidrocarburos que van desde el C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub> para los cuales hay procesos establecidos para su transformación en productos de mayor valor agregado. Una parte se comercializa como GLP, una parte de los C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> se utiliza para la producción de MTBE y TAME y el resto para la producción de alquilato, aditivos éstos para aumentar el octanaje de las gasolinas. El aumento de producción contemplado para el futuro dejaría una cantidad importante de C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> disponible para ulteriores desarrollos industriales. A esto se han sumado las nuevas regulaciones ambientalistas que obligan a disminuir la presión de vapor de las gasolinas, lo cual se traduce en la reducción del su contenido en hidrocarburos C<sub>5</sub> que, en una proporción importante, pasarán a sumarse a los provenientes del gas. Esta situación ha creado expectativas de desarrollo mediante la instalación de tecnologías disponibles, pero también representa una gran incentivo para el desarrollo de nuevas tecnología con el objetivo aumentar los beneficios y/o adaptar los procesos hacia la disminución de su poder contaminante.

Esta investigación es una manifestación del interés de contribuir en esta dirección por la vía del desarrollo de una tecnología más limpia para la producción de derivados olefínicos de dichas parafinas ( $C_4$  y  $C_5$ ) y principalmente de n-butano, la deshidrogenación oxidativa (DHOX). La decisión se basó en que ya se contaba con una base importante de información que permitía vislumbrar la posibilidad de acercar la posibilidad real de desarrollo de esta tecnología.

## **6.2. EQUIPO EXPERIMENTAL**

La ejecución de este proyecto permitió dejar instalado y funcionando un equipo experimental con toda la instrumentación necesaria para su control y con la posibilidad de trabajar con reactantes que a la temperatura ambiente estén en el estado gaseoso gaseosos y/o líquidos. Ello se hizo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica dependiente de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la UCV y fue el resultado de un esfuerzo multilateral en el que participaron el ITQ (UPV-Valencia), la Facultad de Ingeniería (U.C.V.), el FONACIT y el CSIC. Su corazón es un reactor de cuarzo donde el catalizador se ubica en un lecho convenientemente empacado que, al respetar las recomendaciones de la bibliografía, demostró ser reproducible. La preparación de todos los catalizadores estudiados a lo largo de este proyecto se realizó en las instalaciones del ITQ-Valencia.

## **6.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

La caracterización se realizó en su totalidad en el ITQ (UPV-Valencia) y para ello se utilizaron las siguientes técnicas: Análisis químico, BET, TPR de  $H_2$  y Espectroscopía de RX, Reflectancia Difusa, Infrarrojo y Raman. Aparte de verificar la composición final obtenida para cada catalizador, esta parte del estudio demuestra que las modificaciones

realizadas sobre la fase base elegida, inducen cambios en el tipo y distribución de las que ayudan a interpretar los resultados obtenidos. Los catalizadores preparados y los resultados de su caracterización se presentan resumidos en las Tabla 3.1 y 3.2.

## 6.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.4.1. Deshidrogenación oxidativa de n-butano.

#### 6.4.1.1. Catalizadores soportados en sílice

De ellos se prepararon dos series, una en la que se varió el contenido en sílice y se mantuvo constante la relación atómica Mg/V, y otra en la que se varió esta última relación y se mantuvo constante la carga de soporte en el 30% en peso. La primera serie incluye al catalizador base sin sílice y aquellos preparados con 15, 30, 50, 70% de sílice. En la segunda serie se mantiene una carga de sílice constante del 30% en peso y se varía la relación Mg/V de 1 a 12 (1, 4, 8 y 12). Como resultado del análisis de los datos experimentales se llega a las siguientes conclusiones:

- El catalizador que representa el mejor balance de actividad, selectividad y de cantidad de soporte añadido es a nuestro criterio el MV4-30 (Mg/V=4, 30% de sílice).
- El catalizador citado tiene una actividad menor al MV4-0 (Mg/V=4, 0% de sílice) pero mantiene un nivel de selectividad global a hidrocarburos no saturados aproximadamente igual.
- El agregado de sílice modifica la distribución de productos deshidrogenados mostrando una tendencia a aumentar la estabilidad de los butenos, siendo esto una consecuencia de los cambios inducidos en la fase activa y al efecto de estabilización indirecta producido por las reacciones de isomerización de posición,

catalizadas por los centros ácidos del soporte no neutralizados por el óxido de magnesio.

- Agregados de sílice por arriba del 30% afectan seriamente la actividad y deterioran la selectividad global en forma marcada.
- La relación Mg/V menores a 4 afectan desfavorablemente la selectividad.
- Para relaciones Mg/V mayores o iguales a 4 la selectividad se mantiene a niveles relativamente altos y con un leve máximo que se ubica en el entorno de la relación Mg/V=8. Sin embargo el catalizador con esta relación muestra un nivel de actividad relativamente bajo que no hace recomendable su elección.
- Al aumentar la relación Mg/V de 4 a 12 se observa un aumento en la relación de selectividades que favorece al butadieno, lo cual puede considerarse como un argumento de apoyo a las opiniones de que las especies activas y más selectivas de vanadio son las especies aisladas en coordinación tetraédrica.
- El leve máximo de selectividad observado para la relación Mg/V=8 se atribuye que el exceso de MgO presente en el catalizador con una relación Mg/V=12 favore levemente a las reacciones de oxidación total.

#### **6.4.1.2. Catalizadores soportados en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En base a la experiencia ganada usando sílice como soporte, en este caso solo se prepararon sólo tres catalizadores: Gamma30 (Mg/V=4, 30% en peso de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) , Gamma31 (Mg/V=12, 30% en peso de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y Gamma50 (Mg/V=4, 50% en peso de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Del análisis de los resultados se llega a las siguientes conclusiones:

- La actividad de estos catalizadores es sustancialmente superior a la observada sobre los catalizadores soportados en sílice probablemente por la activación de un mecanismo paralelo de reacción por radicales libre.

- 
- Para los catalizadores Gamma30 y Gamma31 se obtiene una conversión máxima en los alrededores del 50% con agotamiento del oxígeno molecular.
  - La selectividad hacia hidrocarburos no saturados se deteriora considerablemente a medida que se aumenta la temperatura de reacción.
  - El catalizador Gamma50 presenta selectividades menores que los dos anteriores, pero con valores todavía comparables a la temperatura de 475°C. A temperaturas superiores activa reacciones de craqueo cuyo nivel aumenta rápidamente con la temperatura de reacción hasta llegar prácticamente a conversión total con selectividad despreciable a deshidrogenados.
  - No se observaron reacciones de craqueo sobre los catalizadores Gamma30 y Gamma31.
  - Estos dos catalizadores favorecen la selectividad hacia butenos y su nivel de actividad hace recomendable estudiar su comportamiento en un rango de temperaturas menores.
  - Las diferencias de selectividades entre el Gamma30 y el Gamma31 sigue lineamientos comparables con los observados en catalizadores soportados en sílice.
  - Si el objetivo fuera la producción de butenos el catalizador Gamma30 debiera ser un candidato a tener en cuenta y habría que observar su comportamiento en el rango de temperatura entre 400 y 475° C. Sin embargo se observó una reducción drástica de actividad en experiencias informales realizadas a 450° C, razón por la cual no figura en nuestra selección.

#### 6.4.1.3. *Catalizadores soportados en $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

En base a la experiencia ganada usando sílice como soporte, se procedió de igual forma que con la gamma alúmina preparándose solamente tres catalizadores: Alfa30 (Mg/V=4, 30% en peso de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Alfa31 (Mg/V=12, 30% en peso de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y Alfa50 (Mg/V=4, 50% en peso de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Del análisis de los resultados se llega a las siguientes conclusiones:

- Estos catalizadores mostraron un comportamiento similar al observado en catalizadores soportados sobre sílice.
- En general son más selectivos hacia butadieno
- Se observó cierto nivel de inestabilidad en cuanto a actividad pero creemos que hemos logrado solventar el problema.
- El catalizador Alfa30 es una selección que no se puede descartar frente al catalizador MV4-30 pero necesita de un programa más extenso de experimentos, actualmente en curso, que escapa a las posibilidades de este trabajo.

#### 6.4.1.4. *Catalizadores promovidos*

Si bien se contaba con una fase activa base que presenta un comportamiento muy bueno en la DHOX de n-butano, se creyó oportuno seguir intentando la mejora de sus propiedades preparando una serie de catalizadores modificados por el agregado de un tercer óxido en calidad de promotor, modificando el método de preparación con el cambio de precursor del vanadio, y cambiando algunas relaciones atómicas. Los óxidos para los cuales se estudió su posible efecto promotor son los de galio, molibdeno, bismuto y antimonio.

Del análisis de los resultados se llegó a las siguientes conclusiones:



- El agregado de óxidos de molibdeno, antimonio o bismuto redujo el nivel de actividad de los catalizadores a menos la tercera parte. Son aparentemente más selectivos a butenos pero no está claro si este efecto no se debe en buena parte a su baja actividad y a que la obtención de butadieno es en buena parte la consecuencia de la transformación de butenos.
- El agregado de bismuto es desfavorable porque se observa una caída rápida de la selectividad a favor de las reacciones de oxidación total.
- El agregado de galio mayormente no afecta el nivel de actividad y como punto positivo se observa que a altas conversiones favorece la formación de butadieno y levemente también la selectividad global.
- El cambio de precursor de vanadio de metavanadato amónico a oxalato de vanadilo demostró ser netamente positiva ya que conduce a catalizadores bastante más activos. Este efecto se atribuye a la mejor solubilidad del oxalato, lo cual contribuye a una mejor distribución del vanadio.
- El cambio de la relación Mg/V/Me (Ga y Sb) de 4/1/1 a 4/2/2 tuvo siempre consecuencias negativas que fundamentalmente se atribuyen a la relación  $Mg/V=2$  que favorece la formación de especies de vanadio en coordinación octaédrica, reconocidas como menos selectivas en la DHOX de n-butano.

#### 6.4.2. Deshidrogenación oxidativa de n-pentano.

Los catalizadores especialmente desarrollados para n-butano se ensayaron también en la DHOX de n-pentano, con el propósito fundamental de producir la información necesaria para ver si se puede abrigar la esperanza de extender el uso de la tecnología. Se observaron

prácticamente las mismas tendencia que para el n-butano. Por lo tanto resaltaremos como conclusiones las diferencias más notables:

- Los catalizadores son más activos pero con selectividades globales a hidrocarburos no saturados menores.
- No se observó la formación de productos provenientes de la isomerización de cadena.
- El más activo para un nivel de selectividad aceptable fue el catalizador Alfa30, pero el más selectivo fue el Alfa31 lo cual marca una diferencia con n-butano, y cuya interpretación pudiera relacionarse en alguna medida a las distancias relativas promedios entre los centros activos del catalizador y la longitud de la cadena carbonada.
- La disminución de la selectividad pudiera atribuirse al menos parcialmente a que el n-pentano y sus derivados deshidrogenados son comparativamente más básicos que los correspondientes al n-butano. Esto favorecería una adsorción relativamente más fuerte de los pentenos y pentadienos, lo cual conduce a aumentar la probabilidad de su oxidación total.

#### **6.5. ESTUDIO CINÉTICO DE LA DHOX DE n-BUTANO.**

Este estudio estuvo motivado en la necesidad de disponer de algún modelo razonable para simular el comportamiento de estos catalizadores, en la eventualidad de futuros desarrollos de reactores mas apropiados. Esta parte del trabajo se basó en la información obtenida sobre el catalizador MV4-30. El nivel de simulación logrado es aceptable y el sistema de cálculo desarrollado demostró ser efectivo en la reducción de datos utilizando información limitada y con esquemas de reacciones y cinéticas altamente no lineales.

## 6.6 CONCLUSIONES GENERALES.

Básicamente se ha logrado el objetivo de establecer el efecto que sobre la actividad y selectividad tiene el agregado de un soportes que pudiera conferir al catalizador la resistencia a la atrición necesaria para reactores de lecho fluidizado. En consecuencia queda establecida la posibilidad de desarrollo de la tecnología con al menos dos catalizadores, el MV4-30 y el Alfa30. Queda para futuros estudios el determinar las mejores condiciones de operación de los reactores con miras a mejorar los costes de las operaciones corriente abajo que en estos momentos queda como uno de los escollos a superar. Ello requerirá trabajar con reactores de lecho fluidizados de las características citadas en este trabajo. Sostenemos que vale la pena realizar el esfuerzo ya que un estudio independiente de costes de operación, coloca a la tecnología en una posición de rentabilidad próxima a la del proceso Houdry.

