

DESHIDROGENACION OXIDATIVA DE PARAFINAS SOBRE OXIDOS DE VANADIO SOPORTADOS

Viviana Murgia^{1,3}, Edgardo L. Sham^{1,3}, Luis C. Romero^{1,3}, Juan C. Gottifredi^{1,3} y Elsa M. Farfán Torres^{2,3}

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta

²Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta

³INIQUI (CONICET), Buenos Aires 177, TEL (0387) 4255410, FAX (0387) 4400-Salta, ARGENTINA

e-mail: vmurgia@unsa.edu.ar

Introducción

El fuerte aumento en la demanda de olefinas básicas ha renovado el interés por su obtención a partir de parafinas livianas presentes en el gas natural. A escala comercial se producen por craqueo con vapor o deshidrogenación directa. Un método alternativo es la deshidrogenación oxidativa, que presenta una serie de ventajas desde el punto de vista ingenieril y económico.

La deshidrogenación oxidativa de alcanos es una reacción que presenta restricciones. Una de ellas es que los alcanos son mucho menos reactivos que los productos deseados, alquenos y dienos. Como consecuencia, las altas temperaturas requeridas para activarlos provocan que los productos también reaccionen con oxígeno, para formar productos no deseados de combustión.

Un catalizador adecuado para este tipo de reacciones, debe proveer una fuente controlada de oxígeno que logre activar a los alcanos a bajas temperaturas, a las cuales los productos no se degraden tan rápidamente. La degradación de las olefinas puede también reducirse disminuyendo el tiempo de residencia sobre la superficie del catalizador. Estudios previos han demostrado que puede existir una correlación entre la selectividad y las modificaciones en la coordinación y el entorno de las especies vanadio formadas en cada sistema. Las propiedades ácido-base del soporte y del catalizador también han sido relacionadas con el comportamiento catalítico observado en estas reacciones.

Debido a sus propiedades rédox, los óxidos de vanadio soportados han sido extensivamente estudiados como catalizadores en la oxidación selectiva de hidrocarburos, en importantes reacciones industriales como la obtención de anhídrido ftálico a partir de o-xileno, butadieno y anhídrido maleico a partir de n-butano, estireno a partir de etilbenceno – entre otras - como también en reacciones de reducción de agentes contaminantes atmosféricos, NO_x.

Dada su importancia, los óxidos de vanadio siguen siendo objeto de nuevas investigaciones estructurales y cinéticas.

Los soportes γ -Al₂O₃ y SiO₂ no son los preferencialmente utilizados para dispersar el V₂O₅. Esto se debe a las características ácidas de la γ -Al₂O₃ y a la baja capacidad de dispersión de la SiO₂. En consecuencia, en la bibliografía se considera que la selectividad hacia productos de deshidrogenación a partir de alcanos de cadena corta no está favorecida en este tipo de materiales.

Sin embargo, existen variables que posibilitan el control tanto de los materiales catalíticos como de la atmósfera de la reacción.

Por una parte, a través del control de la dispersión que es función del grado de cubrimiento de la especie activa y/o del método de preparación del catalizador, pueden obtenerse catalizadores altamente selectivos.

Así, en los catalizadores Vx/Al_2O_3 trabajando con bajos grados de cubrimiento, es posible obtener sólidos con buenos rendimientos a ODH; mientras que para el sistema V/SiO_2 el método de preparación sol-gel permite dispersar mejor la especie activa.

Los resultados obtenidos muestran que es posible alcanzar rendimientos a olefinas equivalentes en ambos sistemas, utilizando distintos métodos de preparación y diferentes contenidos de fase activa.

Por otra parte, también a través de las variables de operación puede ser posible controlar la selectividad a los productos deseados. En este trabajo, como una innovación respecto de las publicaciones sobre el tema, se trabajó con una baja relación oxígeno/alcano ($C_n/O_2/N_2 : 20/15/65$) en relación con las más utilizadas en la bibliografía ($C_n/O_2/N_2 : 4/8/88$) y ($C_n/O_2/N_2 : 5/20/75$), la que permite obtener mejores selectividades.

Objetivos del trabajo

El objetivo del presente trabajo es el estudio de catalizadores de vanadio soportados en $\gamma-Al_2O_3$ y SiO_2 en las reacciones de deshidrogenación oxidativa de propano y n-butano.

Teniendo en cuenta que estos sistemas son menos estudiados en la bibliografía y que las características de los soportes son diferentes, se procura realizar un estudio comparativo que posibilite incrementar el conocimiento sobre el rol del soporte en este complejo sistema de reacción.

Para los catalizadores V/Al_2O_3 se utilizan dos métodos de preparación: a) método de impregnación en lecho fluidizado y b) método de impregnación a humedad incipiente. En el primer caso, es posible controlar la estructura de la especie vanadato a depositar en la superficie del soporte mediante la elección de un pH adecuado y una concentración de vanadio determinada. En el segundo caso, la estructura de la especie depositada se regula en función del grado de cubrimiento superficial, puesto que la misma depende fuertemente de esta variable. De este modo, es posible comparar ambos métodos de preparación y determinar como afecta el grado de cubrimiento en cada sistema sobre el comportamiento catalítico.

Para el caso de los catalizadores V/SiO_2 también se emplean dos técnicas de preparación diferentes: a) método de impregnación a humedad incipiente y b) método sol-gel. Teniendo en cuenta que el grado de interacción de las especies de vanadio y la superficie de la sílice es mucho menor que en el caso de la alúmina, la cantidad de vanadio depositada para lograr buenas dispersiones superficiales por el método de impregnación convencional está mucho más limitada. Una forma de control de la dispersión de vanadio en sílice es utilizar técnicas que permitan modular la misma de manera más precisa. Entre estas técnicas, el método sol-gel es muy ventajoso, ya que la formación de geles de sílice ha sido ampliamente estudiada, y debido a la naturaleza de sus precursores se pueden lograr sólidos en los que la especie activa se encuentre en fuerte interacción con la red del soporte. De este modo se pueden obtener sólidos con dispersiones superficiales semejantes, pero con grados de interacción vanadio-soporte diferentes; permitiendo analizar la influencia de esta variable sobre el comportamiento catalítico.

Con el objetivo de estudiar la relación entre las moléculas de parafina y el comportamiento catalítico de los sólidos, se compara la ODH de dos parafinas diferentes, caracterizadas por distintas reactividades y distribución de productos de reacción.

Para determinar la influencia de las variables de operación que pueden afectar el comportamiento catalítico se realizan mediciones variando la temperatura, el tiempo de residencia y la relación O_2 /hidrocarburo en la corriente de alimentación.

Experimental

Preparación de Catalizadores

Catalizadores V/Al₂O₃

Método de Impregnación en lecho fluidizado

La solución precursora se obtiene a partir de una disolución acuosa de NH₄VO₃ 0.038 M, la cual se ajusta a dos niveles de pH, 2.5 y 4.5, utilizando HNO₃. Como soporte se utiliza una γ -Al₂O₃ comercial (Aldrich, Sg = 132 m² gr⁻¹), suspendiéndose bajo agitación 5 g de la misma en 750 ml de la solución precursora, durante 12 h.

El sólido es posteriormente lavado con acetona y secado durante 4 horas a 120°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Luego se calcina durante 16 h a 500°C, utilizando para este tratamiento térmico una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

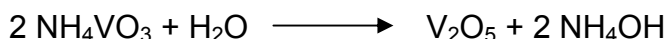
Mediante esta técnica se prepararon dos catalizadores denominados LF (pH= 2.5) y LF (pH= 4.5)

Método de Impregnación

Para realizar la impregnación sobre el soporte es necesario determinar el volumen mínimo requerido para obtener el punto de humedad incipiente. Para la alúmina utilizada, el volumen determinado es de 0.8 mL/g.

El soporte se pone en contacto con un volumen determinado de una solución de NH₄VO₃ de concentración apropiada, para obtener catalizadores con contenidos teóricos de vanadio de 1.4; 2.7; 4.3 y 5.1 %.

Para obtener estos contenidos teóricos, dada la solubilidad limitada de la sal precursora, se realizaron impregnaciones sucesivas. Por ejemplo, para obtener 10 g de un catalizador con un contenido teórico de 1.4% de vanadio (2.49% de V₂O₅), son necesarios 0.32 g de NH₄VO₃, según la reacción:



La solubilidad de este compuesto es 4.8x10⁻³ g/mL (20°C), siendo necesarios 67 mL de H₂O para la disolución. De acuerdo con el volumen de impregnación en el punto de humedad incipiente determinado para el soporte, la impregnación se realiza en 8 etapas.

A fin de lograr un contacto efectivo y homogéneo entre el soporte y la solución precursora, la impregnación se realiza utilizando un evaporador rotatorio que trabaja en vacío (1,2).

El catalizador obtenido se seca a 120°C y se calcina a 500°C, de acuerdo con el procedimiento descrito en el inciso anterior.

Los catalizadores preparados por esta técnica se denominan V1.4/Al₂O₃, V2.7/Al₂O₃, V4.3/Al₂O₃ y V5.1/Al₂O₃.

Catalizadores V/SiO₂

Método Sol-Gel

Se utilizan como precursores tetraetoxisilano, TEOS, (Si(OC₂H₅)₄) y acetil acetato de vanadio, VAA, ((CH₃COCH=COCH₃)₃V) para preparar geles conteniendo 5% de vanadio, para los que puede esperarse una relación V/Si similar a la relación superficial determinada para un catalizador preparado por impregnación con un contenido de vanadio de 1.4% en peso.

La preparación del catalizador está basada en un procedimiento en dos etapas. En la primera etapa 10 g de VAA se disuelven en 225 mL de metanol (p.a), dando una solución de color verde intensa. Se agregan 100 mL de TEOS (98%, δ = 0.934g/mL) manteniendo la mezcla en agitación a temperatura ambiente. En la segunda etapa, esta mezcla se lleva

a reflujo por dos horas. Luego, la hidrólisis y la condensación se completan para formar el gel mediante la adición de 10 mL de agua y 10 mL de hidróxido de amonio (25% p/v). El gel es posteriormente lavado con agua y secado a 60°C para obtener un polvo fino amarillo claro.

El gel seco se calcina en aire con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se mantiene a una temperatura final de 500, 600 o 700°C durante 16 h. Las muestras preparadas de esta manera son denominadas SiVA-x°C, donde x°C es la temperatura de calcinación.

El gel es sometido a otro tratamiento térmico, que consiste en un choque térmico o un calentamiento súbito a 700°C durante cuatro minutos y luego es calcinado a 500°C durante 16 h. El catalizador obtenido se denomina SiVA-CT (CT = choque térmico).

Método de Impregnación

Un catalizador con un contenido de 1.4% de vanadio es preparado por impregnación de sílice (Aldrich, 216 m²g⁻¹) con una solución acuosa de metavanadato de amonio. Este contenido fue elegido para la presente preparación, ya que corresponde al catalizador soportado sobre γ -Al₂O₃ con mejor comportamiento catalítico en la ODH de n-butano. El sólido denominado V1.4/SiO₂ se seca a 60°C y se calcina durante 16h a 500 °C.

Caracterización de Catalizadores

Para poder correlacionar la actividad catalítica de los catalizadores con su estructura y propiedades físico-químicas, los sólidos fueron caracterizados utilizando las siguientes técnicas:

- a) Superficie Específica (Sg)
- b) Análisis Químico
- c) Difracción de Rayos X (DRX)
- d) Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR). Estudios de Adsorción de Piridina por Espectroscopía de IR.
- e) Espectroscopía de Reflectancia Difusa
- f) Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)
- g) Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial

Ensayos Catalíticos

Las mediciones de actividad catalítica se realizan en un equipo que permite emplear alternativamente un microreactor a lecho fijo con capacidad de hasta 3 cm³ de catalizador o un reactor a escala banco, con capacidad de hasta 50 cm³ de catalizador. El análisis de sustancias livianas y pesadas presentes en reactivos y productos de reacción se realiza en forma separada, utilizando dos cromatógrafos. El análisis de livianos se realiza en un cromatógrafo Shimadzu GC-3BT y el análisis de sustancias pesadas en un Varian Modelo 3700.

Las dimensiones del lecho catalítico se fijan en 2 cm de altura (1.2 cm³ de volumen) y se utiliza cuarzo malla 25/30 (0.5 cm de altura) como contralechos superior e inferior. Las muestras de catalizador se cargan al reactor diluidas también en cuarzo, malla 60-80. La masa de catalizador utilizada en las mediciones depende del tipo de corrida experimental realizada.

Las condiciones operativas de velocidad espacial y la composición molar de alimentación hidrocarburo/oxígeno/nitrógeno, se fijan de manera de permanecer fuera del rango de explosividad de la mezcla y en función de los caudales máximos y mínimos medibles para cada gas. La composición molar de la alimentación mayoritariamente usada en este

trabajo es $C_n/O_2/N_2$: 20/15/65. En mediciones realizadas para el catalizador V1.4/ Al_2O_3 se utilizó además una relación $C_n/O_2/N_2$: 20/30/50.

Las variables a determinar en las pruebas catalíticas son la conversión del hidrocarburo, el rendimiento y la selectividad a un dado producto.

Las medidas experimentales para la determinación de estas variables, se realizan variando la temperatura de reacción, la masa de catalizador, o el caudal total de alimentación.

Resultados y Discusión

Catalizadores V/ Al_2O_3

Catalizadores soportados por el método de impregnación en lecho fluidizado

El contenido de vanadio determinado es de 8.1 y 4.3% para los catalizadores preparados a pH = 2.5 y 4.5, respectivamente.

La naturaleza de las especies de vanadio presentes en los catalizadores calcinados puede ser determinada a partir de los espectros de DRS UV-Vis. En trabajos informados en la literatura (3, 4, 5, 6) se ha establecido que la banda de absorción para el ión V^{5+} en coordinación octaédrica es observada en la región de 500-400 nm, mientras que los iones V^{5+} en coordinación tetraédrica se caracterizan por bandas que aparecen en la zona de 340-270 nm. Los iones V^{4+} en coordinación tetraédrica presentan bandas de transferencia de carga entre 280-240 nm.

Los espectros DRS UV-Vis para los catalizadores preparados por el método de impregnación en lecho fluidizado a pH= 2.5 y 4.5, muestran bandas anchas con máximos a 266 y 269 nm, respectivamente, asignados a especies V^{5+} en coordinación tetraédrica, como se observa en la Figura 1. Sin embargo, para ambos catalizadores el ancho de las bandas (200-550 nm) indica la presencia de distintas especies contribuyendo a esta absorción. A partir de la forma de la banda de absorción correspondiente al catalizador LF (pH= 2.5), podría inferirse una mayor proporción de especies V^{5+} en coordinación octaédrica con respecto al LF (pH= 4.5). Los espectros para este último catalizador y el correspondiente al V4.3/ Al_2O_3 , son muy similares.

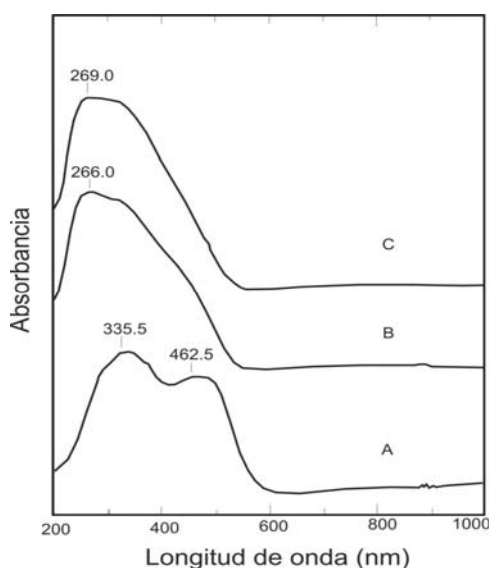


Figura 1: Espectros DR UV-Vis de A) V_2O_5 , B) LF (pH= 2.5) y C) LF (pH= 4.5)

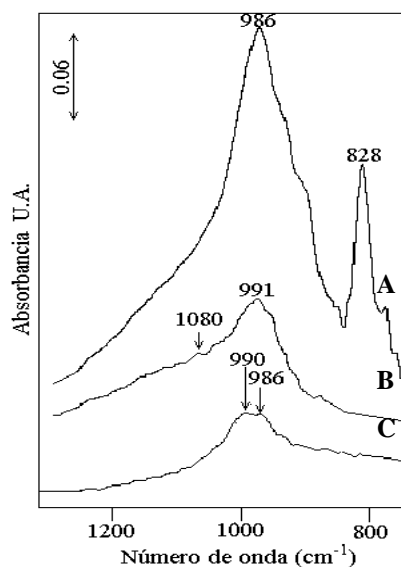


Figura 2: Espectros de Infrarrojo de: A) LF (pH= 2.5), B) LF (pH= 4.5) y C) $V_{4.3}/Al_2O_3$

En la Figura 2 se presentan los espectros IR para los sólidos preparados por impregnación en lecho fluidizado. El máximo de absorción a 991 cm^{-1} en el espectro IR observado para el catalizador LF (pH= 4.5) ha sido asignado a una fase bidimensional amorfa de óxido de vanadio (7,8). A menor pH de impregnación la cantidad de vanadio depositada aumenta, observándose un desplazamiento de la banda a 986 cm^{-1} y la aparición de una segunda banda a 828 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional V-O-V (7, 8, 9, 10, 11), indicando la presencia de cadenas poliméricas. Debido a la semejanza observada con el espectro correspondiente al V_2O_5 que presenta dos bandas, una a 1022 cm^{-1} , que ha sido asignada al estiramiento del doble enlace $(\text{V}=\text{O})^{3+}$ y otra a 831 cm^{-1} , podría inferirse la presencia de microcristalitos del mismo, no detectables por DRX. Con respecto al catalizador $\text{V4.3}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa la presencia de una banda, con dos máximos a 990 y 986 cm^{-1} .

Los rendimientos a ODH en función de la temperatura para los tres sólidos estudiados se presentan en la Figura 3, donde se observa que los mejores valores son alcanzados con el catalizador preparado por impregnación convencional.

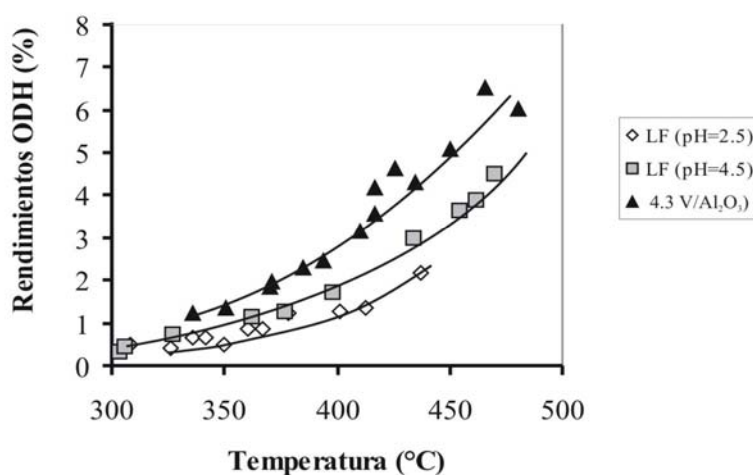


Figura 3: Rendimientos a ODH (%) vs Temperatura de reacción (°C)
($\text{C}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$:20/15/65; $Q_T = 150\text{ ml/min}$; $W/F = 6.26\text{ gcat h/molC}_4$)

La diferencia de comportamiento catalítico para los catalizadores preparados por impregnación en lecho fluidizado está asociada a la estructura de la fase vanadato obtenida. A pH= 2.5 se obtienen polivanadatos altamente condensados e inclusive la presencia de microcristales de V_2O_5 , lo que conduce a una disminución en la actividad catalítica como también en la selectividad a ODH. A pH= 4.5 se observa una banda relacionada a una fase amorfa bidimensional de óxido de vanadio, que muestra un mejor ordenamiento que para el catalizador preparado por impregnación convencional, como se evidencia por la presencia de un único máximo mejor definido. El ancho de la banda de absorción detectada en IR para $\text{V4.3}/\text{Al}_2\text{O}_3$ puede asociarse con una disminución del grado de cristalinidad de la fase soportada en este catalizador (7, 8). De este modo, este catalizador es más activo y selectivo que el preparado por lecho fluidizado.

Catalizadores soportados por el método de impregnación a humedad incipiente

Resultados de la caracterización

En la Tabla 1 se presentan la superficie específica, los cubrimientos teóricos y las energías de enlace del $\text{V}2p_{3/2}$ medidas mediante espectrometría XPS.

Tabla 1: Superficie específica, cubrimientos teóricos y energías de enlace de catalizadores preparados por el método de impregnación a humedad incipiente.

Muestra	V (%) teórico	Cubrimiento teórico de la monocapa	Sg (m ² /g)	V2p _{3/2} BE (eV)
Al ₂ O ₃	-	-	132	-
V1.4/Al ₂ O ₃	1.4	0.13	133	515.7
V2.7/Al ₂ O ₃	2.7	0.25	131	516.0
V4.3/Al ₂ O ₃	4.3	0.40	103	516.2
V5.1/Al ₂ O ₃	5.1	0.48	125	516.6
V ₂ O ₅	-	-	-	516.9

Los catalizadores con bajo contenido de vanadio presentan energías de enlace del V2p_{3/2} que sugieren la presencia de especies superficiales de vanadio con un estado de oxidación 4+, lo que indica una fuerte interacción con el soporte (10). Para los sólidos de alto contenido de vanadio, los valores de BE indican que, predominantemente se encuentran sobre la superficie especies V⁵⁺.

Los espectros FTIR de los catalizadores Vx/Al₂O₃ junto con el correspondiente al V₂O₅ se presentan en la Figura 4. El V₂O₅ presenta dos bandas, una a 1022 cm⁻¹ y otra a 831 cm⁻¹. Para V1.4/Al₂O₃ la presencia de la banda ancha de absorción a 984 cm⁻¹, que es asignada tanto a una fase bidimensional amorfa de óxido de vanadio (7, 8) como también a la vibración de enlaces V=O aislados del tipo VO²⁺ (6), confirma la existencia de especies aisladas del tipo VO_x, en concordancia con los estudios de DRS, donde el vanadio está en fuerte interacción con la superficie del soporte y existen muy pocas posibilidades de interacciones laterales que podrían favorecer la formación de polivanadatos o V₂O₅. La formación de este último tipo de especies está favorecida cuando el contenido de vanadio aumenta. Los espectros de IR para los sólidos estudiados muestran claramente esta evolución. Los máximos observados a 1022 y 827 cm⁻¹ para el sólido de mayor contenido de vanadio, muestran la formación de especies de V⁵⁺ en una fase V₂O₅ amorfa.

Los espectros DRS de los catalizadores estudiados se presentan en la Figura 5. Puede observarse que la posición del máximo cambia desde 242 a 269 nm con el aumento del contenido de vanadio. Para el catalizador 5.1 (curva E) se evidencia una segunda banda a 441 nm. Los resultados de DRS indican que la presencia de V⁴⁺ y V⁵⁺ en entorno tetraédrico son las predominantes a bajas cargas de vanadio. Cuando el contenido de vanadio aumenta las bandas se ensanchan, indicando una progresiva condensación de especies monoméricas para formar cadenas poliméricas. El corrimiento de la posición del máximo de 242 a 269 nm, puede ser indicativo de la presencia de especies parcialmente reducidas cuya proporción aumenta cuando el contenido de vanadio disminuye. Para altos cubrimientos, se detecta, además, una segunda banda indicativa de V⁵⁺ en entorno octaédrico.

Los resultados IR de piridina adsorbida indican que sólo sitios ácidos de Lewis están presentes en catalizadores de bajo contenido de vanadio, los cuales están relacionados con la γ -Al₂O₃. Para los sólidos de altos contenidos de vanadio, se observa la presencia de sitios Lewis y también sitios Brønsted. La existencia de sitios ácidos de Brønsted está relacionada con la incorporación de especies V⁵⁺ en coordinación octaédrica sobre el soporte para contenidos de vanadio superiores al 4% en peso.

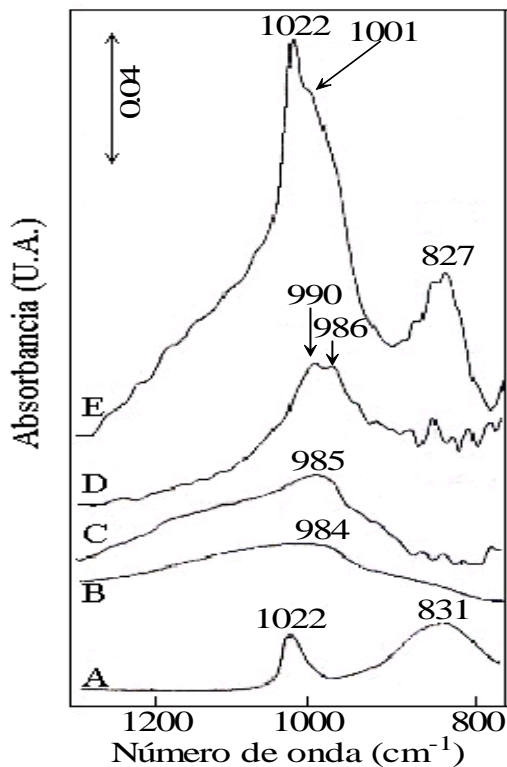


Figura 4: Espectros FTIR de: A) V_2O_5 (1% en KBr), B) $V_{1.4}/Al_2O_3$, C) $V_{2.7}/Al_2O_3$, D) $V_{4.3}/Al_2O_3$ y E) $V_{5.1}/Al_2O_3$

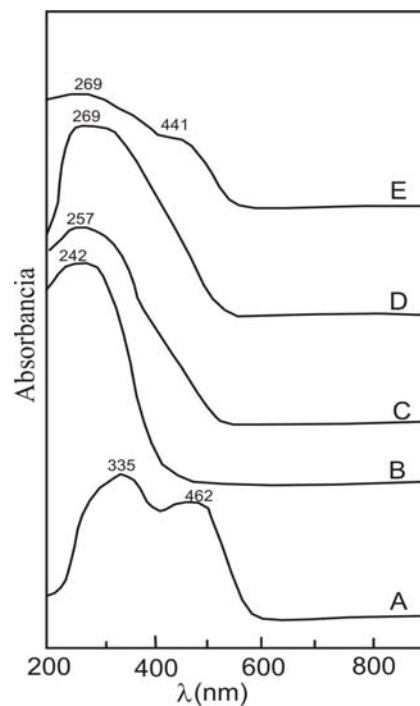


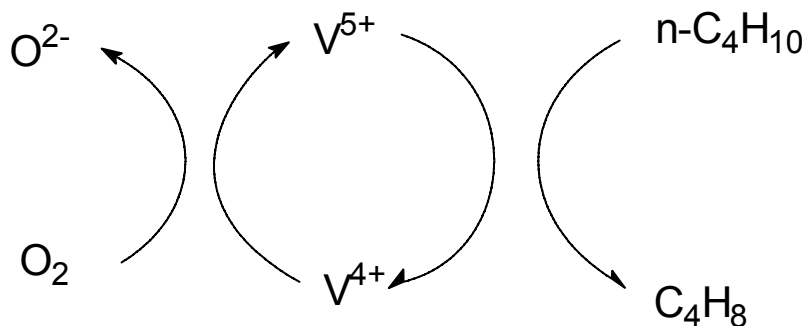
Figura 5: Espectros DRS-UV-Vis de: A) V_2O_5 , B) $V_{1.4}/Al_2O_3$, C) $V_{2.7}/Al_2O_3$, D) $V_{4.3}/Al_2O_3$ y E) $V_{5.1}/Al_2O_3$

Comportamiento Catalítico

A) Deshidrogenación oxidativa de n-butano

Las reacciones de deshidrogenación oxidativa proceden mediante un mecanismo de óxido-reducción, el cual es ampliamente aceptado en la literatura.

Este mecanismo involucra la cupla V^{5+}/V^{4+} . En este tipo de reacciones, cuando el O_2 gaseoso se adsorbe sobre un óxido metálico de transición, existe un intercambio de electrones con el ión metálico superficial. Este proceso conduce a la formación de O^{2-} que constituye la fuente necesaria de oxígeno para la reacción; mientras que, la función del O_2 gaseoso es mantener la concentración de O^{2-} . Efectivamente, se ha comprobado experimentalmente que no hay reacción en ausencia de oxígeno en la alimentación.



La presencia de especies parcialmente reducidas V^{4+} , proveen los sitios para la adsorción del oxígeno, ya que son centros electrón donantes. Así, la reoxidación del catalizador, esto es, la formación de iones O^{2-} llenando vacancias aniónicas, tiene lugar. En estas

condiciones, la reacción procedería con la participación de iones V^{5+} como agente oxidante y la red de oxígeno como centro nucleofílico. Los resultados obtenidos indican que, a muy bajas temperaturas, la velocidad de reacción R_v aumenta con el contenido de vanadio, Figura 6.

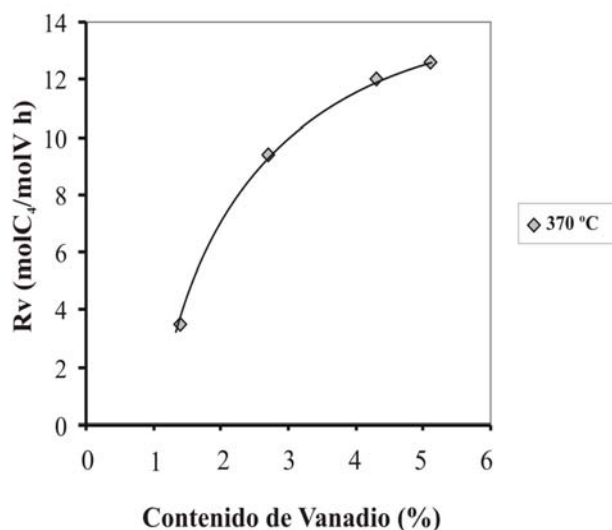


Figura 6: R_v (moles C_4 /molV h) vs Contenido de vanadio

Los resultados catalíticos muestran con claridad la presencia de dos reacciones en paralelo. La primera es la que conduce a la formación de olefinas y la segunda a productos de combustión (CO y CO_2) a partir del alcano. En efecto, aún a bajas conversiones la selectividad a productos ODH no tiende al 100%, como debe suceder en un sistema de reacciones consecutivas.

Por consiguiente, la molécula de alcano se activa sobre la superficie del catalizador y reacciona con el oxígeno de dos maneras completamente distintas. Si el catalizador tuviese un único tipo de centro activo, no podría explicarse que la actividad catalítica, medida por unidad de átomo de vanadio, incremente con el contenido de vanadio. En cambio, si como demuestran los estudios de caracterización de los catalizadores, existen al menos dos tipos de especies de vanadio (fundamentalmente V^{4+} y V^{5+}) que conforman distintos tipos de centros activos, al aumentar la concentración de vanadio, se varía la proporción de estas especies a favor de estructuras más propensas a catalizar las reacciones de combustión. De esta manera, aumenta la actividad catalítica (medida por unidad de átomo de vanadio) pero disminuye la selectividad a productos de deshidrogenación.

En los sólidos con mayor grado de cubrimiento, predominan las especies de V^{5+} , en coordinación octaédrica, presentes como cadenas poliméricas VO_x . Puede suponerse que cuando éstas predominan, las especies de oxígeno se adsorben como especies radicalarias, consideradas como agentes oxidantes fuertes y activas para la degradación total. Por el contrario, si en la superficie predominan especies de V^{4+} , el O_2 gaseoso es incorporado como O^{2-} de red; conduciendo a una oxidación selectiva mediante el ciclo rédox.

La comprobación de la alta actividad de los sólidos de alto contenido de vanadio, es proporcionada por los datos obtenidos en el rango de temperaturas intermedias, Tabla 2, donde se observa que el oxígeno se consume completamente y la reacción queda detenida por el agotamiento de este reactivo.

Tabla 2: Deshidrogenación Oxidativa de n-butano.W/F= 6.26 g cat h/mol C₄, Q_T= 150 ml/min

T(°C)	Catalizador	XC ₄	XO ₂	S ODH	S COMB	S CRAQ	R ODH
434	V1.4/Al ₂ O ₃	5.30	23.64	68.51	34.48	-	3.63
	V2.7/Al ₂ O ₃	12.22	53.80	47.59	52.41	-	5.82
	V4.3/Al ₂ O ₃	17.80	99.46	24.03	75.97	-	4.28
	V5.1/Al ₂ O ₃	18.48	99.46	19.97	80.03	-	3.69
464	V1.4/Al ₂ O ₃	7.12	26.43	59.28	40.07	0.66	4.22
	V2.7/Al ₂ O ₃	15.24	68.86	45.72	54.29	-	6.97
	V4.3/Al ₂ O ₃	19.94	99.38	32.71	67.29	-	6.52
	V5.1/Al ₂ O ₃	17.82	99.18	24.04	75.95	-	4.28
484	V1.4/Al ₂ O ₃	11.81	45.59	53.67	45.32	1.02	6.34
	V2.7/Al ₂ O ₃	19.07	87.25	44.12	55.87	-	8.41
	V4.3/Al ₂ O ₃	19.83	99.37	30.29	69.10	0.60	6.01
	V5.1/Al ₂ O ₃	18.43	99.12	26.80	72.93	0.26	4.94

Analizando los resultados catalíticos para niveles de conversión comparables, donde los fenómenos difusivos no influyen el proceso global, las diferencias en la selectividad a deshidrogenación se correlacionan con las diferentes estructuras de los catalizadores, observándose claramente que los sólidos de menor contenido de vanadio son mucho más selectivos (Figura7).

El aumento de temperatura mejora la selectividad a olefinas, como puede observarse en la Figura 8. Este resultado para la ODH de n-butano, está de acuerdo con la bibliografía (12, 13, 14). Este efecto puede deberse a que la energía de activación de la reacción de oxideshidrogenación es mayor que la correspondiente a las reacciones de combustión, por lo cual, la variación de la velocidad de reacción con un aumento de la temperatura será más elevada para la reacción deseable, observándose una mejora en la selectividad a olefinas, tal como ya fuera puntualizado.

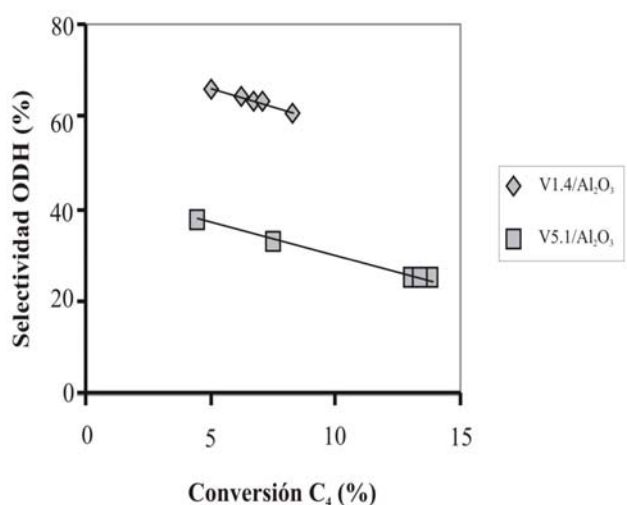


Figura 7: Selectividad a ODH (%) vs Conversión C₄ (%).
T= 430°C(Q_T= 150 ml/min; W/F variable)

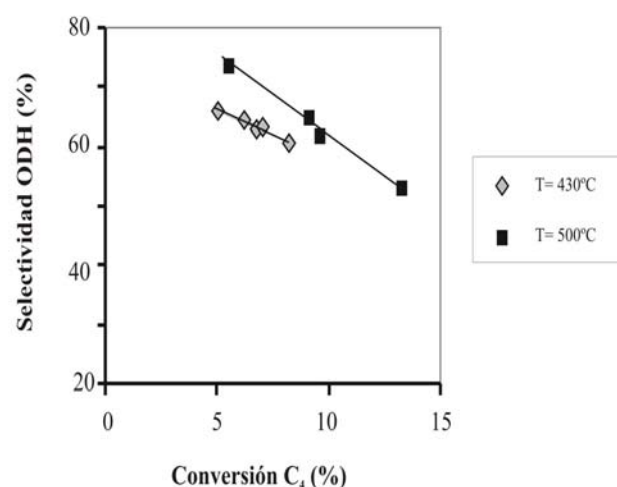


Figura 8: Selectividad (%) vs. Conversión (%) V1.4/Al₂O₃
(Q_T= 150 ml/min; W/F variable)

La influencia del tiempo de contacto sobre la conversión y la selectividad (Figuras 9 y 10), muestra que, cuando esta variable se incrementa, la conversión de n-butano aumenta y la selectividad a productos de deshidrogenación disminuye, implicando la existencia de reacciones consecutivas de estos productos a altos tiempos de residencia. La razón fundamental que puede contribuir a la disminución de selectividad a productos ODH a altos valores de tiempo de contacto es que las olefinas son más fácilmente oxidables que el n-butano. Por el contrario, los productos de ODH se desorben fácilmente desde la superficie a bajos tiempos de contacto, obteniéndose altas selectividades a productos de deshidrogenación (15).

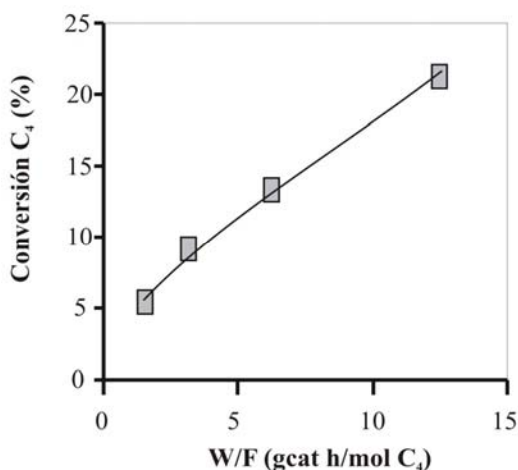


Figura 9: Conversión (%) vs W/F (gcat h/mol) . V1.4/Al₂O₃(C₄/O₂/N₂:20/15/65; Q_T= 150 ml/min; T= 500°C)

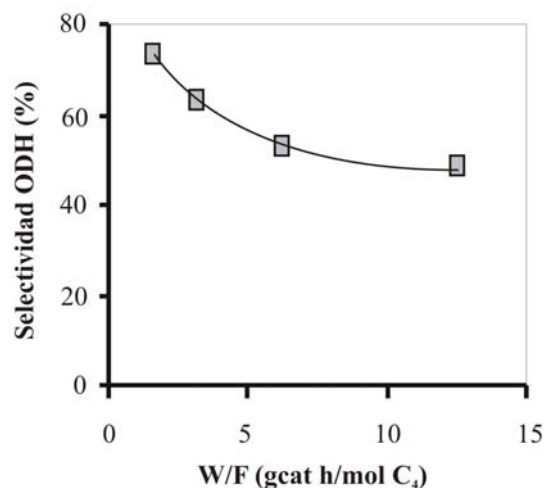


Figura 10: Selectividad (%) vs W/F (gcat h/mol) . V1.4/Al₂O₃(C₄/O₂/N₂:20/15/65; Q_T= 150 ml/min; T= 500°C)

Con respecto a la influencia de la relación O₂/C₄, los resultados muestran que la disminución de la misma favorece la formación de olefinas (Tabla 3). El efecto de la relación O₂/C₄ sobre la selectividad, puede atribuirse, por una parte, a que las reacciones indeseables de combustión pueden controlarse limitando la alimentación de oxígeno al reactor. Por otra parte, en la literatura se ha postulado que una cierta extensión de especies de vanadio reducidas son necesarias para alcanzar buenas actividades y selectividades a olefinas (16, 17, 18). Si bien se observa una mejora en la selectividad con la disminución de la presión parcial de oxígeno, existe simultáneamente una disminución de la conversión; resultando en un rendimiento equivalente para las dos composiciones analizadas.

Tabla 3: Efecto de la relación O₂/C₄. V1.4/Al₂O₃ (C₄/O₂/N₂:20/15/65y C₄/O₂/N₂:20/30/50 ; Q_T= 150 ml/min; W/F = 6.26 gcat h/ molC₄)

T (°C)	C ₄ /O ₂ /N ₂ :20/15/65			C ₄ /O ₂ /N ₂ :20/30/50		
	XC ₄ (%)	S ODH (%)	R ODH (%)	XC ₄ (%)	S ODH (%)	R ODH (%)
440	4.9	66.1	3.3	5.0	55.4	2.8
485	11.7	54.5	6.4	12.5	51.0	6.4
500	13.3	52.9	7.0	16.0	49.3	7.9
566	28.1	51.5	14.5	36.1	41.3	14.9

B) Deshidrogenación oxidativa de propano

A partir de los resultados obtenidos, se observa que la selectividad a propileno disminuye cuando la conversión incrementa (Figura 11).

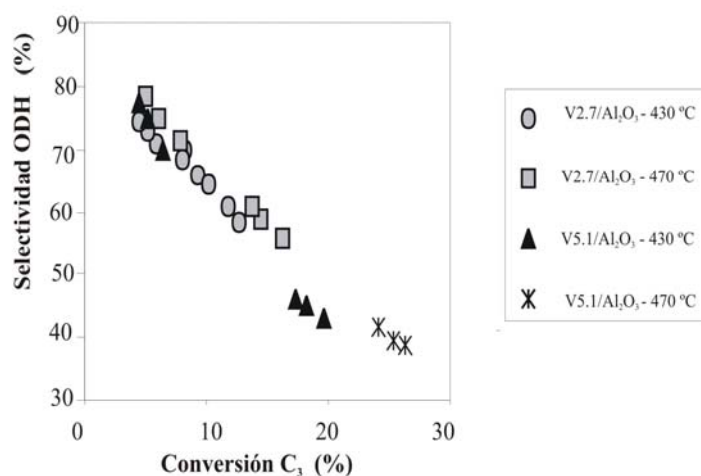


Figura 11: Selectividad (%) vs. Conversión (%). O₂/C₃/N₂: 20/15/65. W/F variable

Este comportamiento, muestra que, efectivamente, el propileno intermediario es degradado más rápidamente a productos de combustión que el propano.

Los resultados obtenidos a 430 y 470°C indican que la selectividad no muestra mayor influencia con el contenido de vanadio y presenta una leve mejora con la temperatura. Estos resultados están en acuerdo con trabajos reportados en la literatura (5, 19, 20) donde se ha observado que la selectividad a propileno es independiente del contenido de vanadio, en un rango de cubrimiento de la monocapa entre 0.28 a 0.65. De esta manera, la variable que afecta fundamentalmente la selectividad es la conversión de propano.

El rendimiento aumenta con el contenido de vanadio a bajas temperaturas (430 y 470°C), como se observa en la Figura 12. Sin embargo, en condiciones de consumo total de oxígeno y altas temperaturas, el rendimiento presenta un máximo para V2.7/Al₂O₃, lo que indica que; bajo estas condiciones extremas, la selectividad muestra estar levemente afectada por la estructura del sólido.

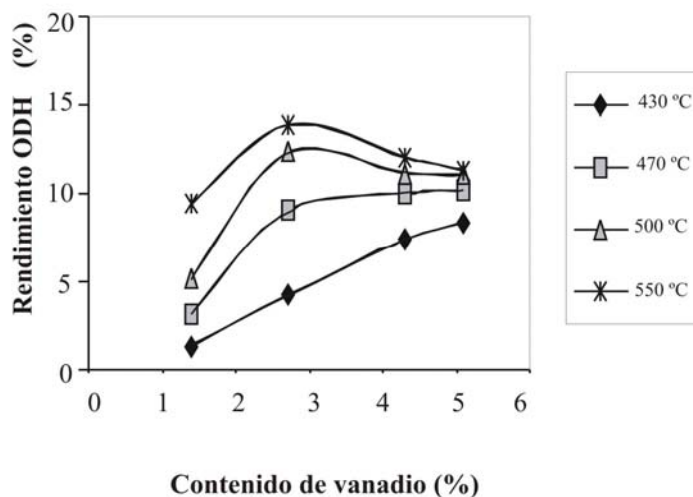


Figura 12: Rendimiento ODH (%) vs. Contenido de V (%)
W/F= 6.26 gcat h/molC₃. Q_T= 150 ml/min, C₃/O₂/N₂: 20/15/65

Comparación propano vs n-butano

Los rendimientos máximos a olefinas son similares para los dos alcanos, lográndose un valor cercano al 15% a olefinas de C₄ con V1.4/Al₂O₃ a 567°C; mientras que, para propano se alcanza un rendimiento del 14% a 550°C con V2.7/Al₂O₃. Estos valores son del mismo orden que los obtenidos con el sistema V-Mg-O (reportados como los más activos y selectivos para la ODH de alcanos de cadena corta) y también para otros sistemas de óxidos mixtos (21).

Sin embargo, el comportamiento de los dos alcanos es diferente. Se ha observado que la reacción de n-butano es muy sensible a la estructura, siendo, los catalizadores de menores contenidos los más selectivos para esta reacción. Para propano, en cambio, la selectividad muestra poca sensibilidad con la estructura de los sólidos.

A niveles comparables de conversión, se observa que la selectividad a propileno es superior a la obtenida para olefinas de C₄, como se muestra en la Figura 13. Esta mayor selectividad a propileno podría explicarse, por una parte, debido a su mayor carácter ácido con respecto a las olefinas de C₄.

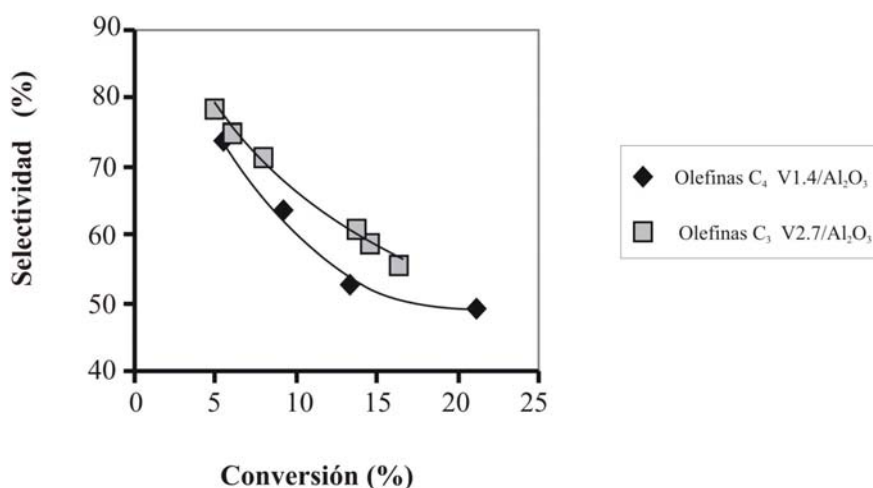


Figura 13 : Selectividad a olefinas (%) vs Conversión (%).
S Propileno (T= 470°C). S Olefinas C₄ (T=500°C)

El otro factor que puede influir sobre la mayor selectividad a olefinas, es la cantidad de intermediarios diferentes que pueden formarse a partir de ambos alcanos, ya que la molécula de propano tiene menos posibilidades de formar intermediarios sujetos a transformaciones posteriores.

Catalizadores V/SiO₂

Estudios de caracterización

A partir de los resultados de análisis químicos, DRX, ATD-TG, FTIR y XPS se puede concluir que durante el proceso de síntesis el acetil acetato de vanadio (III) se adsorbe en la superficie externa de las partículas de sílice formadas por la hidrólisis del TEOS. Al hacerlo pierde un grupo acetil acetato de su esfera de coordinación, para poder anclarse a un grupo Si-O-H, de acuerdo con el siguiente mecanismo de intercambio:



En los espectros de IR, Figura 14, se observa que la banda de absorción correspondiente a ν -Si-O-H, que tiene una banda de absorción a 975 cm^{-1} (para sílice deshidratada altamente ordenada), presenta un fuerte corrimiento a 958 cm^{-1} para SiVA-60°C. Este corrimiento puede estar relacionado con la sustitución de un hidrógeno por vanadio en los grupos silanoles. Esto confirmaría el mecanismo de adsorción propuesto.

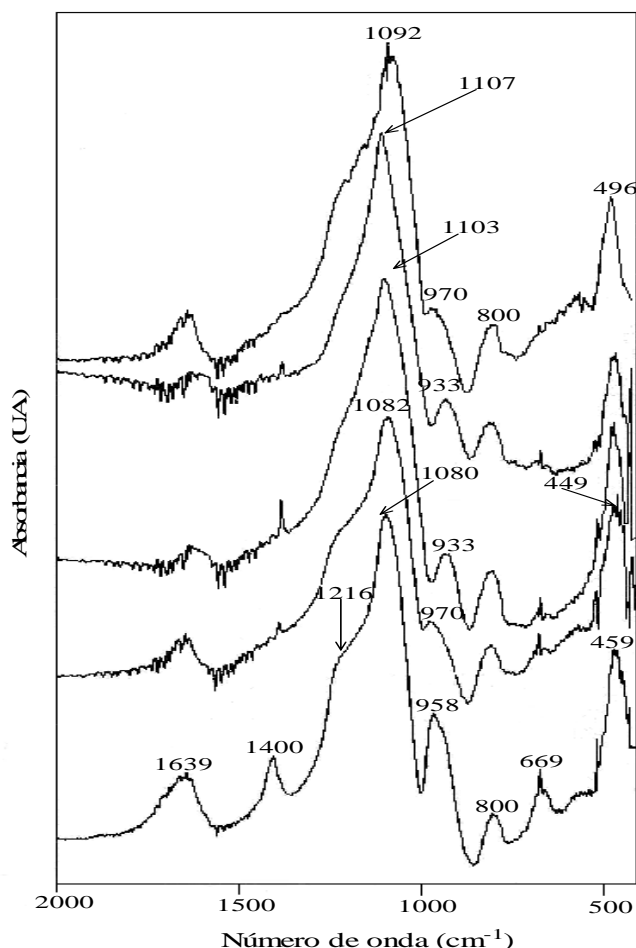


Figura 14: Espectros IR : A) SiVA-60°C; B) SiVA-500°C; C) SiVA-600°C; D) SiVA-700°C y E) SiVA-CT

En la Tabla 4 se muestran los resultados de XPS, los cuales también confirman el mecanismo propuesto, ya que la BE del $V2p_{3/2}$ en el sólido SiVA-60°C corresponde a la presencia de especies VO^+ , es decir, que el vanadio no cambia de estado de oxidación durante la adsorción. De este modo, se puede decir que el catalizador SiVA-60°C está esencialmente formado por partículas de sílice altamente hidratada, en cuya superficie externa se deposita el acetil acetato de vanadio (III) como se denota por la alta relación atómica superficial V/Si determinada por estudios XPS.

Los espectros IR para SiVA-500°C, SiVA-600°C y SiVA-700°C muestran un corrimiento en la banda a 1080 cm^{-1} . Este corrimiento a mayores frecuencias ha sido observado por otros autores como un resultado del incremento de la temperatura de tratamiento (22). Se ha propuesto que este corrimiento refleja un incremento en la rigidez de la red Si-O-Si cuando ocurre la condensación.

A partir de estudios de XPS e IR se puede deducir que el catalizador obtenido por calcinación del gel SiVA a 500°C presenta la misma dispersión superficial del vanadio y es

estructuralmente similar al catalizador V1.4/SiO₂. Estos sólidos presentan una importante diferencia en la superficie específica, lo que está de acuerdo con los distintos métodos de preparación empleados. El alta área superficial desarrollada por la técnica sol-gel permite obtener igual dispersión para un mayor contenido de vanadio.

Tabla 4: Energías de enlace y relación atómica V/Si para SiVA y V1.4/SiO₂

Catalizador	BE (eV)		Relación atómica superficial
	V2p _{3/2}	Si2p	V/Si
SiVA-60°C	515.50	102.60	0.38
SiVA-500°C	516.30	103.12	0.048
SiVA-600°C	516.20	103.10	0.054
SiVA-700°C	516.70	103.00	0.066
SiVA-CT	516.40	103.25	0.050
V1.4SiO ₂ /60°C	516.40	102.50	0.057
V1.4SiO ₂ /500°C	516.20	102.80	0.050

Los estudios de quimisorción de Py indican una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted en SiVA-500°C, como se muestra en la Figura 15. La presencia de este tipo de sitios se podría relacionar por una parte a especies altamente electronegativas y por otro, con la densidad de grupos Si-OH vecinales.

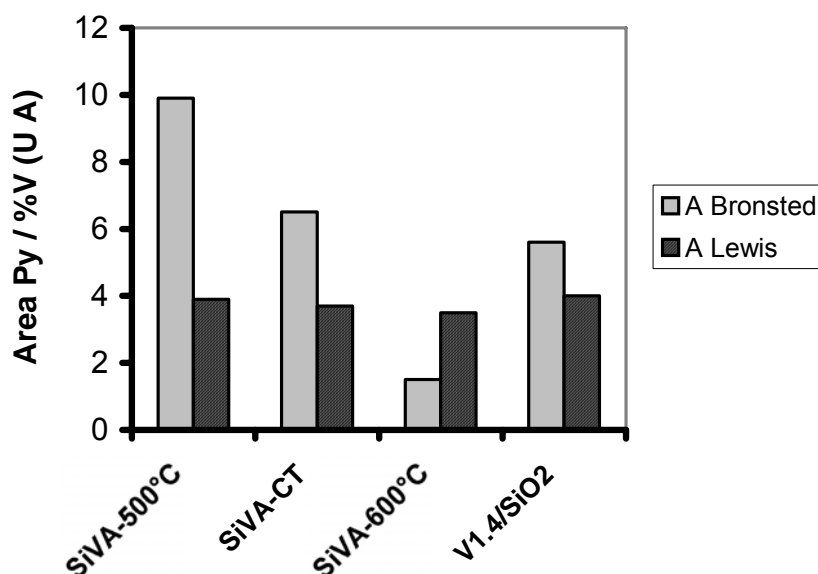


Figura 15: Adsorción de Py para SiVA y V1.4/ SiO₂
Pretratamiento: 1h 250°C

Esta diferente capacidad para la generación de sitios ácidos constituye la principal diferencia entre ambos catalizadores. Estos resultados son confirmados por los resultados de IR, de acuerdo con el corrimiento observado en la frecuencia del enlace ν-Si-O-Si de 1082 a 1103 cm⁻¹ que puede ser indicativo del diferente grado de hidratación entre la red de SiO₂ obtenida por la síntesis sol-gel y la sílice comercial.

Comportamiento Catalítico

La Figura 16 muestra la dependencia de la conversión con la temperatura de reacción. Sobre el rango de temperaturas estudiado, la conversión es mayor para los catalizadores SiVA-500°C y SiVA-CT que para SiVA-600°C, SiVA700°C y V1.4/SiO₂.

A niveles de conversión comparables, el catalizador V1.4/SiO₂ fue el más selectivo, seguido por el catalizador SiVA-500°C. Sin embargo, la conversión alcanzada a una determinada temperatura es menor para el catalizador impregnado que la observada para SiVA-500°C. Los mayores rendimientos se logran con este último sólido.

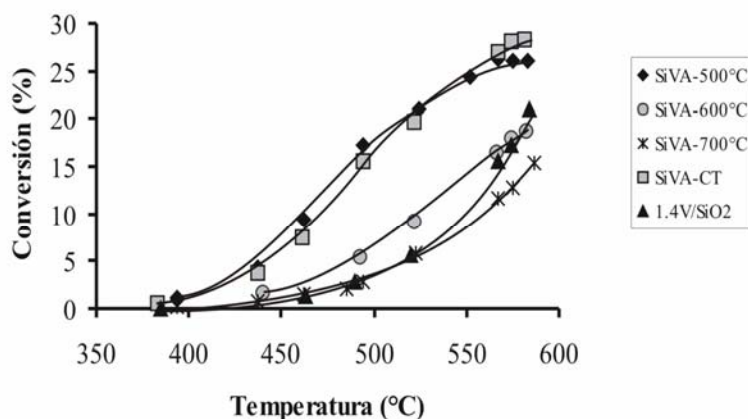


Figura 16: Conversión n-butano (%) vs Temperatura (°C). C₄/O₂/N₂:20/15/65; Q_T= 150 ml/min; W/F = 6.26 gcat/h molC₄)

En todos los casos el producto predominante de la reacción de ODH es el 1-buteno. También se observa que la selectividad a butadieno aumenta en todos los casos con la temperatura de reacción. En mediciones realizadas a las menores temperaturas, se observa como único producto de la reacción el CO₂, lo que indica la existencia de un mecanismo de reacciones paralelas.

En la Tabla 5, se presentan los valores de la velocidad global de reacción, R_v, obtenidos a niveles de conversión inferiores al 10%.

Tabla 5: Velocidad de reacción, R_v
(C₄/O₂/N₂:20/15/65; Q_T= 150 ml/min; W/F = 6.26 gcat/h molC₄)

Catalizador	T (°C)	X C ₄ (%)	R _v (mol C ₄ /h molV)	S ODH (%)
SiVA-500°C	462	9.29	16.54	52.28
SiVA-CT	462	7.46	13.28	34.91
SiVA-600°C	462	1.71	2.76	-
	494	5.39	8.70	7.26
	520	9.23	14.90	12.76
SiVA-700°C	462	1.53	2.47	5.09
	494	2.77	4.47	12.25
	520	5.78	9.33	12.17
V1.4/SiO₂	462	1.29	8.75	78.50
	490	2.87	19.46	76.66
	520	5.54	37.57	72.40

Conclusiones

El trabajo desarrollado tuvo como objetivo estudiar la ODH de parafinas livianas, propano y n-butano, a fin de tratar de establecer una correlación entre la naturaleza de los sitios activos del sólido y su comportamiento catalítico.

Por otra parte, se estudió la influencia de las variables de operación que pueden afectar el comportamiento catalítico. Entre las posibles variables involucradas, se estudiaron la temperatura, el tiempo de residencia y la relación O_2 /alcano en la corriente de alimentación.

Los dos tipos de sistemas catalíticos estudiados fueron vanadio dispersado en $\gamma-Al_2O_3$ y vanadio dispersado en SiO_2 .

El óxido de vanadio masivo presenta muy baja actividad catalítica y altas selectividades a productos de combustión. La dispersión del óxido de vanadio sobre un soporte provoca un gran incremento en la selectividad hacia productos de deshidrogenación y un aumento en la actividad catalítica.

En el sistema $V/\gamma-Al_2O_3$ se utilizaron dos métodos de preparación: a) impregnación en lecho fluidizado y b) impregnación por humedad incipiente.

El método de deposición en lecho fluidizado favorece la formación de especies tipo polivanadatos. A pH muy ácido se observa inclusive la formación de microcristalitos de V_2O_5 . Para sólidos con el mismo contenido de vanadio, se comprueba una disminución en el grado de polimerización de las especies depositadas cuando el método de preparación del catalizador es la impregnación convencional.

Las diferencias observadas están relacionadas con el bajo pH y el alto tiempo de contacto utilizado durante el proceso de impregnación en lecho fluidizado, condiciones que favorecen la formación de especies más cristalinas. El aumento de la cristalinidad de la fase depositada, a su vez, conduce a una disminución de la actividad catalítica.

En el caso de los catalizadores preparados por el método de impregnación a humedad incipiente, se varió el grado de cubrimiento y se estudió su correlación con el comportamiento catalítico. Los estudios de caracterización muestran que la relación V^{4+}/V^{5+} depende de la carga de vanadio. Para sólidos de bajo cubrimiento una mayor fracción de especies V^{4+} esta presente sobre la superficie, mientras que para altos cubrimientos se encuentra una mayor proporción de especies V^{5+} .

Este comportamiento está relacionado directamente con la forma de la interacción vanadio-soporte. A bajos contenidos de vanadio, existe una alta interacción $V-\gamma-Al_2O_3$ que estabiliza el estado de oxidación +4. Cuando el grado de cubrimiento aumenta, se favorece la interacción entre cadenas laterales de vanadatos y, consecuentemente, se detecta una mayor fracción de especies V^{5+} .

Los resultados catalíticos en la ODH de n-butano, muestran que los sólidos de alto contenido de vanadio son los que presentan mayores conversiones y los menos selectivos hacia productos de deshidrogenación. La alta selectividad a CO_x se relaciona con la estructura de estos sólidos, que propicia la formación de especies de oxígeno muy reactivas. Por otra parte, estos sólidos presentan acidez de tipo Brønsted, asociada a la incorporación de especies de V^{5+} en coordinación octaédrica sobre la $\gamma-Al_2O_3$. El mayor carácter ácido de la superficie de estos sólidos favorece una mayor interacción entre las olefinas formadas y la superficie, que produce la degradación de las mismas hacia productos de combustión. Los sólidos de bajo contenido de vanadio presentan menores conversiones, pero son mucho más selectivos hacia la formación de olefinas. Esta alta selectividad se correlaciona con especies aisladas en fuerte interacción con el soporte.

La influencia del tiempo de contacto sobre la conversión y la selectividad, tanto para los sólidos de bajo y alto contenido de vanadio, muestra un aumento de la conversión de n-butano con el incremento de esta variable. La selectividad total a olefinas disminuye, implicando la existencia de reacciones consecutivas de las mismas a altos tiempos de

residencia. Este comportamiento confirma que los productos de la oxideshidrogenación son más reactivos hacia la combustión que el propio n-butano.

Los resultados obtenidos en rangos de conversiones comparables, muestran que el aumento de temperatura mejora la selectividad a olefinas. Como consecuencia, se puede deducir que la energía aparente de activación de la reacción de oxideshidrogenación es mayor que la correspondiente a las reacciones de combustión, favoreciéndose a altas temperaturas.

Con respecto a la influencia de la relación O_2/C_4 , los resultados muestran que la disminución de la misma favorece la formación de olefinas. Sin embargo, existe una relación de compromiso entre la conversión y la selectividad, obteniéndose un rendimiento equivalente para las dos composiciones de alimentación empleadas.

Por otra parte, es destacable que la relación de alimentación utilizada en este trabajo permite controlar la selectividad a óxidos de carbono, a través del control ejercido por la deficiencia de oxígeno. De esta manera, se observa que la selectividad a olefinas mejora en condiciones límites, cuando el oxígeno se encuentra agotado.

Los resultados de la ODH de propano indican que la selectividad hacia propileno depende de la conversión alcanzada por los catalizadores, conformando, en la práctica, una única curva de selectividad-conversión para los sólidos con distinto grado de cubrimiento. Así, el producto de la ODH de propano no es sensible a la estructura de los catalizadores estudiados.

Cuando se utiliza un soporte que interacciona muy débilmente con el vanadio, como la SiO_2 , se obtienen catalizadores mucho menos activos, independientemente del método de preparación utilizado.

Los resultados comparativos, presentados en la Tabla 6, indican que el sólido $V1.4/Al_2O_3$ presenta una actividad catalítica ($molC_4/h molV$) muy superior que los catalizadores soportados sobre SiO_2 .

Tabla 6: Velocidad de reacción, R_v . Selectividad ODH
($C_4/O_2/N_2:20/15/65$; $Q_T=150$ ml/min; $W/F=6.26$ gcat/h $molC_4$)

Catalizador	T (°C)	X C_4 (%)	R_v ($mol C_4/h molV$)	S ODH (%)
V1.4/Al_2O_3	434	5.30	30.80	68.51
	464	7.12	41.38	59.28
	484	11.81	68.64	53.67
SiVA-500°C	430	4.32	7.69	63.89
	462	9.29	16.54	52.28
V1.4/SiO_2	462	1.29	8.75	78.50
	490	2.87	19.46	76.66
	520	5.54	37.57	72.40

A su vez, los catalizadores preparados por la técnica sol-gel muestran valores superiores de actividad catalítica que los preparados por impregnación convencional, ya que el uso de esta técnica permite mejorar la interacción vanadio-sílice.

Debido a esta notable influencia del óxido soporte utilizado sobre la velocidad de reacción, se puede pensar en una evidencia indirecta de la gran importancia del rol del enlace V-O-Soporte, indicando que, posiblemente está involucrado en la etapa determinante de la velocidad de reacción.

Las diferencias observadas en la actividad catalítica, pueden ser indicativas de la fortaleza ácida de los catalizadores empleando diferentes soportes, bajo las condiciones de

reacción. Una menor actividad del catalizador puede correlacionarse con una menor fuerza ácida, lo cual podría indicar que la naturaleza de los sitios ácidos en los catalizadores dispersados en sílice son de carácter más débil con respecto a los dispersados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Las mayores selectividades observadas corresponden al catalizador V1.4/SiO₂, pero este comportamiento es debido a las muy bajas conversiones alcanzadas. Para V1.4/Al₂O₃ y SiVA-500°C los niveles de conversión y selectividad alcanzados son similares, obteniéndose valores de rendimientos a ODH muy próximos, como se observa en la Figura 17.

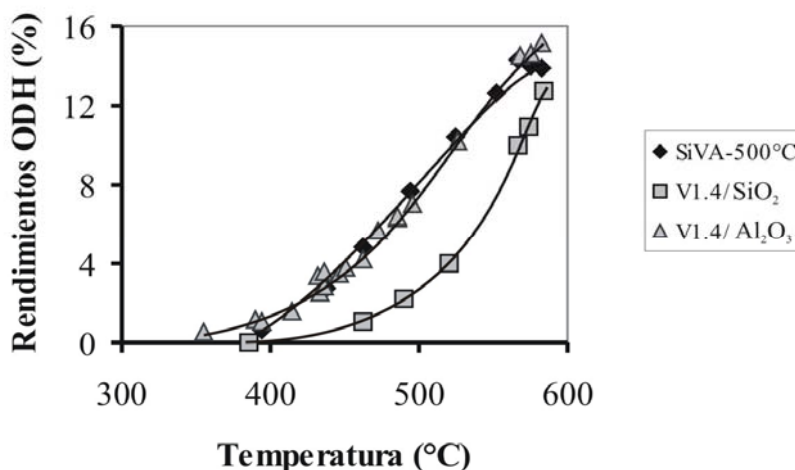


Figura 17: Rendimientos ODH (%) vs Temperatura (°C). (C₄/O₂/N₂:20/15/65; Q_T= 150 ml/min; W/F = 6.26 gcat/h molC₄)

Si bien los resultados indican que se alcanzan los mismos valores de rendimiento a olefinas, los catalizadores de vanadio soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan mayor ventaja operativa debido a que se utiliza un método de preparación sencillo, cantidades muy bajas de especie activa y se alcanza un mejor comportamiento catalítico.

Otra diferencia importante observada para los catalizadores utilizando los dos soportes es la distribución de los butenos isómeros.

En el caso de los catalizadores soportados en alúmina, se observa una relación estadística 1buteno/2-cis-buteno/2-trans-buteno para los sólidos de alto contenido de vanadio y una relación intermedia entre la probabilística y la estadística para los sólidos de bajo contenido. En los sólidos soportados en sílice, se observa una predominancia de 1 buteno.

A menor fuerza ácida, se debe esperar una menor interacción de las olefinas con la superficie del catalizador. A su vez, y de acuerdo a las probabilidades, el isómero que debería formarse preferentemente es el 1 buteno. Esto explicaría la mayor proporción de 1 buteno observada en los catalizadores soportados en sílice.

Esta misma hipótesis puede explicar las distribuciones observadas en el sistema V/Al₂O₃: una proporción mayor de 1 buteno es obtenida cuando los sitios ácidos tienen menor fortaleza, es decir, en los catalizadores de menor contenido de vanadio.

De esta manera, la actividad catalítica y la selectividad hacia los posibles productos de la reacción se ve afectada por la naturaleza y la fortaleza de los sitios ácidos del catalizador.

A partir de los resultados del presente trabajo se puede concluir que los catalizadores más adecuados son el V1.4/Al₂O₃ para la ODH de n-butano y V2.7/Al₂O₃ para la ODH de propano, los cuales pueden lograr altas selectividades a bajas conversiones, o bien, alcanzar altos rendimientos a conversiones elevadas.

De este modo se demuestra que los catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, considerada un soporte poco adecuado para las reacciones de deshidrogenación oxidativa debido a su carácter ácido, pueden alcanzar muy buenos resultados catalíticos controlando tanto la estructura del sólido a través del grado de cubrimiento, como la atmósfera de reacción. Trabajando con bajas relaciones oxígeno/alcano se favorecen las reacciones de oxidación selectiva.

Propuestas

Se puede destacar que para el sistema $\text{Vx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se alcanzan iguales niveles de rendimiento en olefinas que los publicados para este sistema, pero a temperaturas más bajas, principalmente en la ODH de n-butano. A partir del buen comportamiento de los catalizadores, resulta de interés dilucidar los mecanismos de reacción y diseñar reactores a escala planta piloto que operen bajo condiciones que favorezcan altos rendimientos en olefinas.

Bibliografía

- (1) M.Kiyoshi, S. Takawa Su and O. Masahide, *Adv.Catal.*, **20**, 97 (1969).
- (2) L. Fogar, "Dispersed Metal Catalysis", *Catalysis Science and Technology*, Vol.6, Chap.4 (J.R. Anderson and M. Boudart Eds), Springer-Verlag, New York (1984).
- (3) A. Galli, J.M López Nieto, A. Dejoz and M. I. Vazquez, *Catal. Lett.*, **34**, 51 (1995).
- (4) T. Blasco, A. Galli, J.M. López Nieto and F. Trifiró, *J. Catal*, **169**, 203 (1997).
- (5) J. G. Eon, R. Olier and J. C. Volta, *J. Catal*, **145**, 318 (1994).
- (6) A. Corma, J. M. López Nieto and N. Paredes, *Appl. Catal. A: General*, **104**, 161 (1993).
- (7) H. Miyata, K. Fujii, T. Ono, Y. Kubokawa, T. Ohno and F. Hatayama, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **83**, 675 (1987).
- (8) H. K. Matralis, M. Ciardelli, M. Ruwet and P. Grange, *J. Catal.*, **157**, 368 (1995).
- (9) G. Busca, G. Centi, L. Marchetti and F. Trifiro, *Langmuir*, **2**, 568 (1986).
- (10) K. V. R. Chary, G. Kishan, C. Praveen Kumar, G. V. Sagar, *Appl. Catal A: General* **85**, 1 (2003).
- (11) M. M. Khader, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **104**, 87 (1995).
- (12) A. Corma, J. M. López Nieto, N. Paredes, A. Dejoz and I. Vazquez, *II World Congress & IV European Workshop Meeting, "New Developments in Selective Oxidation"*, V. Cortés Corberán and S. Vic Bellón (Eds), B.4-1 (1993).
- (13) F. Melo, J. M. López Nieto, J. L. Vivancos, A. Dejoz y M. I. Vázquez, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 869 (1998).
- (14) A. Dejoz, J. M. López Nieto, F. Márquez and M. I. Vázquez, *Appl. Catal. A: General*, **180**, 83 (1999).
- (15) S. H. Ge, C. H. Liu and L. J. Wang, *Chem. Eng. Journal*, **84**, 497 (2001).
- (16) J. Soler, J. M. López Nieto, J. Herguido, M. Menéndez and J. Santamaría, *Catal. Letters*, **50**, 25, (1998).
- (17) D. B. Dadyburjor, S. S. Jewur and E. Ruckenstein, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19** (2), 293 (1979).
- (18) J. Le Bars, J.C. Vedrine and A. Auroux, *Appl.Catal. A: General*, **88**, 179 (1992).
- (19) J. G. Eon, P. G. Pries de Oliveira, F. Lefebvre and J.C. Volta, "New Developments in Selective Oxidation II", Elsevier Science Publishers B.V., 83 (1994).
- (20) E. A. Mamedov and V. Cortés Corberán, *Appl. Catal. A: General*, **127**, 1, (1995).
- (21) I. Marcu, I. Sandulescu, J. M. M. Millet, *Appl. Catal. A: General*, **227**, 309 (2002).
- (22) C. M. Parler, J. A. Ritter, M. D. Amiridis, *J. Non-Crystalline Solids*, **279**, 119 (2001).