

Kinetics and mechanism of the oxidative dehydrogenation of n-butane over a SiO₂-supported VMgO catalyst

Norka Armas, José Manuel López Nieto, José Papa, B. Solsona y A. Briceño

Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. E-mail: narmas@net-uno.net

Abstract

An experimental study, and the corresponding simulation, for the oxidative dehydrogenation of n-butane over a SiO₂ (30 wt%)-supported VMgO catalyst (with a Mg/V atomic ratio of 4 and a surface area, S_{BET}, of 73 m²/g) is presented. Experimental data were obtained using a packed bed quartz tubular reactor operating under steady-state conditions, isothermal, and uniform flow conditions, varying the temperature within the range of 475-550°C, the contact time from 10 to 60 g_{cat}/(mol_{n-butane}/h), the inlet molar fraction of n-butane from 2 to 8% and that of oxygen from 8 to 20%. The proposed model is based on a sound reaction scheme, with kinetics expression derived using the redox mechanism of Mars-Van Krevelen. The best fitting was obtained with a correlation coefficient of 0.8715 and a variance of 1.33 x 10⁻³.

Key words: Dehydrogenation, catalytic, oxidative, n-butane, simulation, V-Mg-O/SiO₂ catalyst.

Cinética y mecanismo de la deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre un catalizador VMgO soportado en SiO₂

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio experimental y la simulación de la deshidrogenación oxidativa de n-butano sobre un catalizador de V-Mg-O/SiO₂ (30% en peso), con una relación atómica Mg/V = 4 y un área superficial S_{BET} = 73 m²/g. Los datos experimentales fueron obtenidos en un reactor de cuarzo empacado, operado en forma isotérmica y en estado estacionario, variando la temperatura de reacción entre 475 y 550°C, el tiempo de contacto entre 10 y 60 g_{cat}/(mol_{n-butano}/h), la fracción molar de n-butano alimentado entre el 2 y 8%, y la de oxígeno entre el 8 y el 20%. El modelo propuesto está basado en un esquema operativo de reacciones razonable, con expresiones cinéticas derivadas del mecanismo redox de Mars-Van Krevelen. El mejor ajuste obtenido presenta un coeficiente de correlación de 0.8715 con una varianza de 1.33 x 10⁻⁰³.

Palabras clave: Deshidrogenación oxidativa, n-butano, simulación, catalizadores V-Mg-O/SiO₂.

Introducción

Los procesos actualmente en uso para la producción de olefinas ligeras a partir de los correspondientes alcanos presentan problemas como: a) La presencia de limitaciones termodinámicas,

b) El costoso suministro de energía a altas temperaturas, c) La desactivación de los catalizadores por deposición de coque y d) La producción de cantidades apreciables de productos de craqueo (metano, etano). Una alternativa es el pro-

ceso de deshidrogenación oxidativa (DHOX), que podría solventar estos inconvenientes.

Para el caso de la DHOX de n-butano los catalizadores más promisorios son los basados en óxidos mixtos de vanadio y magnesio, V-Mg-O, que han mostrado ser estables y con elevados rendimientos hacia los productos deseados [1-5]. Sin embargo, las características mecánicas poco favorables para su posible uso en un proceso de lechos fluidizados, motivaron el estudio del efecto que sobre éstos catalizadores tiene el agregado de un soporte con las propiedades mecánicas adecuadas.

Estudios realizados sobre la DHOX de butano utilizando catalizadores a base de V-Mg-O soportados sobre SiO_2 en diversas proporciones (0-70% en peso) y con relaciones atómicas Mg/V entre 1 y 12 demostraron que las propiedades catalíticas dependen tanto del soporte, como de la carga de vanadio [6, 7]. Entre estos catalizadores, se encontró que el más promisorio por su actividad catalítica y selectividad a olefinas, conservando todavía una aceptable resistencia a la atrición, es el que se preparó a base de V-Mg-O con un contenido de 30% en peso de SiO_2 , y una relación atómica Mg/V = 4. Es por esta razón que se seleccionó este catalizador para realizar el presente estudio cinético sobre la DHOX del n-butano.

Por otra parte, es conocido que el tipo de reactor utilizado influye de manera importante en el rendimiento a olefinas [8-10], pero para diseñarlos y optimizarlos se requiere de un modelo cinético que describa de la mejor forma posible el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones de operación [11].

Los estudios sobre la cinética de la DHOX de n-butano son relativamente escasos [4, 12-13]. En algunos casos se han propuesto esquemas de reacciones muy simplificados con cinéticas del tipo exponencial. En otros casos, se han propuesto esquemas más complejos, con expresiones cinéticas obtenidas suponiendo mecanismos de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood (con adsorción no competitiva de oxígeno: disociativa para la DHOX y no disociativa para la oxidación total) o basadas en un mecanismo redox o de Mars-Van Krevelen (con la intervención de dos tipos de centros activos: uno selectivo hacia las reacciones de deshidrogenación y el otro hacia

las reacciones de oxidación total a óxidos de carbono y agua).

Cuando la fase activa V-Mg-O es soportada sobre SiO_2 se observan cambios significativos de actividad al compararla con la del catalizador no soportado, pero sólo cambios menores en cuanto a la selectividad [7]. En consecuencia, es importante desarrollar para el catalizador seleccionado un modelo cinético basado en un número reducido de datos experimentales obtenidos utilizando un reactor integral.

Parte Experimental

Preparación y caracterización del catalizador

El catalizador seleccionado se preparó mezclando cantidades apropiadas de una solución acuosa de metavanadato amónico y ácido oxálico (relación molar de 3:2), con otra de acetato de magnesio de modo que la relación atómica Mg/V fuera igual a 4. A la suspensión obtenida se le agregó la cantidad necesaria de SiO_2 (Aerosil-200, previamente calcinada a 800°C por 4 h, con una superficie específica $S_{\text{BET}} = 186 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), de modo que el contenido final en el catalizador resultó ser del 30% en peso en SiO_2 . Esta suspensión fue entonces sometida a un proceso de secado a 80°C bajo agitación constante, y luego el sólido resultante se colocó en una estufa de secado a 100°C por un periodo de 24 horas. Finalmente se sometió a molienda y fue calcinado a 600°C por 16 horas.

La relación atómica V/Mg= 4 se confirmó por espectrometría de absorción atómica. El estudio de la naturaleza de las fases cristalinas presentes en el catalizador se realizó mediante la difracción de rayos X en un difractor Phillips provisto de un monocromador de grafito, y operado a 40 kV y 20 mA empleando una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) filtrada por níquel. Mediante la espectroscopía FT-Raman, empleando un espectrómetro Bio-Rad, modelo FT-Raman II, usando la línea láser de $1.064 \mu\text{m}$ obtenida de un láser Nd:YAG junto con un detector de germanio enfriado a la temperatura de nitrógeno líquido, se determinó la naturaleza de las fases cristalinas formadas en el catalizador. Los resultados de caracterización indican la presencia de pirovanadato de magnesio ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) y ortovanadato de magnesio ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$).

Equipo experimental

El equipo experimental básicamente consiste en un reactor tubular de cuarzo y el equipo auxiliar correspondiente. Su construcción, funcionamiento, y la metodología seguida para empaquetar el reactor para realizar las experiencias, ya fue detallada en publicaciones previas [7, 8]. Las experiencias se realizaron a presión atmosférica en un rango de temperaturas entre 475-550°C, variando el tiempo de contacto entre 10 y 60 $\text{g}_{\text{cat}}/(\text{mol}_{\text{n-butano}}/\text{h})$, la concentración de n-butano en la alimentación entre 2 y 8% molar y la de oxígeno entre 8 y el 20%. El gas vector inerte utilizado fue nitrógeno. El catalizador fue aglomerado a $3.45 \times 10^4 \text{KPa}$, luego molido y finalmente tamizado para seleccionar un tamaño promedio de 425 μm . La carga de catalizador utilizada fue de 0.4 g, la relación de diámetro de tubo a diámetro de partícula resultó ser de 23.5 y la altura de cada lecho superó ampliamente la altura mínima de 50 partículas, lo que asegura la reproducibilidad del empaquetado, el desarrollo de un patrón de flujo tipo pistón y una incidencia despreciable de los efectos de pared [15]. Mediante corridas en blanco bajo las condiciones más severas de operación se comprobó que el carburo de silicio, utilizado como diluyente es inerte para el sistema en reacción. Los efluentes se analizaron mediante un cromatógrafo equipado con dos detectores: uno de conductividad térmica (TCD) y otro de ionización de llama (FID), usando hidrógeno como gas de arrastre. Los hidrocarburos productos de la reacción, el CO y el CO₂, fueron analizados mediante el detector FID luego de pasar por un convertidor catalítico, mientras que el oxígeno y el nitrógeno se analizaron en el TCD. La separación de reactantes y productos se realizó con dos columnas rellenas de 1/8 de pulgada de diámetro: una para los hidrocarburos y el CO₂ (de 30 pies de longitud con 23% SP-1700 sobre Chromosorb PAW) y otra para nitrógeno, oxígeno y CO (de 6 pies con zeolita 13X).

Modelo cinético

Si consideramos al reactor como isotérmico, pseudohomogéneo, que opera en estado estacionario, con flujo tipo pistón (unidimensional) y dispersión axial despreciable, el balance de masa para un elemento diferencial toma la forma:

$$\frac{d(C_j \bar{v})}{dz} = \sum_{i=1}^M \alpha_{ij} r_i \rho_c \quad (1)$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación por el área transversal del reactor y reordenando se obtiene.

$$dN_j = \left(\sum_{i=1}^M \alpha_{ij} r_i \right) * dm_c \quad (2)$$

donde $N_j = C_j \bar{v} A$ es el flujo molar del componente j (moles/h) y $dm_c = \rho_c A dz$ es el elemento diferencial de masa del catalizador (g) asociado con el elemento de volumen considerado. La ecuación (2) escrita para cada componente, constituye un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden, acopladas a través de la expresión de velocidad de reacción. Para simular el comportamiento del reactor estas ecuaciones se integraron simultáneamente desde la entrada hasta la salida del reactor usando el algoritmo Ruge Kutta Verner de séptimo orden, que se caracteriza por su rapidez y estabilidad. La optimización de los parámetros cinéticos se llevó a cabo mediante el uso del programa M3D, especialmente diseñado para optimizar funciones altamente no lineales que dependen de un número elevado de parámetros [16].

Para que la simulación pueda realizarse es necesario primero proponer un esquema operativo razonable de reacciones, y para cada una de ellas, las expresiones de velocidad (r_i) basadas en el mecanismo propuesto por Mars y Van Krevelen (1959), cuya aplicabilidad a nuestro sistema ha sido establecida con anterioridad [2]. Inicialmente, el hidrocarburo es adsorbido sobre la superficie del catalizador donde tiene lugar la extracción de uno o dos hidrógenos, los cuales se combinan con el oxígeno de la red del catalizador para formar agua y un intermediario olefínico adsorbido. En general, esta es la etapa aceptada como controlante de la velocidad de reacción ya que las velocidades del proceso redox del catalizador ha demostrado ser muy rápida para el rango de temperaturas utilizado [13]. Por otra parte, dependiendo de la naturaleza de los centros activos del catalizador y de las condiciones de operación, las olefinas se desorberán con mayor o menor velocidad. Todo indica que las especies de oxígeno responsables de la activación del alcano son especies O²⁻ enlazadas a centros metálicos del catali-

zador [1]. La función del oxígeno molecular alimentado sería la de volver a oxidar los centros catiónicos, parcialmente reducidos, que intervienen en la reacción. En un estudio de la oxidación de n-butano sobre un catalizador a base de VMgO utilizando reactores diferenciales se demostró que el mecanismo de Mars-van Krevelen explica cualitativa y cuantitativamente el comportamiento del sistema [13].

Un análisis de la DHOX de n-butano sobre una serie de catalizadores a base de V-Mg-O soportado sobre SiO₂, muestran que las relaciones entre isómeros C₄H₈ se mantienen aproximadamente constantes e independientes de la temperatura y de la conversión de n-butano, lo que indicaría que todos ellos son productos primarios de reacción con energías de activación muy similares [7, 8].

Además, éstos se transforman en productos más oxidados también mediante reacciones de energía de activación similares. El SiO₂ parece afectar la relación cis-2-buteno/trans-2-buteno, lo que indicaría la posible presencia de reacciones de isomerización. Además, se ha observado que el agregado de SiO₂ ocasiona una notable disminución en la actividad cuando se la compara con la del catalizador sin soportar, lo cual es atribuible a la disminución de la cantidad de fase activa por unidad de volumen y a la naturaleza de las fases cristalinas formadas [6].

Como puede verse en la Figura 1, donde se presenta el cambio de la relación CO_x/olefinas, la producción de CO y CO₂ tiende a un valor finito (0.15) a medida que la conversión de n-butano tiende a cero, lo que indicaría que estos productos de reacción, son a la vez primarios y secundarios. Su producción aumenta con la concentración de oxígeno molecular en los reactantes y con el tiempo de contacto. Por otro lado, se encontró que la selectividad a butadieno se incrementa con la conversión pero, como se muestra en la Figura 2, la relación de butadieno a mono-olefinas es todavía significativa cuando aquella tiende a cero, lo que indica que el butadieno es a la vez un producto primario y secundario en la DHOX del butano. Cabe señalar que el butadieno, a diferencia del CO y CO₂, es un producto de reacción intermedio menos estable, lo que hace que su selectividad tienda a pasar por un máximo para conversiones de n-butano del 30-60% [3, 6, 7, 13, 14].

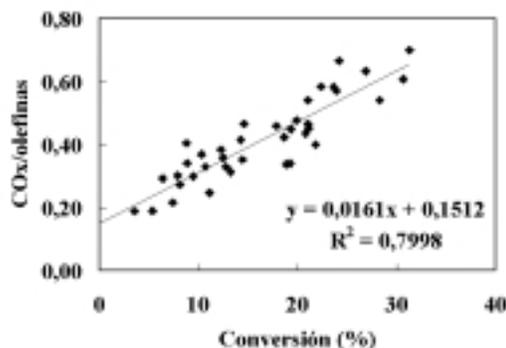


Figura 1. Variación de la relación CO_x/olefinas con la conversión de n-butano.

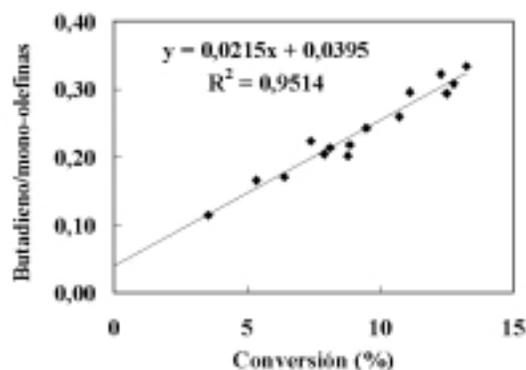


Figura 2. Variación de la relación butadieno/mono-olefinas con la conversión de n-butano.

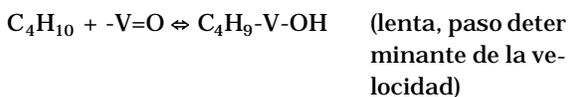
También hay que tener en cuenta que a las temperaturas de trabajo se puede considerar que el estado de oxidación del catalizador está en equilibrio con la concentración de oxígeno presente, y que este equilibrio está desplazado hacia el estado oxidado. Sin embargo, para el caso de conversiones altas con casi agotamiento del oxígeno, el estado de oxidación pudiera sufrir modificaciones de consideración hacia el estado reducido, lo cual modifica sustancialmente las selectividades [13] y dificulta la tarea de modelaje.

Teniendo en cuenta las observaciones experimentales, y sobre la base de la información reseñada, se consideró plausible el esquema operativo de reacciones indicado en la Figura 3.

Las expresiones cinéticas utilizadas se desarrollaron en base al mecanismo de Mars-van Krevelen, considerando que las reacciones tienen lugar sobre dos tipos de sitios activos: uno selec-

tivo hacia las reacciones de deshidrogenación parcial, y el otro hacia la oxidación total a COx. Dado que no se tiene la información necesaria para discriminar las posibles reacciones de isomerización entre los butenos, en el esquema operativo se los trata como un solo compuesto.

Para la deducción de las expresiones de velocidad correspondientes a las reacciones de DHOX, se supone que las mismas tienen lugar preferentemente sobre centros activos que denominaremos "X" (-V=O) con un mecanismo como el siguiente:



Estos pasos representan la activación de los hidrocarburos por los sitios activos oxidados con la consiguiente reducción del catalizador, seguida por una secuencia de pasos muy rápidos, dando los productos de reacción y uno o más sitios reducidos. Debemos señalar que la reoxidación del catalizador puede ser de entre 6-10 veces más rápida que la etapa de reducción [2].

En cuanto a las reacciones de oxidación total a óxidos de carbono y agua, se supondrá que tienen lugar sobre centros de tipo "Y", mediante un mecanismo de ataques sucesivos de átomos de oxígeno hasta la producción de CO, CO₂ y agua.

Si con los subíndices **t**, **o**, **r** y **w** identificamos la concentración total de centros, los oxidados, los reducidos y los que tienen agua adsorbida respectivamente, los balances para ambos tipos se pueden escribir de la forma

$$[X_t] = [X_o] + [X_r] + [X_w] \quad (3)$$

$$[Y_t] = [Y_o] + [Y_r] + [Y_w] \quad (4)$$

Aceptando que la adsorción de agua alcanza el equilibrio con una constante K_w, y que se establece un estado pseudo-estacionario entre las

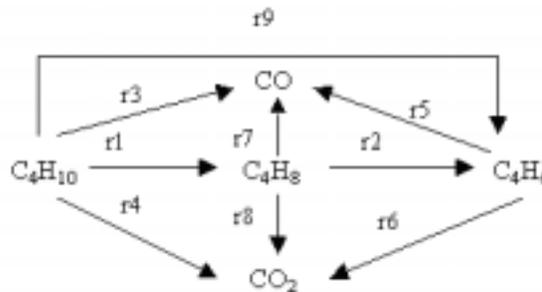


Figura 3. Esquema de reacción propuesto para la DHOX de n-butano.

reacciones de oxidación y las de reducción, se debe cumplir que

$$2r_{ox} = r_1 + r_2 \quad (5)$$

$$2r_{ox2} = 9r_3 + 13r_4 + 7r_5 + 11r_6 \quad (6)$$

Resolviendo estas ecuaciones se obtienen las expresiones para la concentración de los sitios activos en estado oxidado:

$$[X^o] = \frac{[X_t] * k_{ox} * P_{O_2}}{k_{ox} * P_{O_2} + (k_1 * P_{C_4H_{10}} + k_2 * P_{C_4H_8} * (1 + K_w * P_{H_2O}))} \quad (5)$$

$$[Y^o] = \frac{[Y_t] * k_{ox2} * P_{O_2}}{K_{ox2} * P_{O_2} + (9 * k_3 * P_{C_4H_{10}} + 13 * k_4 * P_{C_4H_{10}} + 7 * k_5 * P_{C_4H_6} + 11 * k_6 * P_{C_4H_6}) * (1 + K_w * P_{H_2O})} \quad (6)$$

En la Tabla 1 se resumen las expresiones de velocidad usadas con su nomenclatura.

Resultados y Discusión

El modelo descrito no fue el único considerado, pero es el que mejor representa el comportamiento del sistema manteniendo un cierto grado de simplicidad.

En la Figura 4 se compara la conversión predicha por el modelo con la obtenida experimentalmente a diferentes temperaturas de reacción, manteniendo constante la composición de alimentación. La predicción es buena a bajas conversiones pero se deteriora un poco para altas conversiones, las cuales implican temperaturas de reacción más elevadas.

Otra muestra del comportamiento satisfactorio del modelo puede apreciarse en la Figura 5 donde se muestran las fracciones molares de butadieno predichas por el modelo en función de los correspondientes valores experimentales.

En cambio en la Figura 6 se muestran con puntos los valores experimentales de selectividad para butenos, butadieno, CO y CO₂ en función del tiempo de contacto, y mediante líneas los valores predichos por el modelo.

Como puede observarse el modelo propuesto representa en forma satisfactoria los datos experimentales. La dispersión de resultados que se observa se debe en parte a los errores experimentales, pero en gran medida a aquellas experiencias donde por el elevado nivel de conversión la concentración de oxígeno a la salida del reactor es muy próxima a cero o nula. En esta situación se produce una abrupta elevación de la selectividad a butenos y una disminución en la producción de CO y CO₂ que ha sido imposible modelar. Ello se debe a que el estado de oxidación del catalizador cambia en una medida tal que afecta considerablemente los valores de los parámetros, y tal vez también provoca un cambio en el mecanismo de reacción. Los modelos son incapaces de tener en cuenta estos efectos y ello explica el porqué de la tendencia a trabajar a conversiones entre bajas y moderadas cuando se quiere dilucidar el mecanismo de reacción.

Como una proporción considerable de los datos se han obtenido en condiciones relativamente alejadas del agotamiento de oxígeno, ellos son los que determinan en gran medida los valores de los parámetros, y de allí que el ajuste se desmejora para condiciones de alta conversión y casi agotamiento de oxígeno.

En las Figuras 7 y 8 se muestra el efecto de las presiones parciales de oxígeno y de n-butano sobre la selectividad hacia los productos, y se comparan los resultados experimentales con las predicciones del modelo, (Tabla 2).

En la Figura 9 se analizan las velocidades de formación promedio [moles/(h g_{cat})] de los productos deshidrogenados y de (CO+CO₂) en función de las composiciones molares (%) alimentadas de oxígeno (A y C), y de Butano(B y D). Como puede observarse la producción de olefinas presenta una clara dependencia con la presión parcial de n-butano en la alimentación siendo des-

Tabla 1
Expresiones de velocidad de reacción para el Modelo 3

Reacción	Expresión de Velocidad
1	$r_1 = k_1 \cdot P_{C_4H_{10}} \cdot X^o$
2	$r_2 = k_2 \cdot P_{C_4H_8} \cdot X^o$
3	$r_3 = k_3 \cdot P_{C_4H_{10}} \cdot Y^o$
4	$r_4 = k_4 \cdot P_{C_4H_{10}} \cdot Y^o$
5	$r_5 = k_5 \cdot P_{C_4H_6} \cdot Y^o$
6	$r_6 = k_6 \cdot P_{C_4H_6} \cdot Y^o$
7	$r_7 = k_7 \cdot P_{C_4H_8} \cdot Y^o$
8	$r_8 = k_8 \cdot P_{C_4H_8} \cdot Y^o$
9	$r_9 = k_9 \cdot P_{C_4H_{10}} \cdot X^o$
Oxidación X ^r	$r_{ox} = k_{ox} \cdot P_{O_2} \cdot X^r$
Oxidación Y ^r	$r_{ox2} = k_{ox2} \cdot P_{O_2} \cdot Y^r$

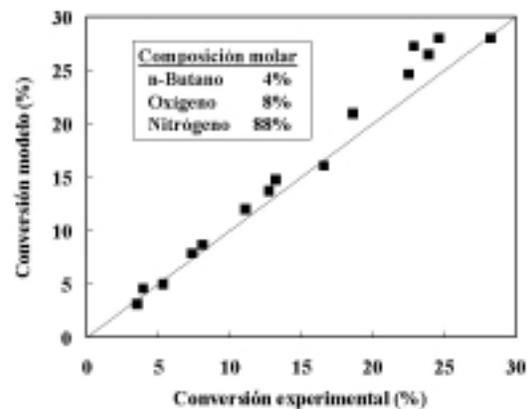


Figura 4. Conversión predicha por el modelo en función de la conversión experimental.

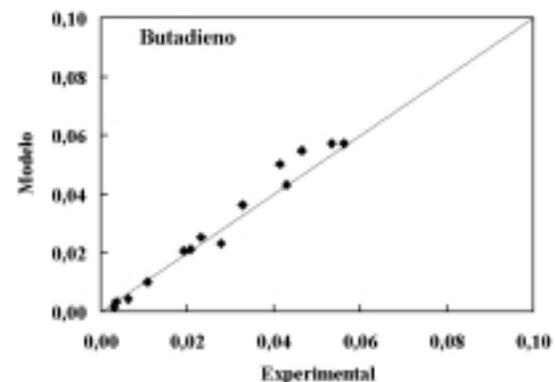


Figura 5. Composición molar experimental versus la predicha por el modelo 3 a la salida del reactor.

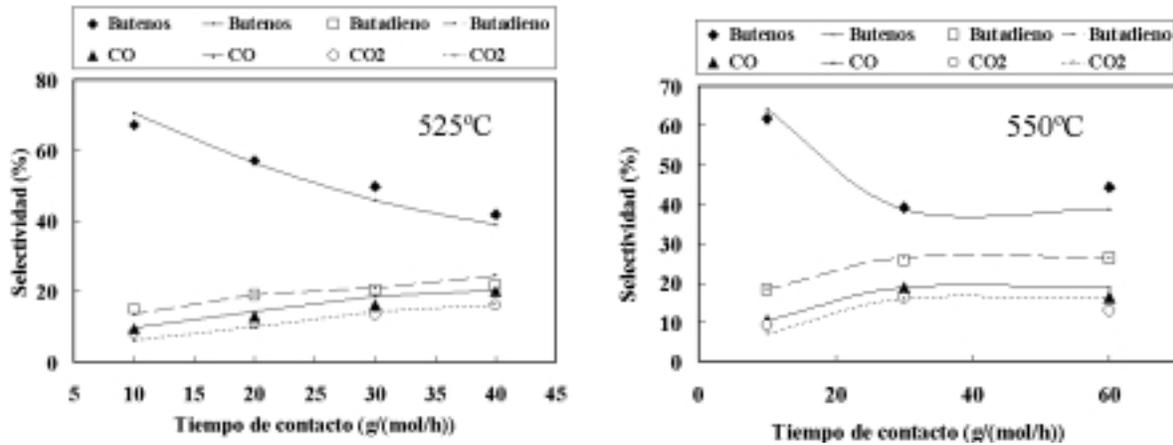


Figura 6. Selectividades hacia productos en función del tiempo de contacto para dos niveles de temperatura: 525°C y 550°C respectivamente.

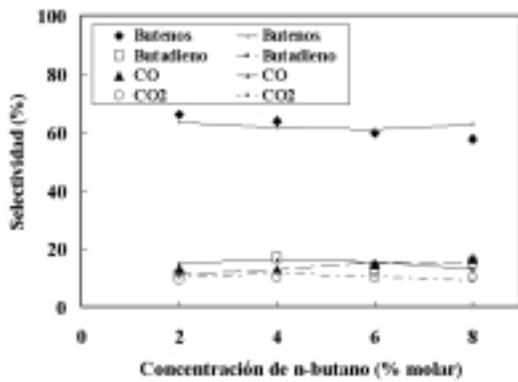


Figura 7. Variación de las selectividades en función de la concentración de butano, a 475°C, fracción molar de oxígeno de 12% y tiempo de contacto de 30 g_{cat}/(mol_{n-butano}/h).

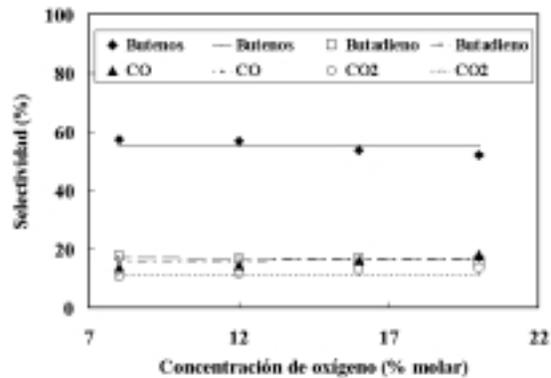


Figura 8. Variación de las selectividades en función de la concentración de oxígeno, a 500°C, fracción molar de butano de 4% y tiempo de contacto de 30 g_{cat}/(mol_{n-butano}/h).

preciable su dependencia con la de oxígeno. Lo contrario sucede con la producción de (CO+CO₂) que muestra una clara dependencia con la concentración de oxígeno y en menor medida con la concentración de n-butano.

Este comportamiento confirmaría el modelo redox adoptado para este sistema. La predicción de la conversión y selectividades hacia los productos de la deshidrogenación oxidativa de n-butano con el catalizador V-Mg-O soportado en SiO₂ es en general satisfactoria. Las energías de activación de las reacciones de deshidrogenación son mayores que las energías de activación de las

reacciones de oxidación total, lo que verifica los resultados de Melo y col. [12].

Conclusiones

Se desarrolló un modelo simple capaz de correlacionar en forma aceptable el comportamiento del sistema analizado. Los parámetros cinéticos del modelo se obtuvieron por ajuste de los datos experimentales obtenidos sobre el catalizador VMgO/SiO₂(30% en peso) utilizando un programa apropiado. El modelo reportado fue seleccionado por ser el más simple capaz de simular el comportamiento real dentro de límites acepta-

Tabla 2
Parámetros cinéticos y resultados estadísticos

Parámetro	Valor
Función Objetivo	0,6421
Coef. Correlación	0,8715
Varianza	2,056E-03
K_{10}	$4,455E-02 \pm 9,25-04$
Ea_1	$946,16 \pm 20,28$
K_{20}	$0,297 \pm 1,08E-02$
Ea_2	$744,56 \pm 31,23$
K_{oxo}	$18,99 \pm 22,39$
Ea_{ox}	$755,64 \pm 11,96$
K_w	$0,00 \pm 5,11$
K_{30}	$6,16E-02 \pm 9,35E-03$
Ea_3	$161,38 \pm 198,87$
K_{40}	$3,43E-02 \pm 8,38E-04$
Ea_4	$33,44 \pm 17,32$
K_{50}	$4,38 \pm 0,30$
Ea_5	$563,39 \pm 51,97$
K_{60}	$3,64 \pm 0,25$
Ea_6	$614,48 \pm 51,86$
K_{70}	$0,146 \pm 4,70E-02$
Ea_7	$617,15 \pm 278,01$
K_{80}	$0,168 \pm 4,53E-02$
Ea_8	$641,47 \pm 41,68$
K_{90}	$1,17E-03 \pm 1,71E-04$
Ea_9	$2302,12 \pm 107,43$
K_{oxo2}	$23,53 \pm 4,89$
Ea_{ox2}	$1064,42 \pm 162,55$

bles. Para deducir las expresiones de velocidad de reacción, se utilizó en todos los casos el mecanismo propuesto por Mars Van-Krevelen. Se demostró que es posible simular el comportamiento del sistema catalítico VMgO/SiO₂ en la deshidrogenación oxidativa de n-butano con un modelo simple, el cual además podría ser utilizado para

el estudio cinético de esta reacción sobre otros tipos de catalizadores.

Agradecimiento

Los autores expresan su agradecimiento al FONACIT (Venezuela, Proyecto S1-2001000768) al CICYT (España, Proyecto PPQ-2000-1396), al "CDCH" y a la Facultad de Ingeniería de la U.C.V. (Venezuela), cuya ayuda financiera hizo posible la ejecución de este trabajo.

Símbolos y Unidades

α_{ij}	Coeficiente estequiométrico para el reactante j en la reacción i
ρ_c	Densidad aparente del catalizador (g/m ³)
A	Área transversal del reactor (m ²)
C _j	Concentración del j-ésimo componente (mol/m ³)
Ea_i	Energía aparente de activación para la reacción i (J/mol)
g_{cat}	Gramos de catalizador (g)
K_i	Factores preexponenciales para la reacción i (mol/g cat *h)
k_i	Constante específica de velocidad para la reacción i (mol/g cat *h)
k_{ox}	Constante de oxidación (mol/g cat *h)
K_w	Constante de equilibrio para la adsorción del agua (mol/g*h)
[X]	Concentración de sitios activos selectivos (mol/m ³)
N _j	Flujo molar de componente j (mol/h)
P_{HC}	Presión parcial del hidrocarburo (atm)
P_{O_2}	Presión parcial del oxígeno (atm)
P_p	Presión Parcial (atm)
[Y]	Concentración de sitios activos no selectivos (mol/m ³)
r_i	Velocidad de reacción para la reacción i (moles/h*g)
T	Temperatura de reacción (K)
\bar{v}	Velocidad de flujo lineal en dirección z (m/h)
W/F	Tiempo de contacto ($g_{cat}/(mol C_4/h)$)

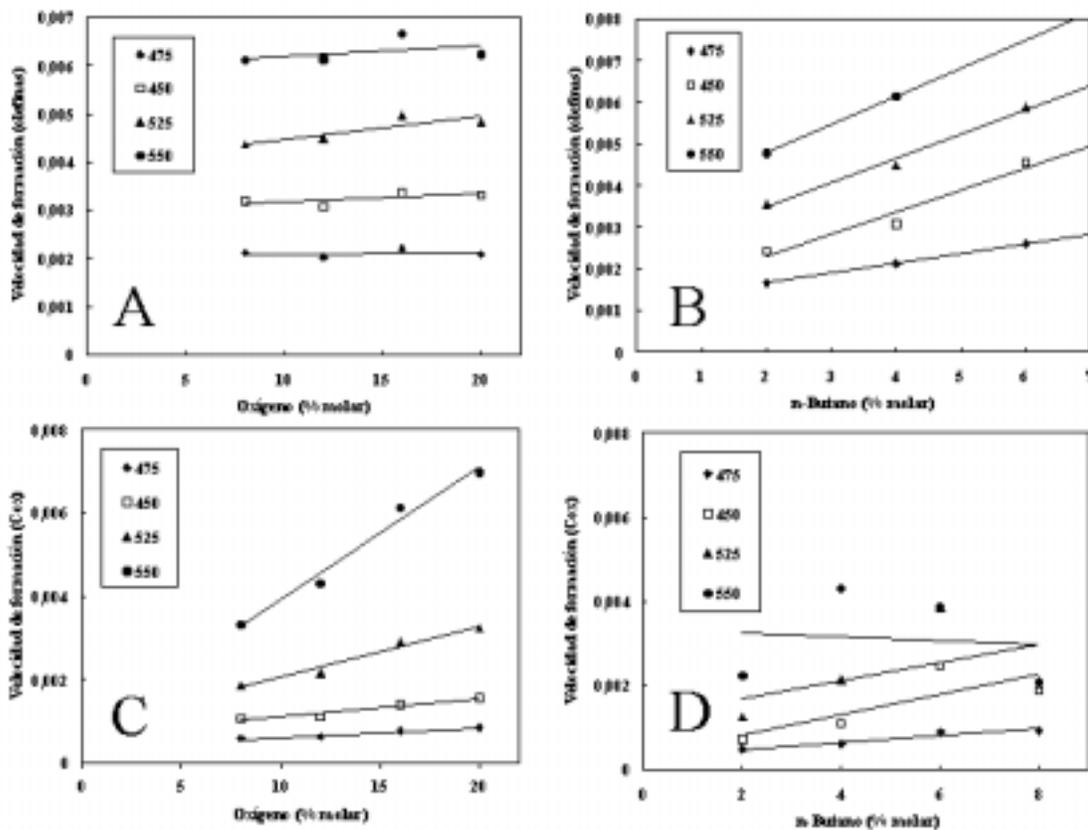


Figura 9. Velocidades de formación [moles/(h g_{cat})]: de olefinas en función de la concentración de oxígeno (A) y de la concentración de n-Butano (B) y de CO más CO₂ (Cox) en función de la concentración de oxígeno (C) y de la concentración de n-Butano (D).

Referencias Bibliográficas

- Blasco T. y López Nieto J.M.: "Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts". Appl. Catal. A: General, Vol. 157, (1997)117-142.
- López Nieto J.M., Soler J., Concepción P., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J.: "Oxidative Dehydrogenation of Alkanes over V-Based Catalysts. Influence of Redox Properties on Catalytic Performance". J. of Catal., Vol. 185, (1999). 324-332.
- Corma A., López Nieto J.M., Peredes N., Dejoz A., Vázquez M.I.: "Oxidative Dehydrogenation of Propane and n-Butane on V-Mg Based Catalysts". Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84, (1994) 113-123.
- Chaar M., Patel D., Kung M. and Kung H.J. of Catal.105, (1987) 483
- Melo F., López Nieto J.M., Dejoz A., Vázquez M.I., Vivancos J.L.: "Estudio Comparativo de la Deshidrogenación Oxidativa de n-Butano y Butenos sobre Catalizadores basados en Óxido de Vanadio Soportado". XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Cartagena, (1998) 869-874.
- Dejoz A., Blasco T., Armas N., Solsona B., Vázquez M.I., Papa J., López Nieto J.M.: "Oxidative dehydrogenation of n-butane on SiO₂-supported VmgO mixed oxides catalysts". 4th World Congress on Oxidation Catalysis, Berlin, Proceedings Vol. 1, (2001) 79-82.
- Blanco C. y Reinoso N.: "Deshidrogenación Oxidativa de n-butano sobre catalizador V-Mg/SiO₂". Trabajo Especial de Grado. UCV., Caracas, Venezuela, 2000.

8. Armas N., López Nieto J.M., Papa J., Solsona B., Blanco C. y Reinoso N.: "Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over V-Mg-SiO₂ Catalysts". Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, 2001.
9. Soler J., López Nieto J.M., Herguido J., Menéndez M. and Santamaria J.: "Oxidative Dehydrogenation of n-butane on V/MgO Catalysts. Influence of the type of Contactor", Catal. Letters, Vol. 50, (1998) 25-30.
10. Soler J., López Nieto J.M., Herguido J., Menéndez M. and Santamaria J.: "Oxidative dehydrogenation of n-butane in a two-zone fluidized bed reactor". Ind. Eng. Chemistry and Research, Vol. 38, (1999) 90-97.
11. Vivancos José: "Diseño de una planta piloto para la deshidrogenación oxidativa del n-butano". Proyecto fin de carrera. Universidad Politécnica de Valencia. España, 1998.
12. Dejoz A., López Nieto J.M., Vázquez M.I. and Melo F.: "Kinetic Study of the Oxidation of n-Butane on Vanadium Oxide Supported on Al/Mg Mixed Oxide". Ind. and Eng. Chemistry and Research, Vol. 36, (1997) 2588-2596.
13. Téllez C., Menéndez M., Santamaría J.: "Kinetic Study of the Oxidative Dehydrogenation of Butane on V/Mg Catalysts". J. of Catal., Vol. 183, (1998). 210-221.
14. Blasco T., López Nieto J.M., Dejoz A. and Vázquez M.I.: "Influence of the acid-base character of supported vanadium catalysts on their catalytic properties for the oxidative dehydrogenation of n-butane". J. of Catal., Vol. 157, (1995) 271-282.
15. Van Den Bleek K., Van der Wiele P.J. and Van Den Berg: "The effect of dilution on the degree of conversion in fixed bed catalytic reactors", 1968.
16. Papa José: "M3D. Manual del Usuario". Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. UCV., Caracas, Venezuela, 1989.

Recibido el 12 de Noviembre de 2002
En forma revisada el 21 de Julio de 2003