

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN VANADIOS DE Fe, MÁSCOS Y SOPORTADOS SOBRE $\gamma - Al_2O_3$ PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO”

**PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

ELABORADO POR:

Ivan Wimple Baldeón Ortiz

ASESOR:

Dr. Gino Italo Picasso Escobar

LIMA – PERÚ

2017

“Preparación de catalizadores basados en vanadilos de Fe, mäsicos y soportados sobre $\gamma - Al_2O_3$ para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

Dedicado: A mis padres, por supuesto.

Agradecimientos:

1. A mis hermanos Henry y Dennis.
2. A mi asesor, el Dr. Gino Picasso por sus consejos y su gran apoyo en la realización de este trabajo.
3. A mis compañeros del Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería.
4. A la Dra. María Del Pilar Taboada Sotomayor y al Dr. Sabir Khan, por su apoyo en la lectura SEM de las muestras de los catalizadores en el departamento de Química Analítica del Instituto de Química de la Universidad del estado de Sao Paulo.
5. Al Dr. Adolfo la Rosa Toro, por su apoyo con las lecturas de los espectros Raman en el laboratorio de Investigación Electroquímica de la Facultad de Ciencias en la Universidad Nacional de Ingeniería.

Resumen

En este trabajo se investiga un grupo de catalizadores basados en vanadilos de fosfato $VOPO_4$ (VOP) para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno. Los catalizadores de hierro vanadil fosfato fueron obtenidos producto de la sustitución de grupos VO^{3+} con iones Fe^{3+} y tienen la fórmula $[Fe]_xVO_{1-x}PO_4$ donde $x = 0.14$ (FeVOP (1)) y $x = 0.21$ (FeVOP (2)) determinada por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), además se investigó el comportamiento catalítico de catalizadores soportados sobre $\gamma - Al_2O_3$.

Inicialmente, los catalizadores máxicos VOP, y la serie de FeVOP fueron sintetizados por el método de propuesto por Ladwig; el catalizador máxico FeVOP(1) fue soportado en distintas proporciones sobre $\gamma - Al_2O_3$. Luego estos catalizadores fueron calcinados en una mufla con rampa de calentamiento de $2^\circ C$ por minuto hasta una temperatura de $550^\circ C$. Los catalizadores preparados, el soporte $\gamma - Al_2O_3$ y los compuestos de partida V_2O_5 y Fe_2O_3 fueron caracterizados por sorción de N_2 (Método BET), desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD - NH_3), reducción a temperatura programada con H_2 (TPR - H_2), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía laser Raman (LRS) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). A partir de los resultados de XRD, el V_2O_5 presentó la fase ortorrómbica shcherbinaite; los catalizadores máxicos VOP, FeVOP(1) y FeVOP(2) presentaron fases cristalinas con una morfología en forma de láminas aglomeradas cuyos tamaños de cristalita disminuyen con contenido de Fe. Por el contrario, los XRD de los catalizadores soportados muestran difractogramas de sólidos no cristalinos correspondientes al soporte $\gamma - Al_2O_3$. Los catalizadores observados por micrografías SEM mostraron aglomeraciones no uniformes. La evaluación catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo donde se estudió la conversión de etano a etileno en un rango de temperatura entre 350 y $550^\circ C$, con una relación de W/F de 0.60 g.s/mL ; se obtuvo la selectividad en función de la conversión variando la relación W/F entre 0.24 hasta 1.0 g.s/mL a $500^\circ C$; los resultados mostraron que los catalizadores máxicos generaron conversiones bajas ($<10\%$,

siendo la conversión el porcentaje de etano consumido), pero los catalizadores soportados mejoraron los rendimientos en conversión y selectividad a etileno (hasta 47 % de conversión y 32 % de selectividad a etileno). El catalizador 10% *FeVOP*(1)/90% Al_2O_3 (*FeVOP*-Al (1:10)) presentó mejores resultados en conversión y selectividad a etileno a 500 °C y un W/F de 0.60 *g. s/mL* (conversión de 46.82 %, selectividad: a etileno de 27.32 %) y sus propiedades catalíticas fueron atribuidas a la gran dispersión de la fase activa en el soporte $\gamma - Al_2O_3$, su elevada superficie específica ($\approx 140 m^2/g$) y a la formación de los sitios ácidos activos intermedios (presentes en el rango de 250 a 400 °C) promovidos por la interacción catalizador- soporte.

Abstract

In this work, a group of catalyst based in vanadyl phosphate $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ (*VOP*) was studied for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. The iron vanadyl phosphates were obtained by substitution of VO^{3+} groups with Fe^{3+} ions with the formula: $[Fe(H_2O)]_xVO_{1-x}PO_4$, for $x = 0.14$ (*FeVOP*(1)) and for $x = 0.21$ (*FeVOP* (2)) determined by Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) . The catalytic behavior of catalysts supported on $\gamma - Al_2O_3$ was also investigated.

Initially, bulk catalysts *VOP*, and series of *FeVOP* samples were synthesized by the method proposed by Ladwig; the bulk sample *FeVOP* was supported on $\gamma - Al_2O_3$ with different proportions. Then, they were calcined in a muffle furnace at $550^\circ C$. The prepared catalysts, the $\gamma - Al_2O_3$ support and the starting compounds Fe_2O_3 and V_2O_5 were characterized by N_2 sorption (BET method), NH_3 temperature programmed desorption (*TPD - NH₃*), temperature programmed reduction with H_2 (*TPR - H₂*), X-ray diffraction (XRD), Laser Raman spectroscopy (LRS) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Following XRD, the V_2O_5 presented orthorhombic phase of shcherbinaite; the bulk catalysts *VOP*, *FeVOP* (1) and *FeVOP* (2) had typical crystalline phases with a morphology in agglomerated sheet form, whose crystallite sizes decreased with the Fe content. By contrast, XRD diffractograms of the supported catalysts showed non-crystalline phases belonging to support of $\gamma - Al_2O_3$. The supported catalysts observed by SEM micrographs showed non-uniform agglomerations. Catalytic evaluation was performed in a fixed bed reactor in which the conversion of ethane to ethylene was studied at temperatures ranging from 350 to $550^\circ C$, with a W / F ratio of 0.60 g.s / mL; selectivity was obtained according to the conversion by varying the W / F ratio from 0.24 to 1.0 g.s / mL at $500^\circ C$; the results showed that the bulk catalysts had low conversions (<10%, the conversion being the percentage of ethane consumed) but the supported catalysts improved the performances in conversion and selectivity

to ethylene (Up to 47% for conversion and 32% for selectivity to ethylene). The catalyst 10% *FeVOP* (1)/90% Al_2O_3 (FeVOP-Al (1:10)) presented the best results in conversion and selectivity to ethylene at 500 ° C and W / F of 0.60 g.s / mL (conversion of 46.82 %, selectivity to ethylene of 27.32 %) and its catalytic properties were attributed to the great dispersion of the active phase on the $\gamma - Al_2O_3$ support, its high specific surface area ($\approx 140 m^2/g$) and the formed of intermediate active acid sites (present in the range of 250 – 400 °C) promoted by the catalyst-support interaction.

Prólogo

Este trabajo trata de la síntesis de catalizadores basados en vanadilos de fosfato y hierro vanadil fosfato másicos y soportados en la deshidrogenación oxidativa de etano.

El capítulo 1 inicia con la propuesta de trabajo, donde se mencionan los objetivos generales y específicos, un panorama general y los antecedentes históricos de la importancia industrial acerca del aprovechamiento del etano contenido en el gas natural y el desarrollo de catalizadores para la transformación del etano a etileno, luego de esto se plantea una visión de la importancia del trabajo.

En el capítulo 2 se desarrolla el fundamento teórico, donde se tocan temas como la importancia del gas natural, el etano en la industria y algunos métodos que permiten la transformación del etano en etileno, aquí es donde se describe el método de deshidrogenación oxidativa de etano como una propuesta ecológica para el desarrollo petroquímico; se hace una revisión bibliográfica de los catalizadores basados en óxido de vanadio y sus resultados obtenidos en investigaciones catalíticas y se termina el capítulo con la revisión de los catalizadores de vanadil fosfato, sus características y sus posibles propiedades catalíticas.

El capítulo 3 describe la parte experimental, donde se detalla la preparación, la síntesis y caracterización de los catalizadores a partir de los reactivos de partida; se describe en detalle los métodos utilizados para la preparación, se pone en tabla y se nombra a los catalizadores con las que se trabajó y se detalla los equipos utilizados para la caracterización de estos catalizadores.

En el capítulo 4 se hace la discusión de los resultados obtenidos por las distintas caracterizaciones realizadas como son los resultados de sorción de nitrógeno, se

continua con los resultados de la reducción a temperatura programada de H_2 , la desorción a temperatura programada de NH_3 y a continuación se realiza las caracterizaciones cristalina con el método de difracción de rayos X y se termina la caracterización con las imágenes SEM y se determina la composición química de los catalizadores mediante la técnica EDS. Luego se describe el test catalítico y se discute los resultados vinculando las características morfológicas, ácidas y superficiales de los resultados espectroscópicos con los resultados catalíticos en la transformación de etano a etileno.

Se termina el trabajo con las conclusiones a las que se ha llegado, y se dan las sugerencias para la continuación de la investigación; los anexos muestran los resultados catalíticos obtenidos en el cromatógrafo de gases.

Índice general

Agradecimientos:	II
Resumen	III
Abstract	V
Prólogo	VII
Índice general	IX
Índice de tablas	XIII
Índice de figuras	XV
CAPITULO I	1
1. INTRODUCCION	1
1.1. OBJETIVOS	1
1.1.1. Objetivo General	1
1.1.2. Objetivos Específicos	1
1.2. PANORAMA GENERAL	2
1.3. ANTECEDENTES HISTORICOS	3
1.4. IMPORTANCIA DEL TRABAJO	5
CAPITULO II	6
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	6
2.1. GAS NATURAL	6
2.1.1. EL GAS NATURAL Y SUS USOS	7
a. Uso energético	7
b. Uso no energético	8
2.2. ETANO	9
2.3. DESHIDROGENACION OXIDATIVA DE ETANO (ODHE)	10
2.3.1. Deshidrogenación de etano	11

2.3.2. Deshidrogenación oxidativa de etano: Consideraciones mecanicistas	11
2.4. CATALIZADORES	13
2.4.1. Características del catalizador	13
2.4.2. Agente activo.....	15
2.4.3. El soporte.....	15
2.5. CATALIZADORES BASADOS EN VANADIO.....	17
2.6. REACTOR DE LECHO FIJO	20
2.7. ETILENO	21
2.8. VANADIL FOSFATO	22
CAPITULO III.....	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1. REACTIVOS DE PARTIDA.....	26
3.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MÁXICOS.....	27
3.2.1. Síntesis de vanadil fosfato-VOP ((VO)PO ₄ .2H ₂ O)	27
3.2.2. Síntesis de catalizadores de hierro vanadil fosfato (FeVOP)	29
3.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN GAMMA ALÚMINA (γ -Al ₂ O ₃)	31
3.3.1. Soporte de [Fe(H ₂ O)] _(0.14) VO _(0.86) PO ₄ sobre γ -Al ₂ O ₃	31
3.4. CALCINACIÓN DE CATALIZADORES.....	31
3.5. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	34
3.5.1. Sorción de Nitrógeno.....	34
3.5.2. Reducción a temperatura Programada con H ₂ (TPR-H ₂)	35
3.5.3. Desorción a temperatura Programada con NH ₃ (TPD-NH ₃) ..	36
3.5.4. Espectroscopía laser Raman (LRS)	36

3.5.5. Difracción de rayos X (XRD).	37
3.5.6. Microscopía Electrónica de Barrido/ Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).....	37
3.5.7. Equipo de reacción usado para el testeo de los catalizadores ...	37
CAPITULO IV	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
4.1. SORCIÓN DE N ₂ (MÉTODO BET).....	39
4.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H ₂ (TPR-H ₂).....	45
4.3. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON NH ₃ (TPD-NH ₃).....	49
4.4. ESPECTROSCOPIA LASER RAMAN (LRS).....	53
4.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	55
4.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO/ ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (SEM-EDS). 60	
4.7. ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS CATALIZADORES	66
CAPITULO V	76
5. RESUMEN DE RESULTADOS	76
6. CONCLUSIONES	77
7. RECOMENDACIONES	78
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
Anexos	86
<i>A.1. Cromatogramas de conversión de etano en función de la temperatura de V2O5, VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2) (condiciones de reacción: Temperaturas: 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C, C2H6/O2=1/1 y W/F=0.60 g. s/mL constante).</i>	86

A.2. Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) de los catalizadores mäsicos. 89

Índice de tablas

Tabla 1.1.	<i>Producción anual de etileno.....</i>	4
Tabla 2.1.	<i>Estructura química del etano.</i>	9
Tabla 2.2.	<i>Fórmulas y propiedades físicas del etano y etileno.</i>	10
Tabla 2.3.	<i>Soportes de uso más frecuentes y superficies específicas respectivas.</i>	16
Tabla 2.4.	<i>Recopilación de artículos para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno utilizando diferentes tipos de catalizadores.....</i>	17
Tabla 2.5.	<i>Recopilación de artículos basados en la síntesis de catalizadores VOP y Fe-VOP.</i>	19
Tabla 2.6.	<i>Número de valencia media del V en VOPO₄ sintetizado y la capacidad reversible.</i>	24
Tabla 3.1.	<i>Reactivos utilizados en la preparación y soporte de los catalizadores.</i>	26
Tabla 3.2.	<i>Cantidades de reactivos utilizados en la síntesis de los catalizadores de hierro vanadil fosfato.....</i>	29
Tabla 3.3.	<i>Catalizadores preparados mäsicos y soportados que fueron investigados.</i>	33
Tabla 4.1.	<i>Propiedades texturales del soporte, el óxido de vanadio y los catalizadores mäsicos FeVOP (1) y FeVOP (2).</i>	43
Tabla 4.2.	<i>Propiedades texturales de los catalizadores soportados del grupo FeVOP (1).</i>	44
Tabla 4.3.	<i>Volúmenes de hidrógeno consumidos por los catalizadores.....</i>	46

Tabla 4.4.	<i>Acidez de los catalizadores por superficie.</i>	50
Tabla 4.5.	<i>Propiedades texturales de los catalizadores máxicos investigados según XRD.</i>	59
Tabla 4.6	<i>Composición química de los catalizadores máxicos.</i>	64
Tabla 4.7.	<i>Radios iónicos de Fe y V.</i>	65
Tabla 4.8.	<i>Comportamiento de los catalizadores máxicos y soportados a 500 °C. (Condiciones de reacción: $C_2H_6/O_2=1/1$ y $W/F=0.60$ g.s/mL).....</i>	74

Índice de figuras

<i>Figura 1.1. Cadena de valor de la industria petroquímica</i>	8
<i>Figura 1.2. Reacciones en la ODH de etano.</i>	12
<i>Figura 2.1. Representación de un reactor de lecho fijo</i>	20
<i>Figura 2.2. Importancia industrial del etileno.</i>	21
<i>Figura 2.3. Comparación de las estructuras cristalinas de (a) $\beta - VOPO_4$ y (b) $\epsilon - VOPO_4$.</i>	22
<i>Figura 3.1. Esquema experimental de la preparación de los catalizadores mäsicos de vanadil fosfato.</i>	28
<i>Figura 3.2. Esquema experimental de la preparación de los catalizadores mäsicos de hierro vanadil fosfato.</i>	30
<i>Figura 3.3. Esquema de la rampa de calcinación de los catalizadores mäsicos y soportados preparados.</i>	32
<i>Figura 3.4. Equipo de sorción de N_2.</i>	34
<i>Figura 3.5. Equipo de Temperatura programada de reducción-desorción.</i>	35
<i>Figura 4.1. Isotermas de sorción de N_2 del soporte, el oxido de vanadio y los catalizadores mäsicos FeVOP (1) y FeVOP (2).</i>	42
<i>Figura 4.2. Isotermas de sorción de N_2 de los catalizadores soportados del grupo FeVOP (1).</i>	44
<i>Figura 4.3. Perfiles de TPR-N_2 de los catalizadores soportados en $\gamma - Al_2O_3$ de la serie FeVOP (1).</i>	45
<i>Figura 4.4. Tendencia lineal entre el porcentaje en peso de los catalizadores mäsicos soportados en sobre $\gamma - Al_2O_3$.</i>	47

Figura 4.5. <i>Perfiles de TPD – NH₃ de los catalizadores máxicos, del soporte catalítico ($\gamma - Al_2O_3$) y del catalizador soportado FeVOP-Al (1:10).</i>	50
Figura 4.6. <i>Perfiles de TPD – NH₃ de los catalizadores máxicos (a), del soporte catalítico ($\gamma - Al_2O_3$) y del catalizador soportado FeVOP-Al (1:10) (b).</i>	52
Figura 4.7. <i>Espectros Raman de los catalizadores FeVOP (1), FeVOP (2) y FeVOP (1:10) en comparación con los catalizadores VOP y V₂O₅.</i>	54
Figura 4.8. <i>Difractograma del óxido de vanadio (V₂O₅).</i>	56
Figura 4.9. <i>Difractogramas de los catalizadores máxicos VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2).</i>	57
Figura 4.10. <i>Difractogramas de los catalizadores soportados FeVOP (1:10) y FeVOP (1:15) y FeVOP (1:20) comparados con el soporte catalítico ($\gamma - Al_2O_3$).</i>	59
Figura 4.11. <i>Imágenes SEM de la muestra del catalizador VOP con un aumento de x6000 (a) y x25000 (b).</i>	60
Figura 4.12. <i>Imágenes SEM de la muestra del catalizador FeVOP (1) con un aumento de x6000 (a) y x25000 (b).</i>	61
Figura 4.13. <i>Imágenes SEM de la muestra del catalizador FeVOP (2) con un aumento de x6000 (a) y x25000 (b).</i>	62
Figura 4.14. <i>Imágenes SEM de la muestra del catalizador FeVOP (1:10) con un aumento de x6000 (a) y x25000 (b).</i>	63
Figura 4.15. <i>Imágenes SEM de la muestra del catalizador FeVOP (1:15) con un aumento de x6000 (a) y x25000 (b).</i>	63

- Figura 4.16.** Estructura atómica de las fases de $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ (izq) y $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (der) orientada de manera tal que esté orientada en $[001]$ $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ y $[100]$ $VOPO_4$. (esferas- rojo - O, esferas azul - P, esferas amarillo - V; átomos de H se omiten por simplicidad). 67
- Figura 4.17.** Conversión de etano en función de la temperatura de $\gamma - Al_2O_3$, Fe_2O_3 , V_2O_5 , VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2) (condiciones de reacción: Rango de T: 300-550 °C, $C_2H_6 / O_2 = 1/1$ y $W/F=0.60$ g.s/mL constante). 68
- Figura 4.18.** Selectividad del etano en función de la conversión de: $\alpha - Fe_2O_3$, V_2O_5 , FeVOP (1) y FeVOP (2) (condiciones de reacción: Rango de T: 500 °C $C_2H_6 / O_2 = 1/1$ y Rango de $W/F=1.00 - 0.14$ g.s/mL)..... 69
- Figura 4.19.** Conversión de etano en función de la temperatura de los catalizadores soportados sobre $\gamma - Al_2O_3$: FeVOP-Al (1), FeVOP-Al (1:05), FeVOP-Al (1:10), FeVOP-Al (1:15), FeVOP-Al (1:20) y FeVOP (1:25) (condiciones de reacción: Rango de T: 300-550 °C, $C_2H_6 / O_2 = 1/1$ y $W/F=0.60$ g.s/mL constante)..... 71
- Figura 4.20.** Selectividad del etano en función de la conversión de los catalizadores soportados sobre $\gamma - Al_2O_3$: FeVOP-Al (1), FeVOP-Al (1:05), FeVOP-Al (1:10), FeVOP-Al (1:15), FeVOP-Al (1:20) y FeVOP (1:25) (condiciones de reacción: Rango de T: 500 °C, $C_2H_6 / O_2 = 1/1$ y Rango de $W/F=1.00 - 0.14$ g.s/mL)..... 72
- Figura A.1** Cromatogramas de conversión de etano del catalizador V_2O_5 utilizando el detector FID.....86
- Figura A.2** Cromatogramas de conversión de etano del catalizador VOP utilizando el detector FID.86

Figura A.3 Cromatogramas de conversi3n de etano del catalizador FeVOP (1) utilizando el detector FID.	87
Figura A.4 Cromatogramas de conversi3n de etano del catalizador FeVOP (2) utilizando el detector FID.	87
Figura A.5 Cromatogramas de conversi3n de etano del catalizador FeVOP-Al (1:10) utilizando el detector FID.	88
Figura A.6 Cromatogramas de conversi3n de etano del catalizador FeVOP (1:15) utilizando el detector FID.	88
Figura A.7 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del (VOPO ₄)	89
Figura A.8 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del [Fe] _{0.14} (VO) _{0.86} PO ₄	89
Figura A.9 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del [Fe] _{0.21} (VO) _{0.79} PO ₄	90
Figura A.10 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del [Fe] _{0.14} (VO) _{0.86} PO ₄	90
Figura A.11 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del [Fe] _{0.21} (VO) _{0.79} PO ₄	91

CAPITULO I

1. INTRODUCCION

1.1.OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo General

El propósito de este trabajo es el desarrollo de catalizadores basados en óxidos de vanadil fosfato y óxidos de hierro vanadil fosfatos máxicos y soportados en γ -alúmina mediante el método de impregnación húmeda con evaporación del solvente para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

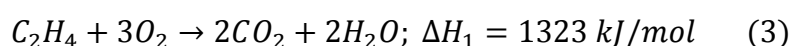
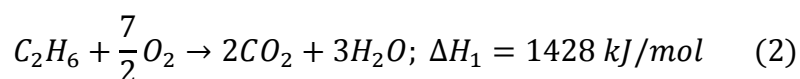
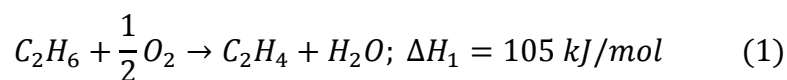
1.1.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar los catalizadores de vanadil fosfato mediante el método de ladwig y hierro vanadil fosfato mediante una modificación al método de ladwig y soportar estos catalizadores en γ -Alúmina.
- Caracterizar los catalizadores preparados mediante las siguientes técnicas: sorción de N_2 (Método BET), reducción a temperatura Programada con H_2 ($TPR - H_2$), desorción a temperatura Programada con NH_3 ($TPD - NH_3$), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía laser Raman (LRS) y microscopia electrónica de barrido/Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).
- Evaluar la conversión, la selectividad y el rendimiento a etileno de los catalizadores en la deshidrogenación oxidativa de etano.

1.2. PANORAMA GENERAL

El etileno es una materia prima importante para muchos procesos químicos; tradicionalmente el etileno es producido por craqueo a vapor a partir de etano (C_2H_6) que es el segundo hidrocarburo con mayor presencia en el gas natural después del metano [1], sin embargo, el craqueo a vapor adolece muchas limitaciones como son las altas presiones, elevadas temperaturas de trabajo y la formación de coque.

Una alternativa prometedora a este proceso es la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) que ofrece ventajas tales como el tiempo de contacto corto, operación adiabática y reducidos volúmenes de reactor [2]; En el proceso de ODH las reacciones son irreversibles y exotérmicas; el sistema de reacciones está representado por las ecuaciones [3]:



La principal desventaja de la ODH de etano es que el rendimiento a etileno está limitado por las reacciones de oxidación total no deseadas tanto de etano como de etileno producido a dióxido de carbono [3]. Esta alternativa es considerada como una alternativa más verde, principalmente debido a su menor demanda de energía. La ODH de alcanos inferiores, tales como etano, propano y butano resulta atractiva debido al interés en la explotación eficiente de los alcanos. Con el éxito del desarrollo de la ODH será posible el alto rendimiento en la conversión a olefinas, a través de volúmenes muchos menores de los alcanos.

Una intensa actividad de investigación se lleva a cabo para desarrollar catalizadores para la ODH de etano, una de las razones principales es que en el

craqueo al vapor, el etileno es el producto preferido. La mayoría de los trabajos [2, 8, 9, 14-24, 32-38] se centran en algunos aspectos específicos que pueden afectar a la reactividad de los catalizadores estudiados. Por ejemplo, en el caso de catalizadores de óxido de metales soportados, además de los aspectos morfológicos habituales, algunas de las características importantes que afectan el rendimiento son: el grado de aglomeración; características ácido-base; el estado de valencia del metal bajo condiciones de reacción; las propiedades electrónicas de los catalizadores, etc.

Un factor clave en el diseño de catalizadores eficientes para la ODH de alcanos es el aislamiento de los sitios activos; por lo tanto, la sustitución isomorfa de especies activas de metal, por ejemplo, vanadio, en materiales microporosos y mesoporosos es una estrategia atractiva para el diseño de nuevos catalizadores para esta reacción. El principal inconveniente de estos sistemas es que no siempre mantienen la estructura si se incorporan altos contenidos de metal; además, las especies vanadio incorporados a veces pueden ser retirados fácilmente de la estructura durante la reacción. En muchos casos, el catalizador se ha conseguido simplemente depositando la fase activa por impregnación sobre estos soportes de alta área superficial como γ -alúmina [4].

1.3. ANTECEDENTES HISTORICOS

El vigoroso desarrollo de la sociedad humana en la segunda mitad del siglo 20 se ha sustentado en el uso de petróleo y gas como fuentes de energía y de materia prima.

La producción de hidrocarburos líquidos en el Perú en el 2013 alcanzó 168,000 barriles diarios, mientras que la producción fiscalizada de gas natural fue de 1.18 millones de pies cúbicos, 23 veces superior a la registrada en el 2003 [5].

La producción mundial anual de etileno durante los últimos años se representa en la Tabla 1.1. La producción de etileno ha mostrado un aumento gradual en

los últimos años. En Europa occidental y Japón, más del 80% de etileno se produce a partir de la nafta, la materia prima de etileno [6].

Tabla 1.1. Producción anual de etileno. [7]

Año	Capacidad global de producción de etileno (millones de toneladas)
2007	120
2008	127
2009	130
2010	138
2012	141
2015	160

Un gran número de documentos abordan el estudio de las propiedades catalíticas de los catalizadores basados en óxido de vanadio en ODH de propano y etano. Los primeros informes sobre catalizadores de vanadio soportados en *MgO* para ODH el propano y n-butano se publicaron en 1988; desde entonces, se han investigado muchos sistemas para la ODH de etano basados en óxido de vanadio. Se ha encontrado que el rendimiento de los catalizadores también depende de las características de los soportes y la naturaleza de las especies activas formadas sobre estos soportes.

La γ -alúmina es un soporte catalítico muy utilizado en la síntesis de catalizadores para ODH, que posee un área superficial elevada además de estabilidad térmica y química (dentro de un intervalo dado de temperatura) y resistencia mecánica.

1.4. IMPORTANCIA DEL TRABAJO

El etano es el segundo componente principal del gas natural, lo que lo hace una fuente potencial de etileno; en nuestro país, el desarrollo de catalizadores para la obtención de etileno a partir de la deshidrogenación oxidativa de etano permitiría un importante avance ya que poseemos un elevado potencial gasífero con reservas probadas de gas natural.

El etileno se utiliza industrialmente para sintetizar polímeros, estireno, óxido de etileno, cloruro de vinilo y monómeros de acetato de vinilo, hidrocarburos funcionalizados (es decir, dicloroetano, etilbenceno, acetaldehído, y etanol), y muchos otros productos de base e intermedios [4].

Óxidos de vanadio-fósforo ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$) se emplean como catalizadores en varias reacciones de oxidación de hidrocarburos. Los nuevos materiales obtenidos por sustitución de grupos VO^{3+} de ortofosfato de vanadio ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$) con metales trivalentes tales como *Al, Ga, Fe, Cr, Mn* tienen propiedades catalíticas interesantes, mejorando la actividad catalítica de los sistemas de VOP en reacciones de oxidación [8]. Las propiedades físico-químicas de los catalizadores también han sido investigadas con el fin de definir las características que determinan los mejores rendimientos catalíticos [9].

Este proyecto propone el desarrollo y la aplicación de catalizadores basados en hierro vanadil fosfato, soportados en γ -alúmina para la obtención de etileno a partir de la deshidrogenación oxidativa de etano. Se tiene información de investigaciones anteriores [13-20, 28] que catalizadores para deshidrogenación oxidativa de etano a base de vanadio se encuentran entre los más activos y eficientes; lo que se busca en este proyecto es mejorar este proceso y hacerlo energéticamente eficiente, lo que sería de mucha importancia en la industria. Este proyecto pretende estudiar la influencia que tiene sobre el catalizador la utilización de distintas concentraciones de hierro vanadil fosfato soportado en γ -alúmina.

CAPITULO II

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. GAS NATURAL

Recientemente, el gas natural ha cobrado una notoria importancia en el panorama energético mundial debido al descubrimiento de masivas reservas no convencionales de gas en depósitos conocidos como “esquistos” (shale gas, por su denominación en inglés). La revolución del shale gas puede generar en los próximos 30 años lo que se conoce como la “edad dorada del gas natural”. Según los expertos, esto permitiría una transición ordenada desde el uso de las energías fósiles hacia las energías renovables. Sin duda alguna, el gas natural será una de las fuentes que va a liderar el desarrollo energético mundial en las próximas décadas [7].

El Perú no ha sido ajeno a esta tendencia global. A principios de la década de los ochenta, se descubrió uno de los yacimientos con mayor potencial gasífero en la zona sudamericana, el campo de Camisea (en la selva sur de la región Cusco). En el año 2000, el Estado peruano llevó a cabo las licitaciones internacionales para dar en concesión el desarrollo de las actividades de explotación del Lote 88 (el principal bloque del yacimiento Camisea) a distintos operadores privados, así como las actividades de transporte y distribución por red de ductos del gas natural, lo que a partir de entonces se denominó el Proyecto Camisea. Perú esperó cuatro años luego de la adjudicación (hasta agosto de 2004) para su puesta en operación comercial. Durante este tiempo se realizaron estudios de ingeniería, el desarrollo y la construcción de la infraestructura para transformar las reservas de Camisea en una fuente de energía comerciable y disponible para abastecer a la economía nacional [7].

El gas natural de Camisea ha sido la fuente clave de energía para sostener el crecimiento de la economía peruana (tasas por encima de 6% promedio anual) en los últimos 10 años. Un avance que es consecuencia del boom de las materias primas ocurrido en la última década, la modernización de la economía peruana por su inserción en la economía global y las reformas estructurales de mercado aplicadas en los últimos años [7].

Latinoamérica (incluido Centroamérica) tiene 4% de las reservas probadas de GN en el mundo. Venezuela posee el mayor volumen (197 TCF), muy superior al del resto de países de esta región [7].

2.1.1. EL GAS NATURAL Y SUS USOS

El GN se ha utilizado de dos maneras: como fuente de energía (energético) y como materia prima, como por ejemplo en la industria petroquímica (no energético).

a. Uso energético

El GN comercial es una mezcla de hidrocarburos simples que se encuentra en estado gaseoso y está compuesta, aproximadamente, por 95% de metano (CH_4), la molécula más simple de los hidrocarburos. Es una de las fuentes de energía más limpias y respetuosas con el medio ambiente, ya que contiene menos dióxido de carbono y produce menores emisiones a la atmósfera. Es, además, económica y eficaz, una alternativa segura y versátil, capaz de satisfacer la demanda energética. Tiene también aplicaciones diversas: cocción de alimentos, calefacción de ambientes, combustibles para motores de combustión interna, etc. Al no contener azufre ni plomo, su uso representa una disminución de hasta 97% de emisiones contaminantes con respecto a los combustibles líquidos, lo que favorece el cuidado del medio ambiente [7].

El GN es un combustible económico para la generación de electricidad y reducido impacto ambiental. En el sector industrial, reemplaza ventajosamente a otros combustibles, como el carbón o el querosene, siendo ideal para la industria de la cerámica, cemento, fabricación de vidrio, entre otros, que emplean varios tipos de equipos (hornos, secadores y calderas). También brinda beneficios al sector residencial, comercial y de transporte, por ser una fuente de energía más barata y menos contaminante, y representa ahorros significativos frente a los combustibles que habitualmente se utilizan en estos sectores [7].

b. Uso no energético

El GN también es utilizado como materia prima en la industria petroquímica y para la producción de amoníaco y urea en la industria del fertilizante. El metano y el etano constituyen la materia base en procesos fundamentales de la petroquímica. Todos estos fabricados se consideran punto de partida para obtener una amplia gama de productos comerciales [7].

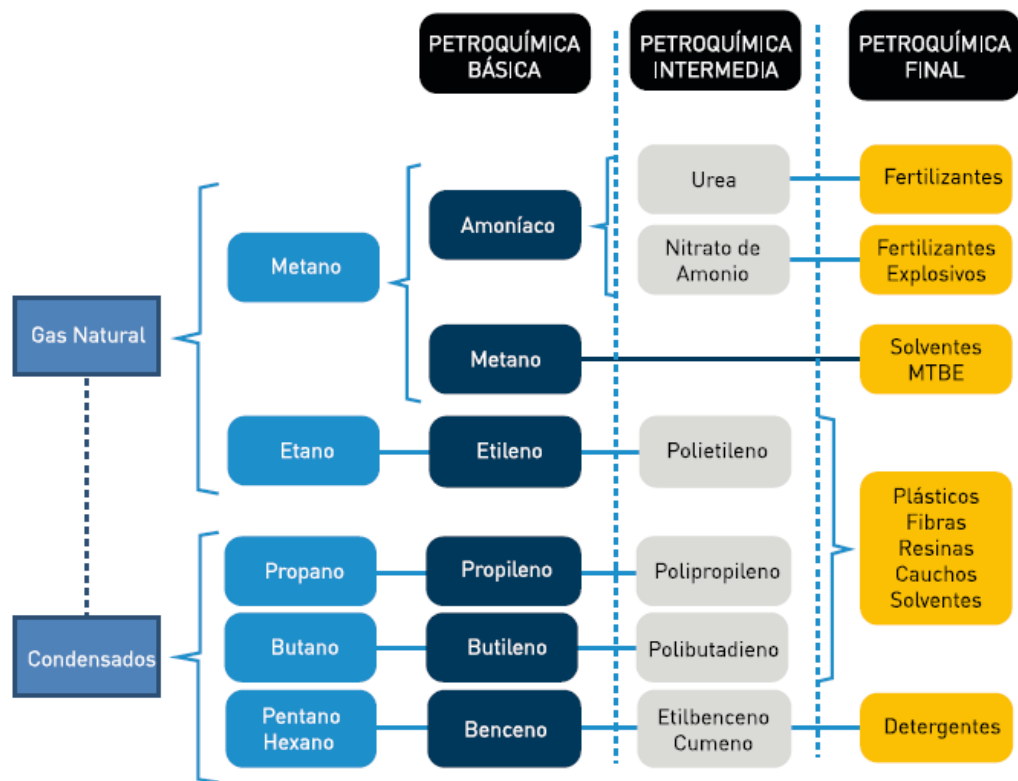


Figura 1.1. Cadena de valor de la industria petroquímica. [7]

2.2. ETANO

El gas natural está compuesto aproximadamente por un 70 por ciento de metano, 10 por ciento de etano y 15 por ciento de propano, según la fuente del gas; también están presentes pequeñas cantidades de otros hidrocarburos y contaminantes [10].

La estructura tridimensional del etano, C_2H_6 tiene la forma de dos tetraedros unidos. Cada átomo de carbono tiene una hibridación sp^3 con cuatro enlaces sigma, formados por los cuatro orbitales híbridos sp^3 . Las líneas punteadas representan enlaces que se alejan del observador, las cuñas representan enlaces que salen hacia el observador, y otras líneas de enlace están en el plano de la página. Todos los ángulos de enlace se aproximan a 109.5° [10].

Tabla 2.1. Estructura química del etano [10].

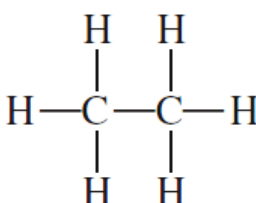
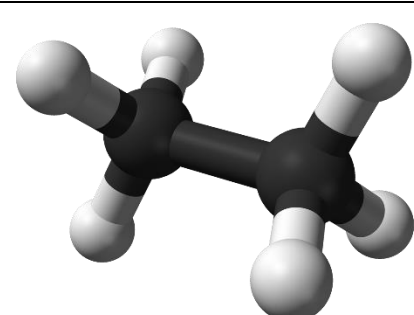
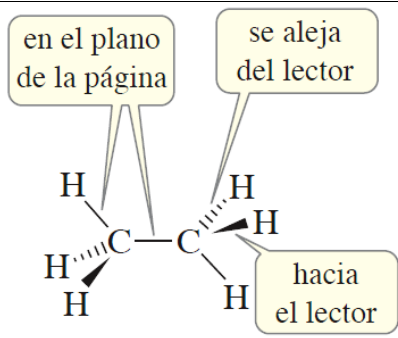
Compuesto	Estructura de Lewis
Etano C_2H_6	
	
	

Tabla 2.2. Fórmulas y propiedades físicas del etano y etileno [10].

Compuesto	N° de carbonos	Estructura	Fórmula	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
Etano	2	$H - (CH_2)_2 - H$	C_2H_6	-89	-183
Etileno (etileno)	2	$CH_2 = CH_2$	C_2H_4	-104	-169.2

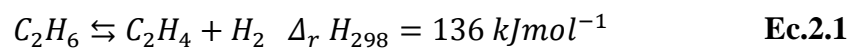
2.3. DESHIDROGENACION OXIDATIVA DE ETANO (ODHE)

El proceso más utilizado en la industria para la producción de etileno es el craqueo con vapor de hidrocarburos. Este proceso se realiza a altas temperaturas (aprox. 800 °C) con altas corrientes de reactivos. Los materiales adecuados tienen que ser resistentes al calor, debido a que se alcanzan temperaturas de hasta 1100 °C en los tubos de reacción. A pesar de ser un estándar para la producción de etileno, el craqueo a vapor tiene desventajas.

Es un proceso muy intensivo en energía; la energía total demandada para producir etileno es $16 \text{ GJ } t^{-1}$ en el caso de etano como materia prima y $23 \text{ GJ } t^{-1}$ si se utiliza nafta como materia prima. Una parte del producto de la corriente de gas efluente combustiona para generar calor, lo que conduce a la formación de CO_2 y NO_x . 1 a 1,6 t de CO_2 se producen por tonelada de etileno, a través de este calentamiento externo. Además, cantidades notables de coque se forman en el interior de las paredes del reactor, por lo que requiere hacer periódicamente un mantenimiento al reactor para la eliminación de coque.

2.3.1. Deshidrogenación de etano

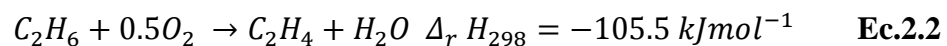
La deshidrogenación catalítica de alcanos se ha aplicado industrialmente desde la década de 1930. El proceso es fuertemente endotérmica y equilibrio limitado, se lleva a cabo en reactores de lecho fijo [11].



Razones termodinámicas hacen obligatorias que se utilice altas temperaturas y bajas presiones. Por ejemplo, a presión atmosférica, se requieren temperaturas de reacción de 550°C y 700°C para alcanzar conversiones de equilibrio de etano de 10% y 40%, respectivamente. Las altas presiones desplazan el equilibrio hacia etano [11].

2.3.2. Deshidrogenación oxidativa de etano: Consideraciones mecanicistas

En contraste con los procesos antes mencionados, la deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) no se ha aplicado a gran escala todavía. Su ventaja en la deshidrogenación es más conceptual, es decir, alta conversión de etano, temperaturas de reacción potencialmente más bajas (alrededor de 400-600°C) en comparación con el craqueo a vapor, y el hecho de que la reacción es exotérmica, ha estimulado un interés creciente en este proceso (Ecuación 2.2.) [11].



Alcanos de cadena corta, en particular el etano que se extrae de gas natural convencional y gas de esquisto, son baratos y abundantes y, por lo tanto, es una materia prima adecuada para la deshidrogenación oxidativa. Sin embargo, se

requieren grandes diferencias prácticas en comparación a las establecidas en el craqueo a vapor. En primer lugar, O_2 se añade a la alimentación, imponiendo así medidas de seguridad adicionales para prevenir la fuga térmica de la reacción y las explosiones resultantes. En segundo lugar, el desarrollo de catalizadores adecuados es particularmente difícil, porque los productos de olefinas tienden a ser más reactivos que los alcanos que reaccionan [11].

Debido a que el etano se convierte en etileno a través del proceso de deshidrogenación, parte de la oxidación total puede tener lugar a la formación de CO y CO_2 , así como el agua. Esta última vía de reacción se origina a partir de la inserción de oxígeno en el enlace $C - H$ durante la activación primaria o en la adición de oxígeno al etileno, como se muestra en la Figura 1.2 [11].

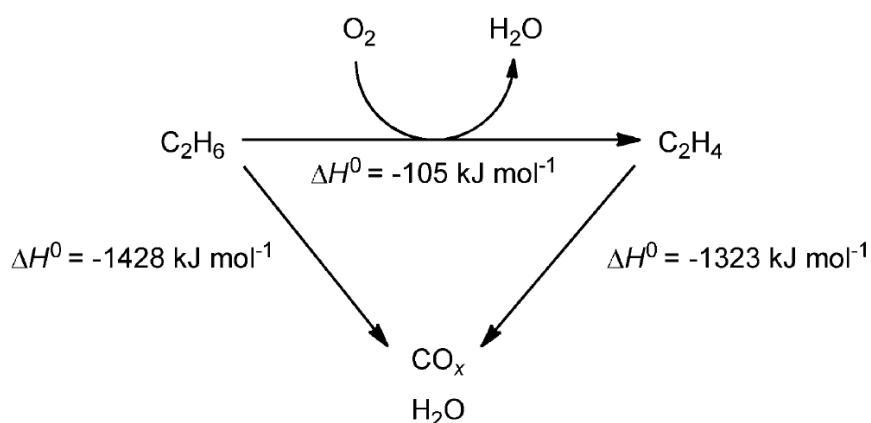


Figura 1.2. Reacciones en la ODH de etano [11].

Debido a que la última reacción podría involucrar aniones de oxígeno o átomos de oxígeno electrófilos, es importante prevenir la re-adsorción de etileno y separarlo del O_2 . Considerando que tales compuestos oxigenados son intermediarios en la ruta a la oxidación total, muchos de los usos específicos de, por ejemplo, etileno, tales como polimerización, requieren muy alta pureza de las olefinas [11].

La selectividad casi completa para una sola olefina sólo es factible con etano como materia prima, porque etileno es el único producto de deshidrogenación posible y es suficientemente no reactivo hacia la adición de oxígeno. La rotura del enlace $C - C$ de etano o etileno, que resulta en la formación de CH_4 , es poco probable bajo la mayoría de condiciones [11].

Como se ha visto, la deshidrogenación oxidativa de etano es una ruta prometedoras hacia la conversión a etileno con altos rendimientos. Los catalizadores ya investigados en trabajos anteriores tienen como principal característica altas conversiones pero con bajas selectividades; esto ha incentivado el interés de muchos investigadores hacia el desarrollo de catalizadores adecuados y las interacciones a nivel molecular para mejorar la selectividad a etileno con una conversión adecuada.

2.4. CATALIZADORES

En los procesos catalíticos heterogéneos el catalizador es el corazón del sistema reaccionante [12].

2.4.1. Características del catalizador

Las propiedades más importantes que debe reunir un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

- La actividad: Se define como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. [12].
- La selectividad: Propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción [12]. Algunas reacciones como la ODH de etano pueden generar reacciones paralelas los cuales generan una mezcla de productos cuya

separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

- La estabilidad: Propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento [12].

En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

- a) Envejecimiento. Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica a causa de la recristalización o fusión mutua (“sinterizado”). Esto ocurre principalmente por altas temperaturas de funcionamiento [12].
- b) Ensuciamiento. Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción que bloquean los centros activos. El caso más frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de “cracking (craqueo) y “reforming” (Pirolisis). El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza [12].
- c) Envenenamiento. Consiste en la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción que están presentes como impurezas en los reactivos y bloquean los sitios del sólido. Casos típicos de envenenamiento son la adsorción de compuestos de azufre (SH_2), de nitrógeno (aminas) y otros como monóxido de carbono y agua. Generalmente el envenenamiento anula el catalizador y debe renovarse [12].

- 2.4.2. Agente activo.** Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química.
- 2.4.3. El soporte.** Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Los metales y la mayoría de los óxidos tienen poca superficie por unidad de masa y como la actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa, es necesario aumentar esta propiedad. Esto puede lograrse por ejemplo, reduciendo el material al tamaño de un grano muy pequeño, del orden de algunos micrómetros, pero este procedimiento además de ser costoso dificulta el manejo del catalizador en el reactor [12].
- 2.4.4.** La solución más apropiada ha consistido en cubrir una sustancia de gran área específica llamada soporte con una delgada capa del agente activo. Por ejemplo un gramo de un metal, cuya superficie es de unos pocos centímetros cuadrados en estado puro, al extenderse sobre las caras de un material altamente poroso con un espesor de 10 nm, alcanza una superficie de 100 m² aproximadamente. En términos estrictos el agente activo no forma una lámina continua sobre el soporte, sino que se distribuye en pequeños gránulos o cristalitas, exponiendo una superficie aún mayor.

Tabla 2.3. *Soportes de uso más frecuentes y superficies específicas respectivas [12].*

Sustancia Soporte	superficie específica (m^2/g cat)
Carbón Activado	500-1500
Gel de sílice	200-800
Alúminas activadas (γ y $\eta - Al_2O_3$)	100-500
Sílico - Alúminas ($SiO_2 - Al_2O_3$)	200-500
Arcillas naturales	100-200
Kieselguhr	~1
α -Alúmina	<1

Respecto a la actividad catalítica del soporte, en la mayoría de los catalizadores ella es mínima o inexistente, su participación se reduce a servir de base o esqueleto a la fase activa. Sin embargo algunos soportes como la gamma-alúmina o la sílico-alúmina usado en catalizadores de reformado desarrollan una acción importante. Ambas sustancias manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional [12].

2.5. CATALIZADORES BASADOS EN VANADIO

Tabla 2.4. *Recopilación de artículos para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno utilizando diferentes tipos de catalizadores [4].*

Nº.	T (°C)	W/F (g s ml ⁻¹)	Productividad (g C=C/(g _{cat}))	Catalizador	Referencia
1	510	0.04	0.79	V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	[13]
2	580	0.06	0.43	V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ mesop.	[14]
3	700	0.2	0.15	V/Ti/P/O	[15]
4	550	0.36	0.06	V ₂ O ₅ -TiO ₂	[16]
5	550	0.03	0.8	V/P/O-TiO ₂	[17-18]
6	550	0.75	0.03	V/P/O-Al ₂ O ₃	[19]
7	600	0.06	0.63	V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ mesop.	[20]
8	500	–	–	V ₂ O ₅ -ZrO ₂ colloid depos.	[21]
9	570	0.15	0.24	V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	[22]
10	600	0.06	0.53	V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	[23]
11	500	0.31	0.06	V ₂ O ₅ -MgO-SiO ₂	[24]

Los primeros informes sobre catalizadores utilizados en ODH con vanadio soportados en MgO se publicaron en 1988 [25], desde entonces los catalizadores máxicos y soportados sintetizados a base de vanadio están siendo investigados con mucha intensidad, las principales investigaciones se centran en óxido de vanadio soportados.

En la tabla 2.4 se comparan las actividades de diferentes catalizadores en la ODH para la conversión de etano a etileno en las que se usa el óxido de vanadio (V_2O_5) como compuesto precursor para la síntesis de los catalizadores.

Se han aislado especies tetraédricas de VO_4 y V_2O_7 que suponen son las principales especies activas para la selectividad a alquenos; la formación de etileno en catalizadores de vanadio depende de la densidad superficial de óxido de vanadio; durante la ODH las especies de oxígeno superficial, los grupos OH y los oxígenos vacantes son considerados como los intermediarios de reacción en los sitios activos de VO_x [6].

La tabla 2.5 muestra las referencias bibliográficas en las que se sintetizan catalizadores basados en vanadil fosfato ($VOPO_4$) y hierro vanadil fosfato ($FeVOPO_4$) para la deshidrogenación oxidativa del etano.

La reactividad del óxido de vanadio en ODH de etano es altamente dependiente del tipo de soporte. El rendimiento de los catalizadores depende de las características de los soportes y la naturaleza de las especies activas formadas sobre estos soportes. A una densidad de superficie dada, las interacciones entre el vanadio –soporte determinan el tipo de estructura de VO_x formado [6].

Tabla 2.5. Recopilación de artículos basados en la síntesis de catalizadores VOP y Fe-VOP.

Método de Preparación:		Método Ladwig		
Catalizador	Soporte	Condiciones de operación	Finalidad	Referencia
	-	T=150°C y t=16h, (recirculación)	Síntesis de (VPO ₅)(H ₂ O)	G. Ladwig, Z. Anorg. Allg. Chem [26]
	-	T=150°C y t=16h, (recirculación)	Síntesis de (VPO ₅)(H ₂ O)	D. Murphy, L. Interrante. S. Inorg. Vol30. [27]
VOP	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Ladwig method. T _{ODH} : 450, 550 °C	Conversión Etano a etileno	L. Lisi, P. Patrono, G. Ruoppolo. J. Molec. Cat.[28]
	-	T= 110°C	Estructura molecular y cristalinidad de VOPO ₄ .2H ₂ O	R. Tietze. Aust. J Chem.[28]
	TiO ₂	T _{ODH} = 550°C	ODH de etano	P.Ciambelli. Catal. Letters [9]
	-	Ladwig method.	Síntesis de Fe (H ₂ O) _x (VO) _{1-x} PO ₄ .2H ₂ O	K. Melanova et. al [30]
Fe-VOP	TiO ₂	T _{ODH} = 550°C	ODH de etano	P.Ciambelli. Catal. Letters [9]
	-	Ladwig method	caracterización de VOPO ₄ .2H ₂ O	G. Bagnasco. J.Th. Anal.[8]

2.6. REACTOR DE LECHO FIJO

La actividad y la selectividad en la reacción de ODH no sólo dependen de las propiedades del catalizador, también son influenciados críticamente por el reactor [6].

El trabajo se centró en la catálisis en un reactor de lecho fijo tubular en el cual se deposita el catalizador entre rellenos de lana de cuarzo para retener las partículas de catalizador; el reactor de lecho fijo utilizado tiene la estructura de la figura 2.1 en el que el flujo de alimentación controlada fue de arriba hacia abajo. Esta configuración nos permite tener una tasa de permeabilidad alta, permitiéndonos controlar los flujos de gases a distintas velocidades, es decir, el tiempo de contacto del catalizador con los gases.

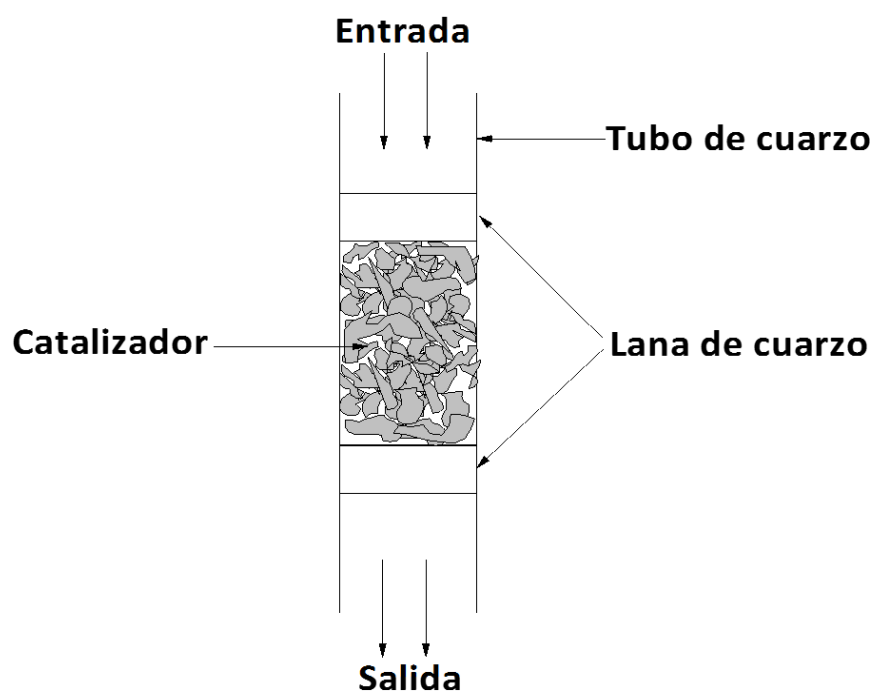


Figura 2.1. Representación de un reactor de lecho fijo [40].

2.7. ETILENO

El etileno es un elemento importante de la industria química. Encabeza la lista de los productos químicos orgánicos producidos en el mundo en términos de volumen. Es un gas incoloro e inflamable con un olor ligeramente dulce. El etileno se utiliza en varias reacciones industriales importantes como la polimerización, oxidación, halogenación, hidrohalogenación, alquilación, hidratación, oligomerización y hidroformilación [6]. Los principales productos químicos derivados del etileno se muestran en la figura 2.2.:

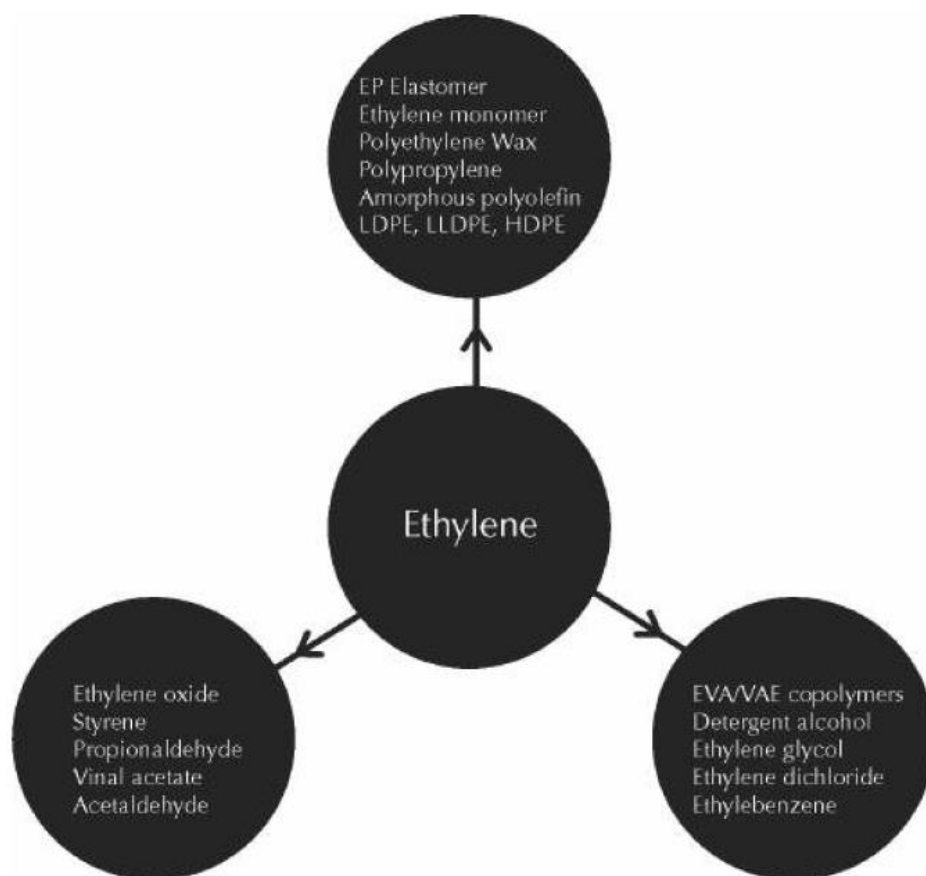


Figura 2.2. Importancia industrial del etileno [6].

2.8. VANADIL FOSFATO

El vanadio es un metal de transición de iones en el que son accesibles varios estados de oxidación de V^{5+} a V^{3+} , y forma varios tipos de fosfatos de vanadilo. $VOPO_4$, muchos de estos han sido evaluados, por ejemplo, como cátodos de baterías de Li.

Catalizadores de óxido de vanadio y fósforo han sido investigados para la deshidrogenación oxidativa parcial de hidrocarburos ligeros. Las especies V^{5+} cumplen un papel importante en la abstracción de átomos de H de alcanos. Sin embargo, fases de vanadil fosfato ($VOPO_4, V^{5+}$) han recibido menos atención en la deshidrogenación oxidativa de alcanos. Algunos trabajos detallan información de la correlación entre las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica en la ODH de etano a etileno con el uso de catalizadores de vanadil fosfato y vanadil fosfato soportado sobre óxidos ($TiO_2, \gamma - Al_2O_3$ y SiO_2) [15, 17, 19, 28, 33-34, 46].

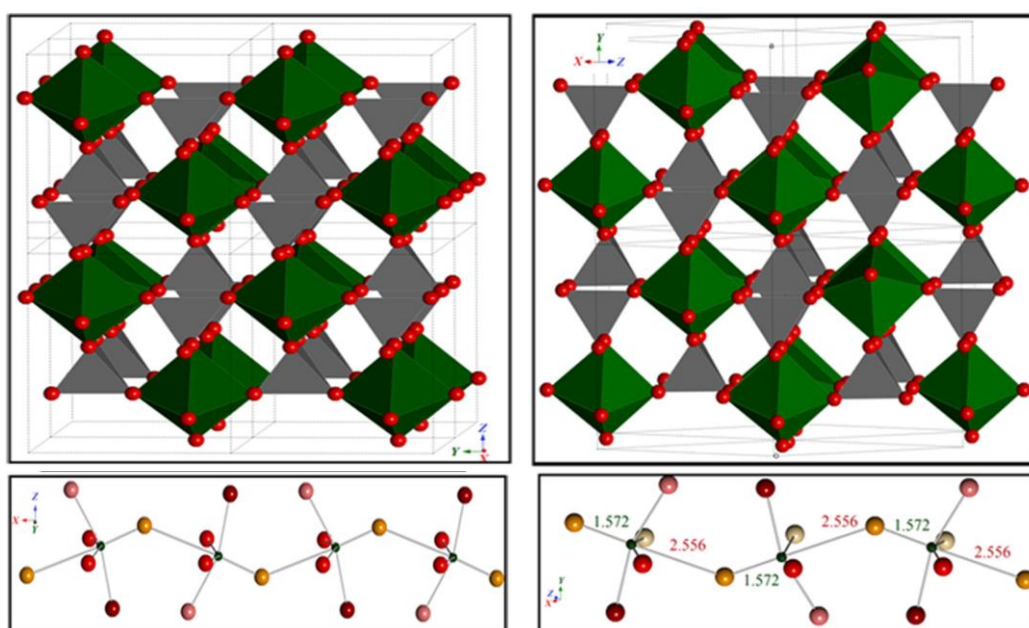


Figura 2.3. Comparación de las estructuras cristalinas de (a) $\beta - VOPO_4$ y (b) $\epsilon - VOPO_4$ [31].

Los óxidos de vanadio fósforo (VOP) son una clase fascinante de catalizadores debido a su diversidad estructural derivada de las diferentes formas en que los octaedros y tetraedros de fosfato de vanadio pueden ser unidos entre sí para dar diferentes sólidos en capas [32]. Las diversidades estructurales y morfológicas del VOP tienen como consecuencia las diferentes actividades catalíticas como la ODH.

Es bien conocido que el $VOPO_4$ tiene una estructura de túnel abierto, y que hay siete diferentes tipos de estructuras cristalinas (Tabla 2.6) que difieren en la disposición de conexión entre los VO_6 octaédricos y las unidades PO_4 tetraédricas [33].

El $\varepsilon - VOPO_4$ fue sintetizado por primera vez en 1996 [31]; con el calentamiento de este a temperaturas de $700^\circ C$ se convierte en la fase β , sorprendentemente, ya que este último tiene un volumen ligeramente más alto, 83.1 \AA^3 vs 82.1 \AA^3 . Las estructuras cristalinas de $VOPO_4$ (V^{5+}) revelan diferente reactividad, se conoce que las fases de $\alpha_I - VOPO_4$, $\alpha_{II} - VOPO_4$ y $\beta - VOPO_4$ tienen estructura similar con $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, donde cada oxígeno ecuatorial de VO_6 comparte una esquina de un PO_4 , con cadenas de vanadilo ordenados en dirección perpendicular, pero el oxígeno de PO_4 que está siendo compartido con VO_6 es diferente, generando diferentes actividades catalíticas [34].

Tabla 2.6. *Número de valencia media del V en VOPO₄ sintetizado y la capacidad reversible [33].*

Fase	Potencial de descarga (V)	Contenido de V⁴⁺ (%mol)	Valencia media del V	Capacidad reversible (mAh/g)
α_I	3.7	4.5	4.95	85.3
	3.7			55
α_{II}	3.7	6.5	4.94	77.5
	3.7			135.0
β	3.9	11.4	4.89	16.7
	3.9			3.5
δ	3.7	4.8	4.95	118.4
	3.7			130.0
ϵ	3.8	1.4	4.99	77.5
	3.8			106.0
ω	3.7	5.3	4.95	85.7
γ	3.7	4.4	4.96	95.2
	3.7			60.0

En general, V_2O_5 se utiliza como fuente de vanadio, y H_3PO_4 se utiliza como una fuente de fósforo. Por lo tanto, se requiere un agente reductor para la síntesis de la fase V^{4+} precursor y se han utilizado una amplia gama de agentes y disolventes [35]. En nuestro caso, se utilizó agua como disolvente.

La sustitución parcial con Fe^{3+} de algunos grupos VO^{3+} en la estructura del $VOPO_4$ resulta en modificaciones considerables de las propiedades redox y ácidas del material, que conduce a una mejora de rendimientos catalíticos en la deshidrogenación oxidativa de etano [9]. Los catalizadores obtenidos con la incorporación de Fe en la estructura, podrían tener interesantes propiedades catalíticas.

CAPITULO III

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS DE PARTIDA

Para la preparación de los catalizadores se utilizaron los siguientes reactivos de partida que se mencionan en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. *Reactivos utilizados en la preparación y soporte de los catalizadores.*

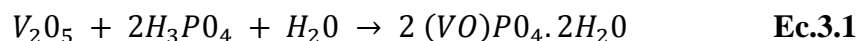
N°	Sustancia	Fórmula molecular	Masa molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
1	Óxido de Vanadio	V_2O_5	181,88	99,99	ALDRICH
2	Nitrato de Hierro (III) nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00	99,99	ALDRICH
3	Ácido Ortofosfórico	H_3PO_4 85wt. % en H_2O	98,00	99,99	ALDRICH,
4	Óxido de aluminio (III)	$\gamma - Al_2O_3$ <50 nm (TEM)	101,96	99,99	ALDRICH
5	Agua desionizada	H_2O	18.01	MiliQ	-

La preparación de los catalizadores se basa en el método de ladwig [26] y se realizó en dos etapas, en una etapa inicial se sintetizó los catalizadores máxicos de vanadil fosfato y catalizadores de hierro vanadil fosfato, luego uno de los catalizadores máxicos de hierro vanadil fosfato (FeVOP-Al (1)) fue soportado sobre γ -alúmina en proporciones de 5%, 10%, 15%, 20% y 25% en peso de catalizador (calculado en % peso respecto al soporte).

3.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MÁXICOS

3.2.1. Síntesis de vanadil fosfato-VOP ((VO)PO₄.2H₂O)

Los catalizadores de vanadil fosfato fueron preparados siguiendo estrictamente el procedimiento del método de Ladwig, que se fundamenta en la siguiente reacción:



La síntesis se realizó en un balón de reacción de 150 mL equipado con un condensador de bolas y una plancha de calentamiento. Se pesó 3.0 g de pentóxido de vanadio (V_2O_5), que es un sólido de color rojizo en forma de polvo y se agregó al balón de reacción que contenía 37 mL de agua desionizada. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente una hora; luego se agregó 16.5 mL de ácido fosfórico (85% H_3PO_4) seguido de otra adición de 35 mL de agua desionizada y se puso a reflujo ($T \approx 150^\circ C$); inicialmente la solución se tornó de color anaranjado y luego de unas horas se forma una suspensión de color amarillo. Luego de las 16 horas se interrumpió el reflujo y el contenido se filtró con ayuda de un embudo con placa porosa de vidrio borosilicato Pyrex y se obtuvo un sólido amarillo. El sólido obtenido se lavó con cuatro alcuotas de 100 ml de agua destilada, seguido por filtración a vacío.

El sólido obtenido se secó a temperatura ambiente por 48 horas y luego se pesó; se obtuvo un rendimiento de reacción del 69.3%. Luego, el catalizador obtenido fue calcinado en una mufla según el esquema de la figura 3.3.

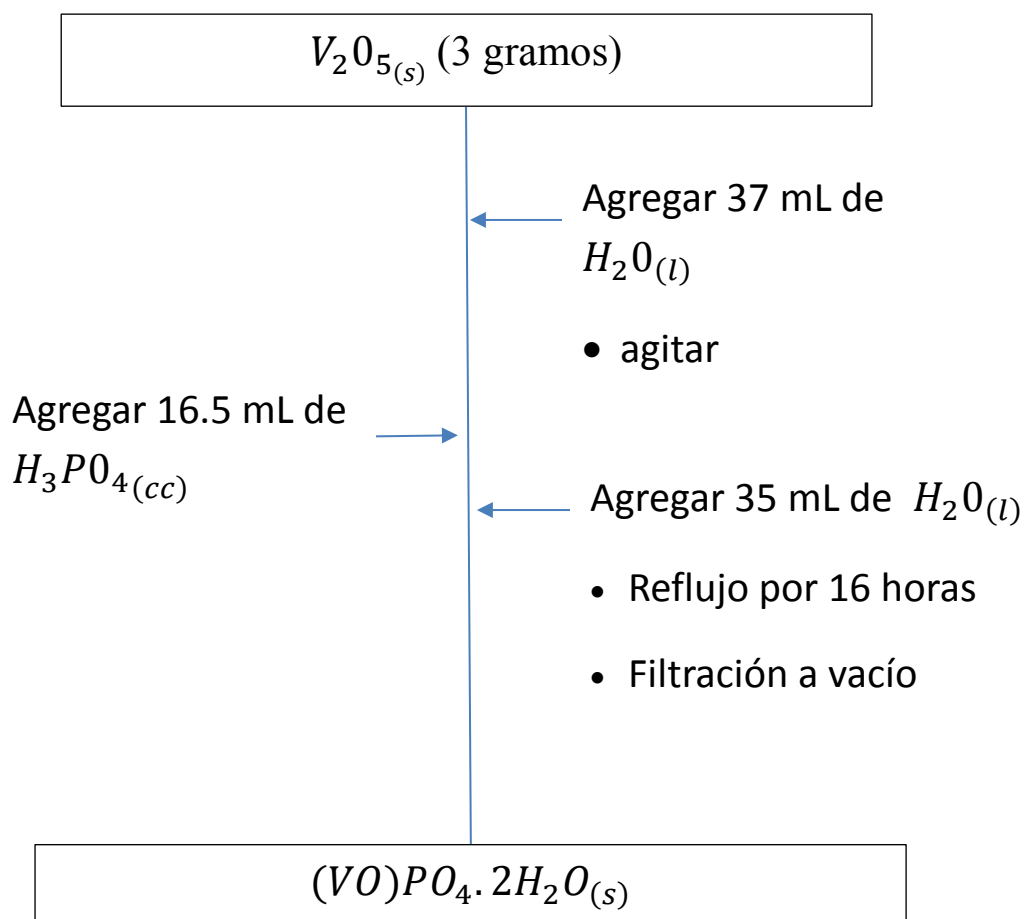
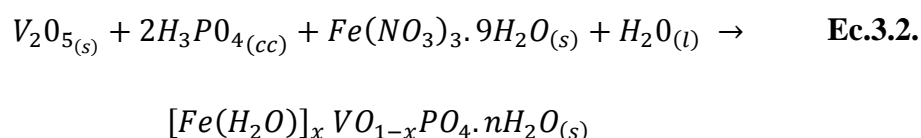


Figura 3.1.: Esquema experimental de la preparación de los catalizadores máxicos de vanadil fosfato.

3.2.2. Síntesis de catalizadores de hierro vanadil fosfato (FeVOP)

Los catalizadores basados en hierro vanadil fosfato $[Fe(H_2O)]_x VO_{1-x}PO_4 \cdot nH_2O$ se prepararon de forma similar al método ladwig, y se fundamenta en la siguiente reacción:



Dónde: $x = 0.14$ para el catalizador FeVOP (1) y $x = 0.21$ para el catalizador FeVOP (2) (valores determinados por la técnica EDS)

Se siguió el mismo procedimiento utilizado para la preparación del catalizador de vanadil fosfato en un balón de reacción de 150 mL acoplado con un condensador de bolas; la modificación al método fueron las diferentes cantidades de reactivos agregados además de la adición a la mezcla de una cantidad de nitrato de hierro (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Las cantidades reactivos adicionados se muestran en la Tabla 3.2.:

Tabla 3.2. *Cantidades de reactivos utilizados en la síntesis de los catalizadores de hierro vanadil fosfato.*

Reactivos	1	2
	$[Fe(H_2O)]_{0.14}VO_{0.86}PO_4$	$[Fe(H_2O)]_{0.21}VO_{0.79}PO_4$
V_2O_5	5.00 g	4.00 g
H_3PO_4	25.4 mL	20.2 mL
$Fe(NO_3)_3$	22.0 g	17.56 g
H_2O	120.00	120.00

Después de 16 h de tiempo de reflujo, las suspensiones se filtraron y los sólidos de color amarillo se lavaron con agua destilada desionizada. Los sólidos filtrados fueron secados a temperatura ambiente por 48 horas. El rendimiento de reacción fue del 48.4 % para la síntesis de $[Fe(H_2O)]_{0.14}VO_{0.99}PO_4$ y del 39.7 % para $[Fe(H_2O)]_{0.21}VO_{0.79}PO_4$.

Luego, los catalizadores obtenidos fueron calcinados en una mufla según el esquema de la figura 3.3.

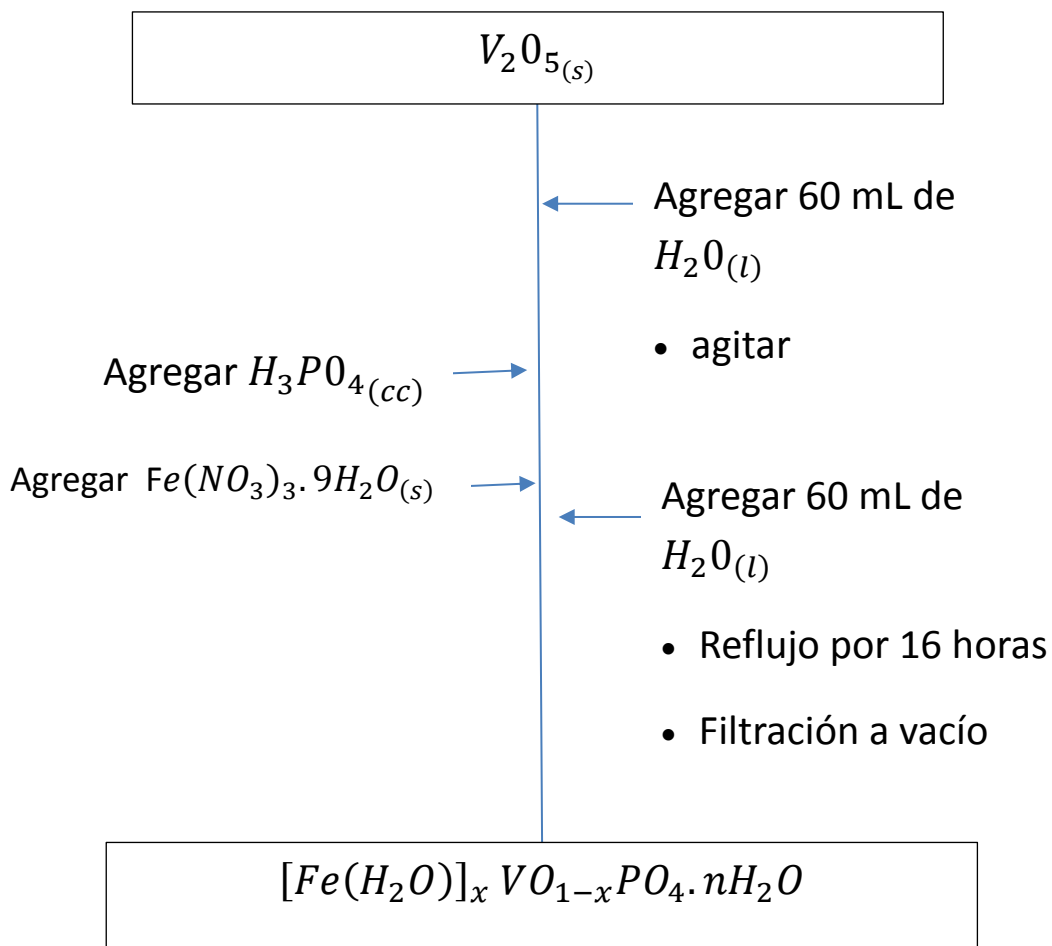


Figura 3.2.: Esquema experimental de la preparación de los catalizadores máxicos de hierro vanadil fosfato.

3.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN GAMMA ALÚMINA ($\gamma-Al_2O_3$)

3.3.1. Soporte de $[Fe(H_2O)]_{0.14}VO_{0.86}PO_4$ sobre $\gamma-Al_2O_3$

El catalizador $[Fe(H_2O)]_{0.14}VO_{0.86}PO_4$ fue soportado en $\gamma - Al_2O_3$ utilizando el método de impregnación húmeda.

Se agregó poco a poco una cantidad de $[Fe(H_2O)]_{0.14}VO_{0.86}PO_4$ previamente pulverizado en 50 mL de una suspensión acuosa de $\gamma - Al_2O_3$ agitada vigorosamente; se agita la mezcla por dos horas y luego se eleva la temperatura a 60 °C hasta la evaporación total del solvente.

Las proporciones de catalizador máxico agregadas a la disolución varían tal que como resultado obtuvimos catalizadores con 5%, 10%, 15%, 20% y 25% en peso de catalizador sobre el soporte de $\gamma - Al_2O_3$.

3.4. CALCINACIÓN DE CATALIZADORES

El esquema de calcinación de los catalizadores se realizó tomando en cuenta los resultados de investigaciones anteriores [51-52] en las que se estudian la descomposición térmica del nitrato de hierro y de vanadil fosfato. Teniendo en cuenta la posible presencia de compuestos nitrogenados, y de compuestos hidratados de vanadil fosfato y hierro vanadil fosfato se calcinaron las muestras en tres etapas, en la primera etapa se eleva la temperatura con una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde la temperatura ambiente (aprox. 20 °C) hasta 150 °C, temperatura en la que se mantiene la mufla por 1 hora; a esta temperatura se asegura la deshidratación por evaporación de H_2O total de la muestra, luego se eleva la temperatura con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 350 °C, temperatura en la que se mantiene la mufla por 1 hora; a esta temperatura los nitratos que pueda contener las muestras son

volatilizadas y eliminadas de los catalizadores como óxidos de nitrógeno (NOx), luego se eleva nuevamente la temperatura con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 550 °C para obtener la fase cristalina deseada, temperatura en la que se mantiene la mufla por 4 horas y se deja enfriar lentamente hasta la temperatura ambiente.

Todos los catalizadores calcinados fueron pulverizados y tamizados a malla -100 μm para su caracterización.

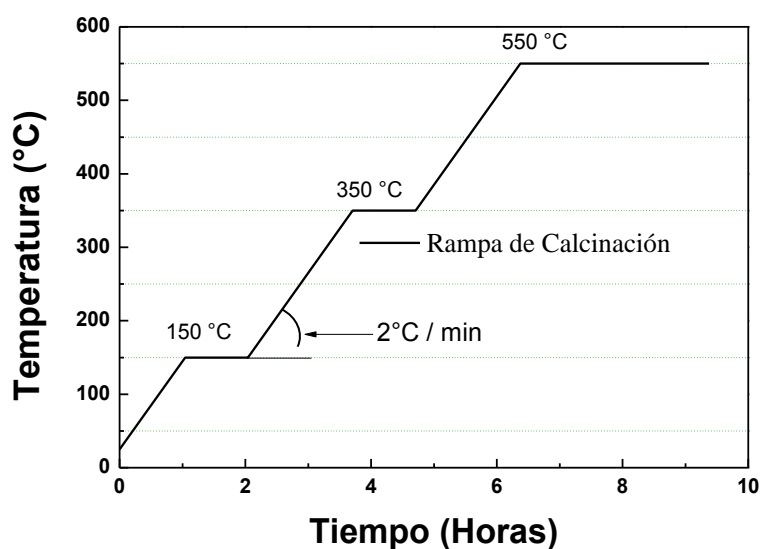


Figura 3.3.: Esquema de la rampa de calcinación de los catalizadores mäsicos y soportados preparados.

La Tabla 3.3 muestra la lista completa de catalizadores investigados; para mayor facilidad de ahora en adelante se les llamará por sus códigos asignados en la Tabla 3.3 mostrado a continuación:

Tabla 3.3. *Catalizadores preparados máxicos y soportados que fueron investigados.*

N°	Tipo	Catalizador	Código
1		$\gamma - Al_2O_3$	$\gamma - Al_2O_3$
2		$\alpha - Fe_2O_3$	$\alpha - Fe_2O_3$
3	Máxicos	V_2O_5	V_2O_5
4		$(VO)PO_4$	<i>VOP</i>
5		$[Fe]_{0.14}VO_{0.86}PO_4$	<i>FeVOP(1)</i>
6		$[Fe]_{0.21}VO_{0.79}PO_4$	<i>FeVOP(2)</i>
7	Soportados	$[Fe]_{0.14}VO_{0.86}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (5% wt)	<i>FeVOP - Al(1:05)</i>
8		$[Fe]_{0.14}VO_{0.86}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (10% wt)	<i>FeVOP - Al(1:10)</i>
9		$[Fe]_{0.14}VO_{0.86}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (15% wt)	<i>FeVOP - Al(1:15)</i>
10		$[Fe]_{0.14}VO_{0.86}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (20% wt)	<i>FeVOP - Al(1:20)</i>
11		$[Fe]_{0.14}VO_{0.86}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (25% wt)	<i>FeVOP - Al(1:25)</i>

3.5. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Las características y los comportamientos fisicoquímicos de los catalizadores estudiados para la deshidrogenaci3n oxidativa de etano fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

3.5.1. Sorci3n de Nitr3geno.

Las propiedades texturales fueron estudiados mediante medidas de sorci3n de N_2 (gas N_2 99% LINDE) a la temperatura de nitr3geno l3quido ($-195\text{ }^\circ\text{C}$) utilizando el equipo Micromeritics GEMINI VII serie t en el Laboratorio de Investigaci3n Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI). Previo a los experimentos de adsorci3n-desorci3n, las muestras fueron desgasificadas en una corriente de He a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. El área de superficie específica se calcul3 de acuerdo con la distribuci3n del método BET (Brunnauer-Emmett-Teller) entre un rango de presiones P/P_0 de <0.05 a 0.33 que seg3n el método corresponde a la adsorci3n física de una monocapa; los puntos de equilibrio se midieron con el programa GAS MICROMERITICS con 30 puntos entre el rango de $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.98$; el tamaño de poro se evalu3 con los datos de desorci3n de N_2 por el método BJH.



Figura 3.4. *Equipo de sorci3n de N_2 .*

3.5.2. Reducción a temperatura Programada con H_2 (TPR- H_2)

La reducción de los catalizadores en un ambiente reductor fue estudiada en el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 con un horno de calentamiento programable que alcanza una temperatura límite de 1100 °C. La técnica consiste en la reducción de las especies metálicas de la muestra de catalizador al ser sometida a una corriente gaseosa reductora (H_2); el gas reductor que se utiliza es el hidrógeno diluido en nitrógeno ($10\% H_2/N_2, N_2$: gas inerte). Los resultados mostrados por el equipo son producto de la variación de concentración del gas reductor como consecuencia de la reducción de las especies.

Los ensayos de reducción a temperatura programada se realizaron en un rango de 25 °C hasta 750°C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de gas ($10\%H_2/N_2$) de 25 mL/min.



Figura 3.5. *Equipo de Temperatura programada de reducción-desorción.*

3.5.3. Desorción a temperatura Programada con NH_3 (TPD- NH_3)

La desorción de NH_3 quimisorbidas sobre los sitios activos de los catalizadores fueron estudiados en el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720 con un horno de calentamiento programable que alcanza una temperatura límite de 1100 °C. La técnica consiste en la desorción de NH_3 previamente quimisorbida sobre la superficie del catalizador. La quimisorción de NH_3 se logra previamente haciendo pasar un flujo de NH_3 (5% NH_3/He) a través de la muestra de catalizador en un tubo reactor de cuarzo en forma de U. Los resultados mostrados es la respuesta del detector de conductividad térmica (TCD) producto de la variación de la composición del gas que pasa a través de la muestra.

En los ensayos, los catalizadores se cargaron en el tubo de cuarzo y fueron sometidos a un purga con gas He a 250°C durante dos horas, luego se disminuyó la temperatura hasta la temperatura ambiente y se le sometió a un flujo de gas que contenía amonio (5% NH_3/He) durante 20 minutos para que se realice la quimisorción del NH_3 , al cabo de este tiempo se cambió a un flujo de gas solo de He y se incrementa la temperatura hasta 100 °C, se espera aproximadamente por 1 hora a que se estabilice la muestra y se elimine las moléculas de NH_3 no quimisorbidas sobre el catalizador; luego, se calienta el horno programable con una rampa de 10°C/min hasta una temperatura de 500 °C bajo flujo de He hasta que la señal regrese a la línea base.

El programa utilizado para la detección de la desorción de NH_3 por conductividad térmica fue mediante el software ChemiSoft TPx#272.

3.5.4. Espectroscopía laser Raman (LRS)

Los espectros Raman se realizaron en un equipo de marca modelo Horiba Yvon XPLOA con una cámara CCD como un detector usando 50X objective, 1800l/mm of grating, un hole de 500 μm , un slit de 100 μm y un

filtro D1. Se utilizó Laser verde con longitud de onda 532 nm sobre un rango de 100-1700 cm^{-1} . La potencia del láser fue de 10mW para los catalizadores *VOP*, *FeVOP* (1) y *FeVOP* (2) y una potencia de 50 mW para el V_2O_5 . Este equipo pertenece al laboratorio de investigación de electroquímica aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.5.5. Difracción de rayos X (XRD).

Se realizó en un difractómetro marca BRUKER, Modelo D8-FOCUS con detector PSD Lynxeye que opera con un tubo de Cu cuya radiación tiene una longitud de onda correspondiente a $K\alpha_1$ -Cu de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. El rango de barrido 2θ se realizó entre $5-60^\circ$ con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de paso de 0.5 seg. El generador de Rayos-X tiene un voltaje de salida del tubo de 40 kV con una corriente de 40 mA. Este equipo pertenece a la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Laboratorio de Difracción de Rayos-X).

3.5.6. Microscopía Electrónica de Barrido/ Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).

La micrografía de las muestras para observar la morfología se realizó en un microscopio de barrido de alta resolución (FEG-SEM), modelo JEOL 7500F, utilizando electrones secundarios con una potencia de 2.00 kV y con aumento de hasta 50.000. Este equipo se encuentra en el Instituto de Química de la Universidad del Estado de Sao Paulo (IQ-UNESP).

3.5.7. Equipo de reacción usado para el testeo de los catalizadores

Para la reacción de deshidrogenación oxidativa se utilizó un reactor de lecho fijo (diámetro interno de 13mm y 40cm de longitud), que tiene incorporado

un termopar tipo K para el seguimiento térmico de la reacción. Se usó una masa de 400 mg de catalizador, mezclado con 800 mg de cuarzo en polvo para evitar los puntos calientes. Todos los catalizadores se tamizaron hasta obtener el mismo tamaño de las partículas del cuarzo (150 μ m). Las concentraciones de los gases de alimentación fueron: 99% N_2 UHP, 5% O_2/N_2 y 0,5% C_2H_6/N_2 .

El flujo total de la alimentación de los gases fue 50mL/min a una relación W/F = 0.48 gs/mL (W: masa del catalizador y F: flujo total del sistema). El rango de temperaturas ensayado en el reactor fue de 250°C hasta 400°C.

Los productos obtenidos fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases VARIAN-450 dotado con una columna empacada Carbopack B y con dos detectores FID (para la detección de etano y etileno) y TCD (para la detección de CO_2). Para evitar la formación de CO y coque se trabajó con exceso de O_2 en la primera reacción con una relación etano: O_2 de 1:1. Se trabajó además con una trampa condensadora ubicada después del reactor para atrapar el vapor de agua formada en la reacción y evitar su detección con el TCD.

La conversión y selectividad fueron calculadas mediante las siguientes expresiones:

$$Conversión = \frac{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]}{2[C_2H_6]_0}$$

$$Selectividad = \frac{2[C_2H_4]}{[CO] + [CO_2] + 2[C_2H_4]}$$

Es importante mencionar que el etileno y el dióxido de carbono fueron los productos mayoritarios detectados en todos los catalizadores. Mediante un balance de carbonos se encontró que las pérdidas de carbono observados en este trabajo no superaron el 5%.

CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. SORCIÓN DE N₂ (MÉTODO BET)

La actividad catalítica de muchos catalizadores está influenciada en gran medida respecto al área superficial de las partículas, puesto que la generación de grietas, hendiduras o poros hace que la superficie expuesta tenga diferentes propiedades, producto del tipo de superficie y de la naturaleza de su porosidad.

La adsorción de gas en la superficie sólida y en los poros es un fenómeno complejo que implica interacciones masa-energía y cambios de fase. La adsorción física de gases es un proceso exotérmico que aumenta con el descenso de la temperatura y aumento de la presión.

En ensayo consiste en la medida de la cantidad molar del gas que se adsorbe y se desorbe sobre la superficie sólida del catalizador a una temperatura constante T ; el ensayo se realiza a la temperatura del nitrógeno líquido en su punto de ebullición (77.35 K a 1atm). Por convención, la cantidad de gas adsorbido se expresa como su volumen en condiciones estándar de temperatura y presión (0 ° C y 760 torr y representado por STP) mientras que la presión se expresa como una presión relativa que es la presión real de gas P dividido por el P_0 presión de vapor del gas de adsorción (llamado adsorbente antes de la adsorción y adsorbato después).

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller) se basa en el concepto de adsorción multicapas respecto a la teoría desarrollado por Langmuir (adsorción en monopacas). Esta teoría incorpora el supuesto fundamental que las fuerzas activas en la condensación de los gases también son responsables de la energía de enlace de adsorción multimolecular. , donde C es una constante:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_m \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde:

V_m : Volumen de la monocapa determinada por la gráfica lineal entre:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_m \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} \text{ VS } \frac{P}{P_0}.$$

El rea superficial BET se determin3 entre el rango de valores $\frac{P}{P_0}$ de 0.05 a 0.3 para todos los catalizadores, a partir de la determinaci3n del volumen de la monocapa V_m :

$$S_{BET} (m^2/g) = 4.356 * V_m \quad \text{Ec. 4.2}$$

El rea superficial microporosa fue determinada utilizando el m3todo $t - plot$, a partir del cculo del espesor de la monocapa (t) utilizando la ecuaci3n de Halsey que utiliza la presi3n relativa (P/P_0) registrada en cada isoterma:

$$t = 3.54 \left[- \frac{5.00}{\ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right]^{1/3} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde t : espesor estadístico de la capa adsorbida.

A partir de esto, la construcción de la curva $t - plot$ muestra la dependencia lineal del volumen de N_2 adsorbido sobre la superficie y el espesor de la capa adsorbida, que permite la determinación de la superficie externa a través de la pendiente a esta curva, según:

$$S_{externa} = \frac{\alpha \left(\frac{cm^3}{g} - \text{\AA}STP \right) * 10^{10} \left(\frac{\text{\AA}}{m} \right) * D \left(\frac{cm^3 \text{ liquido}}{cm^3} - STP \right)}{F * \frac{10^6 cm^3}{m^3}} \quad \text{Ec. 4.4.}$$

Dónde: α : Pendiente, F : Factor de correlación del área superficial, D : factor de corrección de densidad ($cm^3 \text{ liquido}/cm^3 STP$).

Entonces el área microporosa (m^2/g) se determina mediante:

$$S_{microporosa} = S_{BET} - S_{externa} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Las isotermas de la figura 4.1 muestran que a bajas presiones son ligeramente cóncavas respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa elevándose muy rápidamente a medida que la presión relativa se aproxima a la unidad, esto puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida (monocapa) cuyo espesor se incrementa progresivamente a medida que aumenta la presión (multicapas). Las isotermas del V_2O_5 , $FeVOP(1)$, $FeVOP(2)$ y del soporte $\gamma - Al_2O_3$ son características de sólidos micro-mesoporosos y muestran una total reversibilidad en la adsorción-desorción, es decir, una histéresis pequeña en la

desorción de N_2 ; según la clasificación IUPAC, se clasifican como isothermas de tipo IV, característicos de sólidos micro-mesoporosos con bucle de histéresis tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos. La tabla 4.1 muestra los valores del área superficial de los catalizadores mäsicos que son pequeños ($<10 m^2/g$) respecto al área superficial de la $\gamma - Al_2O_3$ ($142 m^2/g$) que es utilizado como soporte catalítico. El tamaño de poro de la $\gamma - Al_2O_3$ fue de 21 nm (tabla 4.1), que fue calculado por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) como se muestra en la gráfica (*), dentro de la figura 4.1.

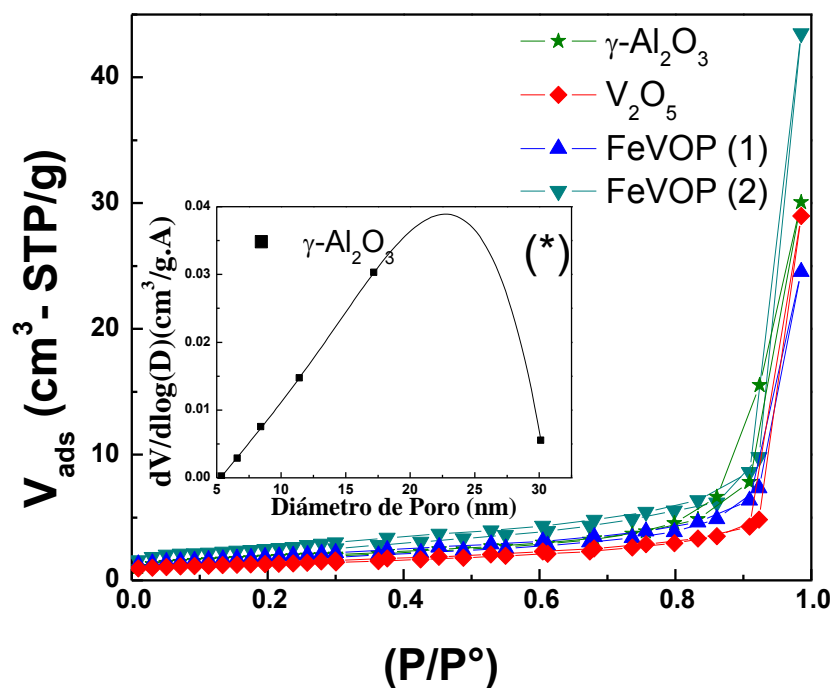


Figura 4.1. Isothermas de sorción de N_2 del soporte, el óxido de vanadio y los catalizadores mäsicos FeVOP (1) y FeVOP (2).

Tabla 4.1. *Propiedades texturales del soporte, el óxido de vanadio y los catalizadores máxicos FeVOP (1) y FeVOP (2).*

Catalizadores	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	Tamaño poro BJH (nm)	Tamaño Cristalita (nm)
$\gamma - Al_2O_3$	142	29	113	21	-
V_2O_5	5	0	5	--	-
FeVOP(1)	7	0	7	--	2.44
FeVOP(2)	9	0	9	--	3.12

Las isothermas de sorción de la gráfica 4.2 muestran el grupo de catalizadores soportados cuyas isothermas tienen forma muy similar a la isoterma de la $\gamma - Al_2O_3$ de la figura 4.1, donde el aumento inicial de la curva se debe a las moléculas adsorbentes que interactúan primero con las regiones más energéticas y luego con las regiones menos energéticas de la superficie. Inicialmente se forma una monocapa y después se produce la unión de moléculas de gas en sitios ya ocupados (formación de multicapas). El aumento abrupto al final es debido a la adsorción de gas a partir de la condensación de N_2 dentro de los poros. Los catalizadores soportados presentan isothermas de tipo IV (micro-mesoporosos) con histéresis de tipo H1 característicos de poros de tipo cilíndrico. La tabla 4.2 muestra que superficies de los catalizadores soportados oscilan entre 104 y 136 m^2/g , mucho mayor que los máxicos en 2 órdenes de magnitud. Los valores uniformes de los tamaños de poro calculados por el método BJH (<15-16> nm), se observa además que los catalizadores soportados muestran en mayor proporción mesoporosidad que microporosidad.

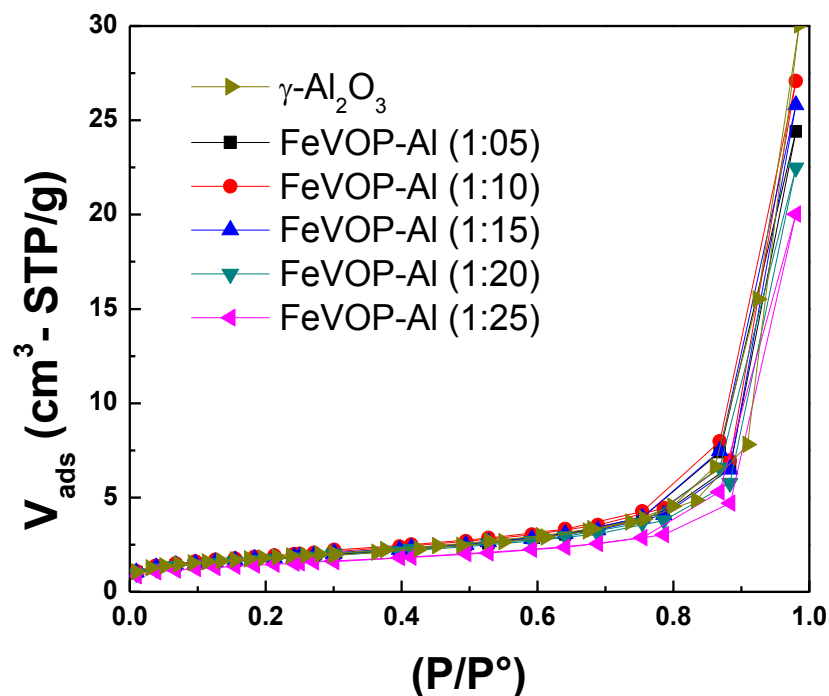


Figura 4.2. Isotermas de sorci3n de N₂ de los catalizadores soportados del grupo FeVOP (1).

Tabla 4.2. Propiedades texturales de los catalizadores soportados del grupo FeVOP (1).

Catalizadores	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	Tamaño poro BJH (nm)
$\gamma - Al_2O_3$	142	29	113	21
FeVOP – Al(1: 05)	137	13	124	15
FeVOP – Al(1: 10)	148	12	136	15
FeVOP – Al(1: 15)	139	14	125	15
FeVOP – Al(1: 20)	134	10	124	16
FeVOP – Al(1: 25)	113	10	103	16

4.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H_2 (TPR- H_2)

Se ha estudiado los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores máxicos de *FeVOP*(1) no soportados y soportados. En la tabla 4.3 se muestran las temperaturas de reducción de las especies soportadas. Los picos de reducción determinan que la reducción de las especies de los catalizadores soportados se realiza en 2 pasos con un perfil similar en todos los catalizadores con un corrimiento ligero de los picos de reducción hacia bajas temperaturas con el aumento de la composición del componente activo (figura 4.3). El pico de reducción mayoritario se encuentra alrededor de 500 °C y el otro, a 572 °C.

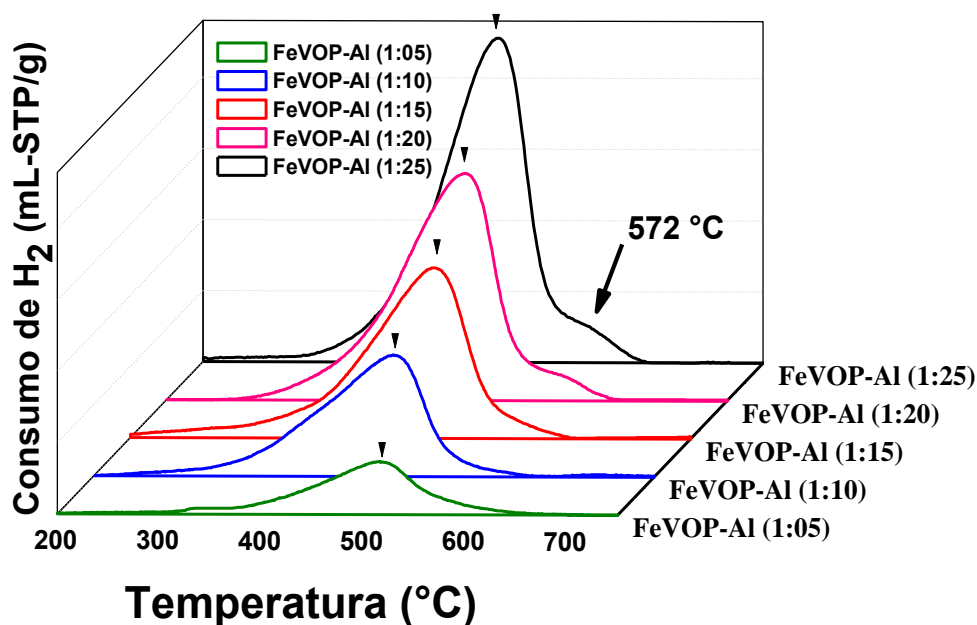


Figura 4.3. Perfiles de TPR - N_2 de los catalizadores soportados en $\gamma - Al_2O_3$ de la serie *FeVOP* (1).

La reducción de las especies de V^{+5} a V^{+3} (ecuación 4.6) y de las especies de V^{+4} a V^{+3} (ecuación 4.7) se da mediante las siguientes reacciones, conforme se plantean en algunas referencias [35-39]:

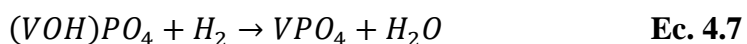
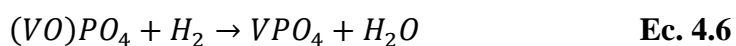


Tabla 4.3. Volúmenes de hidrógeno consumidos por los catalizadores.

Catalizadores	Temperatura (°C)	$V. H_2 - exp.$ (mL-STP/g)	$V. H_2 - teo.$ (mL-STP/g)
FeVOP-Al(1:05)	515	1.23	1.17
FeVOP-Al(1:10)	494	2.62	2.32
FeVOP-Al(1:15)	498	3.59	3.26
FeVOP-Al(1:20)	493	4.55	4.50
FeVOP-Al(1:25)	490	5.95	5.81

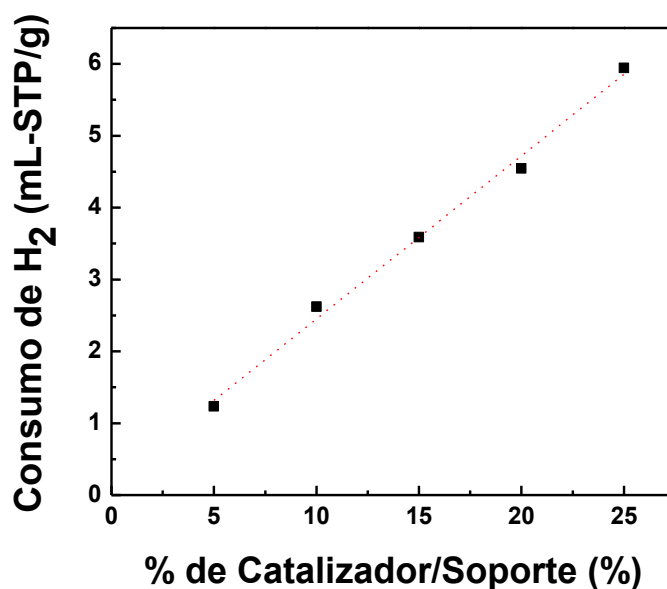


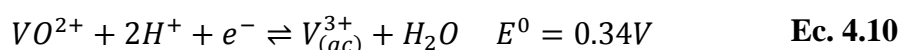
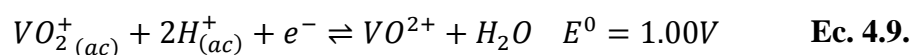
Figura 4.4. Tendencia lineal entre el porcentaje en peso de los catalizadores mäsicos soportados en sobre $\gamma - Al_2O_3$.

Se observa además en la figura 4.3 una tendencia de disminución del tamaño de pico a medida que disminuye el porcentaje de catalizador soportado sobre la $\gamma - Al_2O_3$, esta tendencia lineal es graficada en la figura 4.4, y muestra que las especies que se reducen entre 20 y 750 °C son las que provee el catalizador mäsico *FeVOP - Al(1)*. Además, se hizo el cálculo de los volúmenes de consumo de hidrógeno para reducir las especies, donde el resultado de los datos teóricos coinciden con los experimentales, por lo que podemos afirmar que la ecuación propuesta para la reducción del *FeVOP(1)* es la correcta, estos resultados también comprueban que el soporte no sufre ningún tipo de reducción en el rango de temperatura estudiado.

Los consumos experimentales se calcularon con el uso de la ecuación 4.8 que es la curva de calibración del equipo [40] en el que se tomó como material de referencia la reducción del óxido de plata:

$$V_{H_2}(STP) = 2.3044(\text{Área de pico}) + 0.07 \quad \text{Ec. 4.8}$$

A medida que el porcentaje del catalizador aumenta en el soporte, se observa la formación de un pico a la temperatura aproximada de 572 °C en forma de hombro junto al pico de la reducción de las especies de V^{+5} y V^{+4} , esto se explica a la reducción por zonas, siendo el pico más alto la reducción en la superficie y la formación del hombro producto de la reducción de las especies más profundas en el catalizador.



Las ecuaciones 4.9 y 4.10 muestran que el V^{+5} tiene un potencial de reducción mayor al V^{+4} por lo que el consumo de hidrógeno que se inicia en aproximadamente 350 °C es producto de la reducción superficial de las especies de V^{+5} y V^{+4} , que pasan a ser reducidas a V^{+3} ($(VO)_2P_2O_7$) hasta aproximadamente 650 °C con la reducción total de las especies.

La temperatura de reducción de los catalizadores (~500 °C) implica que a estas temperaturas, las especies V^{+5} y V^{+4} del catalizador tienen una mayor tendencia a reducirse a V^{+3} ; en los ensayos catalíticos de deshidrogenación de etano a etileno se trabajaron a temperaturas incluso mayores (550°C) con lo que es posible que esta facilidad de reducirse pueda cambiar las propiedades catalíticas de estos catalizadores.

Para el rango de temperatura en el que se ha trabajado no es de preocuparse la reducción de las especies de V^{+3} ya que de acuerdo a estudios anteriores esta especie se reduce a temperaturas más altas [30, 32].

Por otra parte, la disponibilidad y el comportamiento de las especies de oxígeno juegan un papel importante en la determinación de la actividad catalítica y

apoya la idea de que la movilidad de las especies de oxígeno nucleofílicas (O^-) en el catalizador es la principal etapa de determinación para la activación del etileno [8, 11, 17, 40].

4.3. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON NH_3 (TPD- NH_3)

La acidez de los catalizadores más importantes fue determinada a partir de la desorción de amoníaco a temperatura programada; esta técnica consiste en lograr, por aumento de la temperatura, la salida de un gas adsorbido en un sólido [41]. Esta técnica nos permitió estimar la concentración y fuerza de los sitios ácidos.

Los resultados fueron obtenidos a partir de la correlación mediante la ecuación 4.11, que es el resultado la curva de calibración del equipo [40].

$$mmol NH_3 STP = 12.913 (\text{Área de pico}) + 0.02 \quad \text{Ec. 4.11}$$

En general se reconoce que el amoníaco es una excelente molécula para probar las propiedades ácidas de catalizadores sólidos, características como su fuerte basicidad y pequeño tamaño molecular permiten la detección de sitios ácidos situados también en poros muy estrechos [42].

En trabajos anteriores, para la determinación de sitios ácidos en la gamma alúmina, se toman los picos de desorción con máximos en el rango de 180-250 °C, 280-330 °C y 380-500 °C que se le atribuyen a la quimisorción de NH_3 sobre sitios ácidos débiles, medios y fuertes respectivamente, entre los cuales no es posible discriminar entre la acidez de Bronsted y Lewis [42-43]

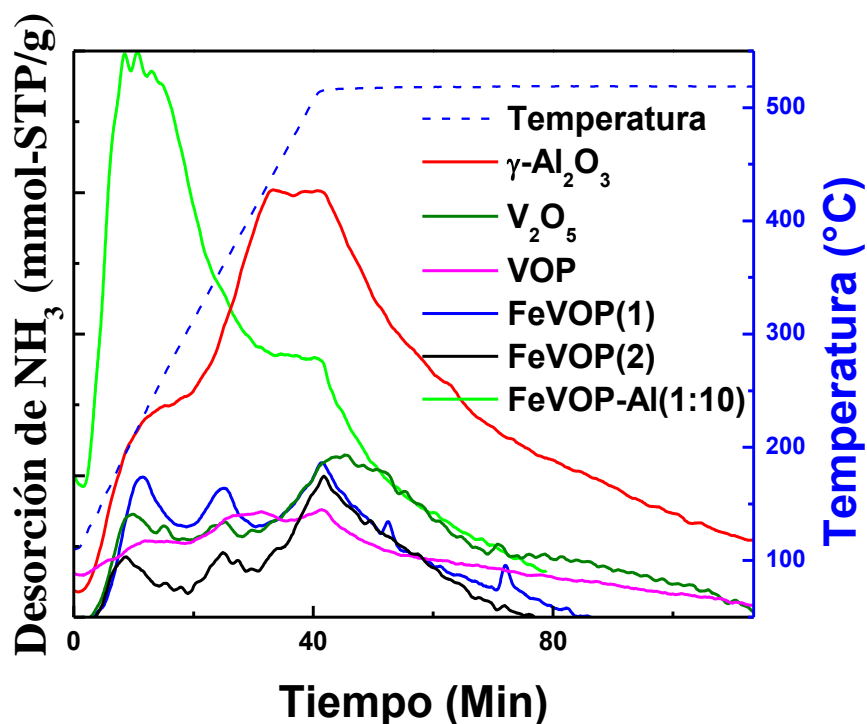


Figura 4.5. Perfiles de TPD – NH_3 de los catalizadores másicos, del soporte catalítico ($\gamma - Al_2O_3$) y del catalizador soportado FeVOP-Al (1:10).

Tabla 4.4. Acidez de los catalizadores por superficie.

Catalizadores	Sitios ácidos ($mmol NH_3 - STP/g$)		
	A	B	C
	<250°C	250-400°C	>400°C
V_2O_5	0.8	1.2	0.9
$\gamma - Al_2O_3$	1.6	3.6	3.5
VOP	0.8	1.2	0.9
FeVOP(1)	1.0	1.4	1.0
FeVOP(2)	0.4	0.6	0.6
FeVOP – Al(1: 10)	5.5	5.4	2.2

Las cantidades de NH_3 desorbidos por gramo de catalizador se enumeran en la tabla 4.4, donde se observa que los catalizadores máxicos presentan una baja adsorción de NH_3 debido a las pequeñas áreas superficiales de los catalizadores máxicos respecto al catalizador soportado FeVOP (1:10) y al soporte ($\gamma - Al_2O_3$), quienes presentan una mayor cantidad de sitios ácidos.

La figura 4.6 muestra que el amoníaco es adsorbido en la superficie de los catalizadores con diferentes fuerzas de adsorción; en los catalizadores máxicos se observan tres picos de desorción entre 150-200°C (sitios ácidos débiles), 300-400°C (sitios ácidos medios) y entre 400-500°C (sitios ácidos fuertes). La cantidad adsorbida de NH_3 y la fuerza de acidez para la alúmina, el catalizador soportado y los catalizadores máxicos mostrados en la tabla 4.4 fueron calculadas tomando como rango los intervalos de 100-250°C para los sitios débiles, de 250 – 400°C para los sitios ácidos medios y de 400-500°C para los sitios ácidos fuertes [42].

Algunos autores informaron que la actividad catalítica da una buena correlación con el número de los sitios ácidos de la $\gamma - Al_2O_3$ [42]. La actividad catalítica de los catalizadores en deshidrogenación oxidativa de etano depende en gran medida de la cantidad de sitios ácidos y la fuerza de estos sitios, los perfiles de $TPD - NH_3$ de la figura 4.6 (b) y la tabla 4.4 muestran que el catalizador soportado FeVOP-Al (1:10) posee mayor cantidad de sitios ácidos débiles y medios, respecto a los otros catalizadores; esto le brinda muchas ventajas en la catálisis de etano a etileno, ya que para la deshidrogenación oxidativa es necesario que el catalizador tenga en mayor proporción sitios ácidos medios.

Estudios previos informaron que las muestras de gamma alúmina con mayor proporción de sitios ácidos débiles y medios muestran un mejor rendimiento catalítico a etileno [43]. En las gráficas de las figura 4.5 y 4.6 y la tabla 4.4 se observa que el soporte catalítico de los catalizadores máxicos ($\gamma - Al_2O_3$) aumenta considerablemente la cantidad de sitios ácidos medios y débiles,

respecto a los catalizadores másicos y además los sitios ácidos medios están en mayor cantidad, que es lo que se busca en este tipo de catalizadores.

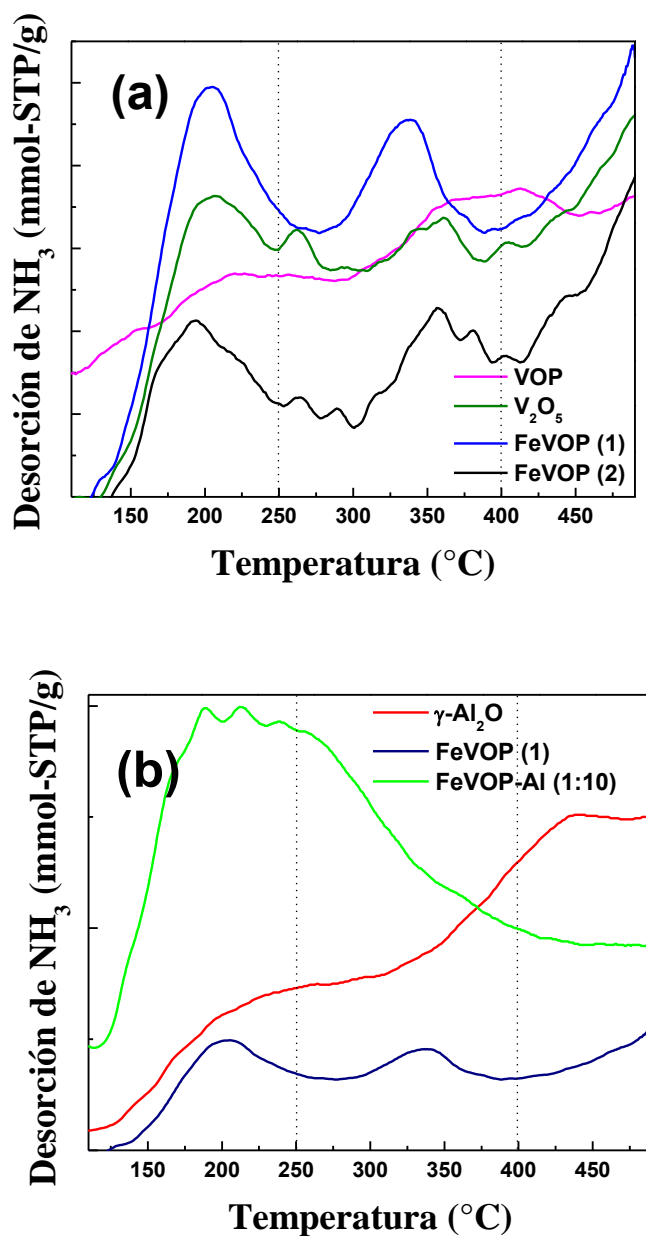


Figura 4.6. Perfiles de TPD – NH₃ de los catalizadores másicos (a), del soporte catalítico ($\gamma - Al_2O_3$) y del catalizador soportado FeVOP-Al (1:10) (b).

4.4. ESPECTROSCOPIA LASER RAMAN (LRS)

La figura 4.7 muestra los espectros Raman de los catalizadores mäsicos V_2O_5 , VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2).

El pent3xido de vanadio (V_2O_5) muestra un espectro Raman con picos característicos en las posiciones 989, 688, 525, 472, 405 y 281 cm^{-1} ; el pico de mäs alta frecuencia a 989 cm^{-1} se genera producto de la tensi3n por estiramiento del enlace mäs corto $V - O$ ($\sim 1.58 \text{ \AA}$ [44]). El pico a 688 cm^{-1} se le asigna a la tensi3n del enlace $V - O$ de tamaño de enlace intermedio ($\sim 1.78 \text{ \AA}$ [44]); se observa ademäs un pico ancho en 525 cm^{-1} que se le atribuye al orden de alcance medio de las capas de la red tridimensional del V_2O_5 . Las bandas observadas en 525, 472, 405 y 281 cm^{-1} no se pueden asignar como frecuencias de tensi3n $V - O$, por lo que estas vibraciones son designadas como producto de la simetría, así, la banda a 405 cm^{-1} es provocada por la tensi3n del enlace $V - O - V$ y 208 cm^{-1} es asignado al modo de flexi3n $V - O - V$ [44].

Los espectros Raman de los catalizadores VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2) mostrados en la figura 4.7 tienen picos y bandas Raman similares; los picos ubicados alrededor de 540 cm^{-1} son asignados a las vibraciones por tensi3n del enlace $O - P - O$ mientras que los picos en 928 y 951 cm^{-1} se les atribuye a la vibraci3n por flexi3n del enlace $O - P - O$ en PO_4 . La banda a 1035 cm^{-1} se ha asignado a la tensi3n del enlace doble $V = O$ de la especie de vanadilo que posee un enlace corto $V = O$ y tres enlaces puente $V - O$ que tienen su modo de vibraci3n por tensi3n en 688 cm^{-1} [45].

El pico característico en 989 cm^{-1} perteneciente al pent3xido de vanadio puede ser observado en los espectros de los catalizadores mäsicos VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2), esto hace suponer la existencia en los catalizadores mäsicos de la especie V_2O_5 , que tienen enlaces cortos $V - O$ con modos vibracionales en 989 cm^{-1} sin reaccionar, sin embargo, la proporci3n en la que se encuentran estas

especies son lo suficientemente pequeñas que no muestran picos intensos en sus respectivos espectros Raman, por ejemplo, en el espectro Raman del FeVOP(2) este pico es casi imperceptible.

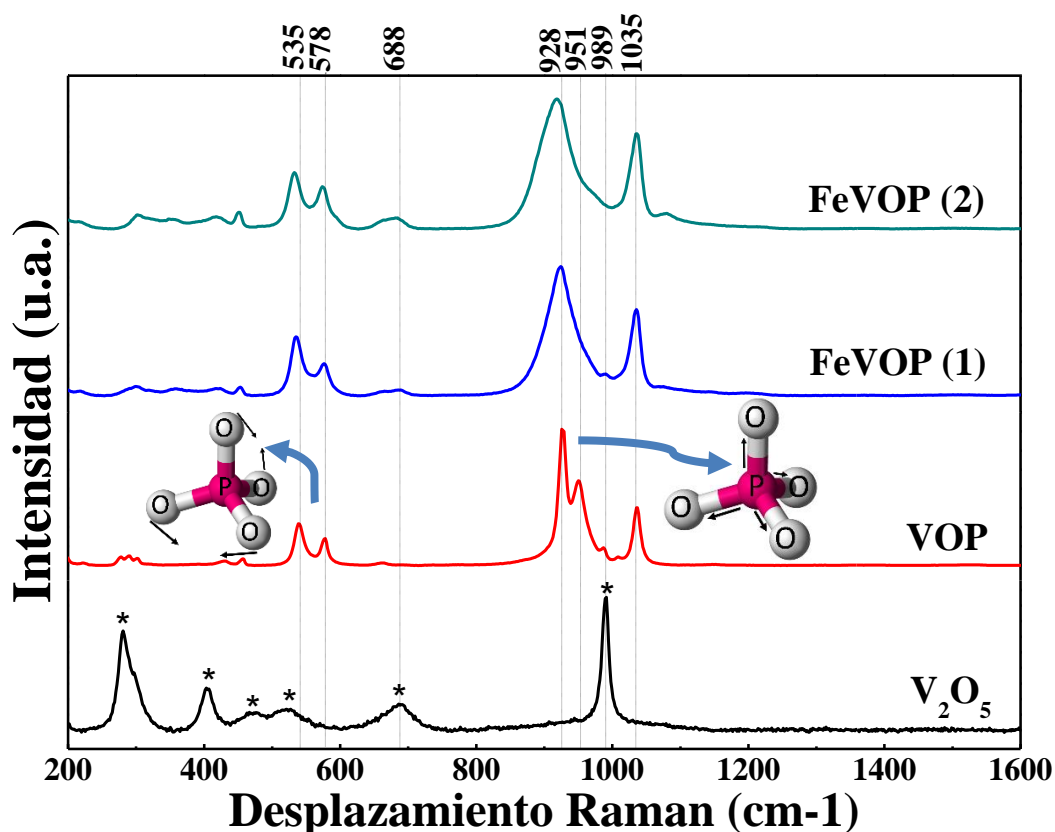


Figura 4.7. Espectros Raman de los catalizadores FeVOP (1), FeVOP(2) y FeVOP (1:10) en comparación con los catalizadores VOP y V₂O₅.

La inserción de Fe^{+3} en la estructura, trae como consecuencia la disminución del tamaño de cristalita de los catalizadores másicos, lo que presumiblemente genera un cambio de frecuencias de vibración, este hecho queda comprobado en los espectros Raman, donde se observan que con la adición de Fe en la estructura del catalizador, los picos Raman sufren un ligero corrimiento a menores energías; este desplazamiento a frecuencias más bajas genera bandas

más débiles y anchas, lo que explica la desaparición por traslape de los dos picos del espectro Raman del VOP (928 y 951 cm^{-1}) formándose una sola banda ancha con pico máximo en $\sim 922\text{ cm}^{-1}$ para los espectros de los catalizadores FeVOP (1) y FeVOP (2).

4.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

La caracterización estructural para la determinación de fases presentes en los catalizadores máxicos y soportados se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X mostradas en las figuras 4.8, 4.9 y 4.10.

Se realizaron los difractogramas del compuesto de partida (V_2O_5 - figura 4.8), de los catalizadores máxicos (VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2)- figura 4.9) y de los catalizadores soportados que mostraron una mayor actividad catalítica en la conversión a etileno (FeVOP-Al (1:10), FeVOP-Al (1:15) y FeVOP-Al (1:20)- figura 4.10) que se compararon con el difractograma del soporte catalítico $\gamma - Al_2O_3$.

Se determinó el tamaño de cristalita de los catalizadores máxicos mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer (Ec.4.12):

$$\beta_s(2\theta)_{hkl} = \frac{K\lambda}{T\cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Ec. 4.12}$$

Donde: β_s es el tamaño de cristalita, K es una magnitud adimensional cercana a 0.9 (factor de forma del cristal), T es el ancho medio de pico en radianes y λ es la longitud de onda de los rayos X [40]. El tamaño de cristalita fue determinado con el pico más intenso que presenta cada difractograma, en $2\theta = 11.91$ para el VOP y en $2\theta = 21.24$ para los catalizadores FeVOP(1) y FeVOP(2).

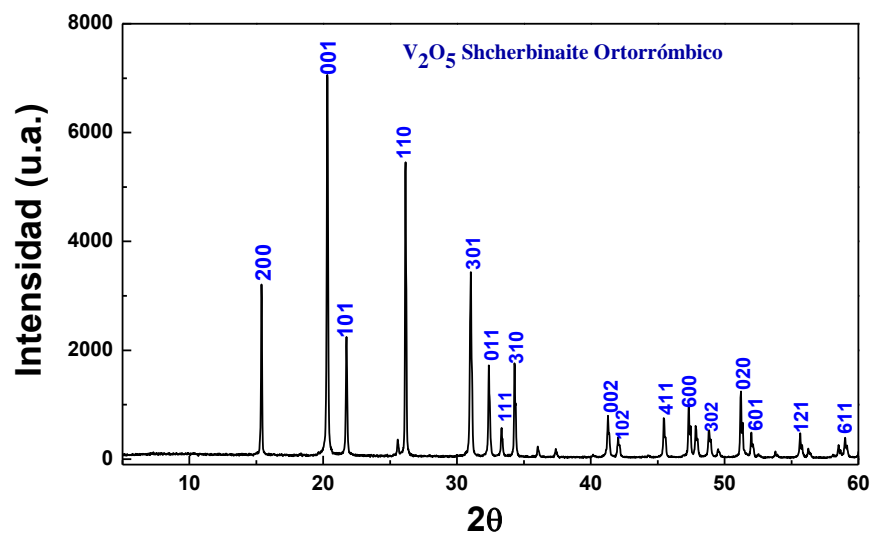


Figura 4.8. Difractograma del óxido de vanadio (V_2O_5).

La distancia interplanar de los catalizadores máxicos fueron determinados a partir de la aplicación de la ecuación de la ley de Bragg (Ec. 4.13):

$$\lambda = 2d \text{ sen}(\theta) \quad \text{Ec. 4.13}$$

Dónde: θ es la mitad del ángulo de posición del pico más intenso (2θ) y λ es la longitud de onda.

La figura 4.8 presenta los espectros XRD del compuesto de partida V_2O_5 con picos bien definidos que muestran un alto grado de cristalinidad; los picos característicos mostrados en la figura pertenecen a la fase ortorrómbica shcherbinaite, que es una forma común del óxido de vanadio (JCPDS 00-041-1426).

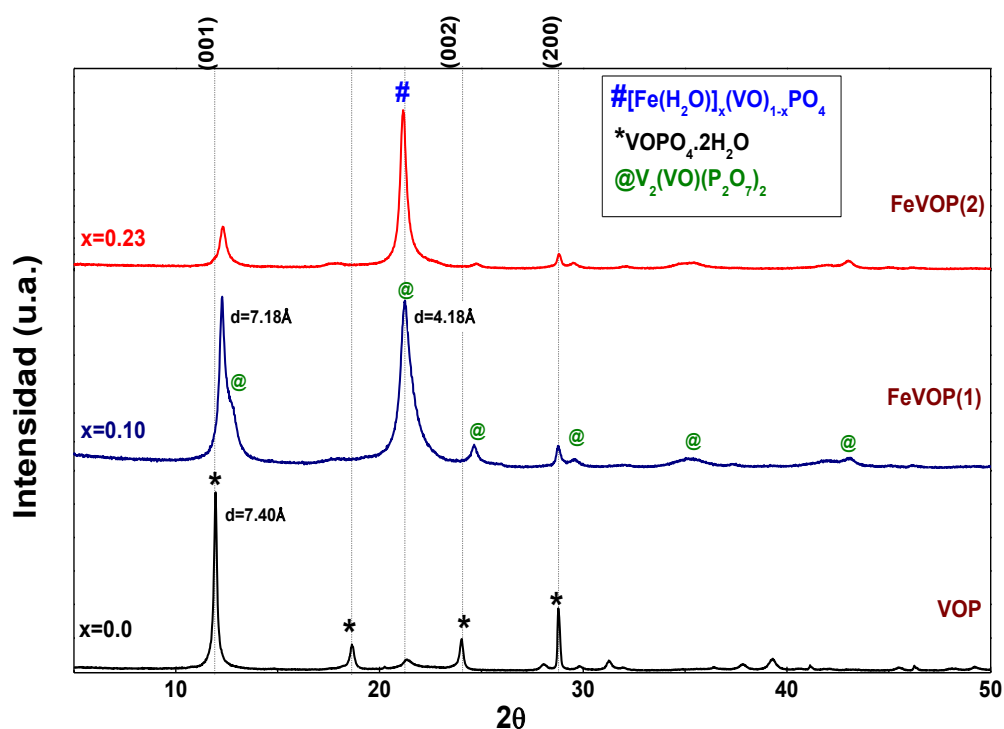


Figura 4.9. Difractogramas de los catalizadores máscicos VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2).

La figura 4.9 muestra los difractogramas de los catalizadores máscicos investigados; los catalizadores FeVOP (1) y FeVOP (2) son comparados en la misma figura con el catalizador VOP ya reportado en la literatura [33-34, 45]. El VOP es un compuesto que tiene una estructura tetragonal en capas formada por tetraedros de PO_4 enlazadas a los grupos VO, que están dispuestas de tal manera como para crear "bolsas" en la región entre capas. Cada átomo de vanadio, siendo pentacoordinado con átomos de oxígeno, es capaz de unirse a una molécula básica, a modo de completar una coordinación octaédrica distorsionada [8].

Los difractogramas de los catalizadores FeVOP(1) y FeVOP(2) (Figura 4.9) muestran que se tratan de sólidos cristalinos quienes presentan un ensanchamiento de picos de difracción respecto al catalizador máscico VOP, este ensanchamiento se da producto del tamaño de cristalita el cual disminuye con el contenido de hierro en su estructura (tabla 4.5), de esta manera, ordenando de

mayor a menor según el tamaño de cristalita tenemos que: $VOP > FeVOP(1) > FeVOP(2)$; los picos de VOP son característicos de la especie $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ (JCPDS 36-14729) donde los picos característicos en 11.9° , 23.9° y 28.7° corresponden a los planos (001), (002) y (200) respectivamente; en esta fase hidratada la coordinación entre los átomos de las capas adyacentes se produce a través del enlace $V - OH_2$ [46]. Este razonamiento también se puede realizar para los catalizadores FeVOP (1) y FeVOP (2) donde la inserción de Fe en la estructura presume la sustitución de sitios de $(V - O)^{+3}$ por cationes de Fe^{+3} , generándose nuevas fases que tienen además interesantes propiedades catalíticas.

La distancia interplanar (d_i) del VOP que fue determinada a partir de la ecuación 4.13 (Ec. De la Ley de Bragg) en $2\theta = 11.91$ resulta 7.40Å . En la figura 4.9 se observa que los difractogramas de los catalizadores másicos FeVOP (1) y FeVOP (2) muestran la presencia de dos fases cristalinas en $2\theta_1 = 12.31$ y $2\theta_2 = 21.24$ con distancias interplanares de $d_{i1} = 7.18$ y $d_{i2} = 4.18$ respectivamente. La figura 4.9 muestra además que el pico en $2\theta_1 = 12.31$ disminuye de intensidad en FeVOP (2) respecto al mismo pico en el difractograma del FeVOP (1), esto puede explicarse tomando en cuenta que el catalizador FeVOP (2) posee una mayor cantidad de Fe en su estructura respecto al FeVOP (1), por lo que es de esperarse que la formación de la nueva fase que se produce por la inserción de Fe en la estructura del VOP, aumente con la cantidad de Fe en la estructura. La formación de una nueva fase con una distancia interplanar menor ($2\theta = 21.24$, $d_i = 4.18$) que VOP se evidencia con el difractograma de FeVOP (2) donde la intensidad de la nueva fase es mayor que las otras fases presentes; esta nueva fase fue reportada [8] como perteneciente a la formación de las especies de $[Fe(H_2O)]_x(VO)_{1-x}PO_4$.

El difractograma de la especie FeVOP (1) muestra que el pico en $2\theta = 12.31$ presenta un hombro al lado derecho, este hombro indica la presencia de otra fase cristalina además de la existente ($[Fe(H_2O)]_x(VO)_{1-x}PO_4$) en el catalizador, esta fase está identificada en la figura 4.9 como la fase @

perteneciente al vanadio vanadil fosfato $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ (JCPDS 01-079-0041) con picos de difracción característicos en 12.5° , 21.2° , 24.7° , 29.8° , 35.5° , y 43.0° . La proximidad de picos característicos en $2\theta = 12.31$ y $2\theta = 12.5$ hace que la especie con menos intensidad de pico forme un hombro. La presencia de esta fase justifica la aparición de picos en $2\theta = 24.7^\circ$, 29.8° , 35.5° , y 43.0° en los difractogramas de los catalizadores FeVOP (1) y el FeVOP(2).

Adicionalmente, se realizó los XRD de algunas especies soportadas en $\gamma - Al_2O_3$, como se muestran en la figura 4.10. Estos catalizadores (FeVOP-Al (1:10), FeVOP-Al (1:15) y FeVOP-Al (1:20)) fueron comparados con el difractograma de $\gamma - Al_2O_3$; los resultados muestran la ausencia de picos característicos a alguna de las fases de los catalizadores másicos. Los difractogramas obtenidos son muy similares al correspondiente a la del soporte de $\gamma - Al_2O_3$, esto evidencia la elevada dispersión de los catalizadores másicos sobre el soporte catalítico, que hace imposible su identificación por la técnica XRD.

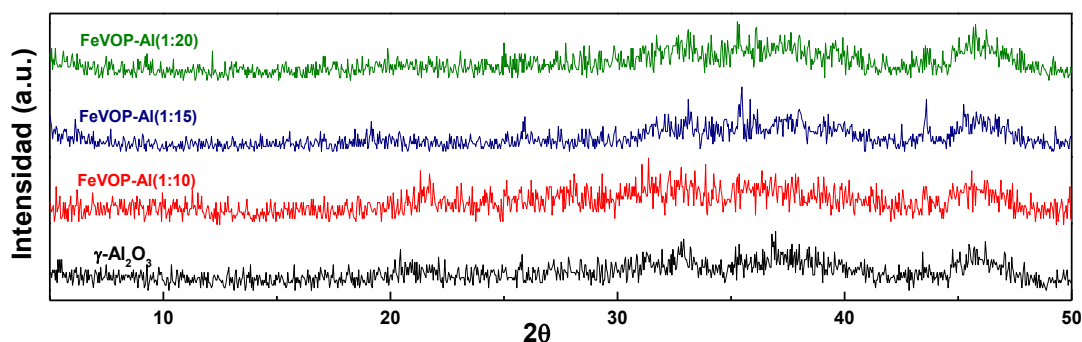


Figura 4.10. Difractogramas de los catalizadores soportados FeVOP-Al (1:10) y FeVOP-Al (1:15) y FeVOP-Al (1:20) comparados con el soporte catalítico $\gamma - Al_2O_3$.

En la tabla 4.5 se muestra los tamaños de cristalita y la distancia interplanar de los catalizadores másicos, obtenidas a partir de los difractogramas de la figura 4.9.

Tabla 4.5.: *Propiedades texturales de los catalizadores máxicos investigados según XRD.*

catalizador	Ángulo (2θ) ($^{\circ}$)	Tamaño de cristalita (nm)	Distancia interplanar (Å)
VOP	11.91	7.61	7.4
FeVOP(1)	12.31	2.44	7.18
FeVOP(2)	12.31	3.12	7.18

4.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO/ ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (SEM-EDS).

La micrografía SEM nos ha permitido conocer la morfología de los catalizadores máxicos (VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2)) y los catalizadores soportados en $\gamma - Al_2O_3$ que mostraron mayor actividad catalítica en la conversión de etano a etileno (FeVOP-Al (1:10) y FeVOP-Al (1:15)).

La figura 4.11 muestra el SEM del catalizador máxico VOP, en la imagen podemos identificar claramente la morfología del catalizador formado por cristales en estructuras laminares de forma cuadrada formando capas, como se mencionan las referencias [15, 17, 19, 28, 33-34, 46], se observa además un ordenamiento casi uniforme con borde muy definido, esto confirma una estructura ordenada por capas de octaedros respecto al VO y tetraedros respecto al PO₄ [8].

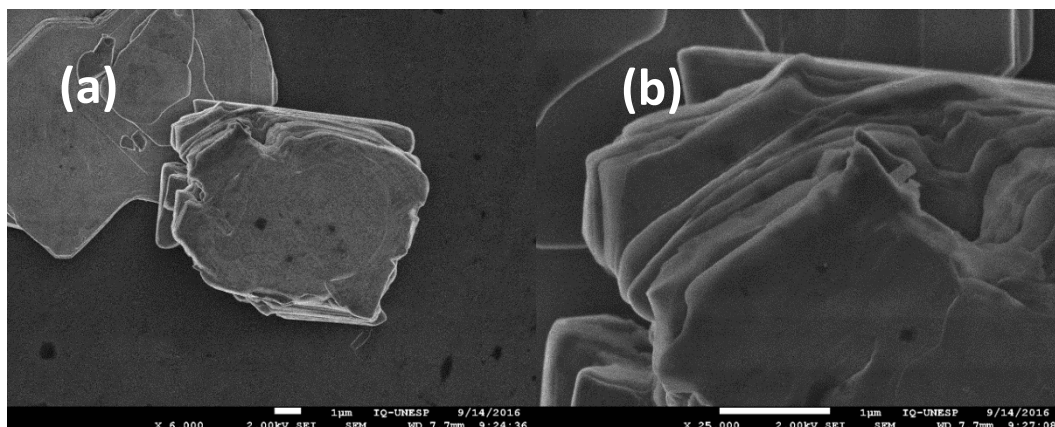


Figura 4.11. Imágenes SEM de la muestra del catalizador VOP con un aumento de $x6000$ (a) y $x25000$ (b).

Las figuras 4.12 y 4.13 muestran los catalizadores máxicos que fueron modificados con la inserción de hierro en la estructura FeVOP (1) y FeVOP (2) respectivamente; la morfología de ambos catalizadores es similar a la del VOP, formando cristales con ordenamiento laminar, sin embargo, estos cristales ya no adquieren la forma de láminas cuadradas como en el caso del VOP; las plaquetas formadas disminuyen de dimensión con el contenido de Fe, así el VOP tiene un tamaño de plaquetas de aproximadamente $7x7\mu m$, el FeVOP(1) de $3x3\mu m$ y el FeVOP(2) de $1x1\mu m$, esta diferencia de tamaños puede explicarse por la cantidad de Fe dopado, el cual disminuye el tamaño de cristalita de con el contenido de Fe en la estructura; estructuralmente, la adición de Fe para reemplazar algunos sitios $V - O$ implica distorsiones en la estructura cristalina del VOP. Los iones Fe^{+3} son ligeramente más grandes que el V^{+5} y V^{+4} que son las especies presentes en los catalizadores y que son reemplazadas por el Fe^{3+} (tabla 4.6) en la estructura, por lo que la estructura morfológica cambia, disminuyendo su distancia interplanar y el tamaño de cristalita de los compuestos formados. Estas observaciones confirman el análisis XRD de la figura 4.9.

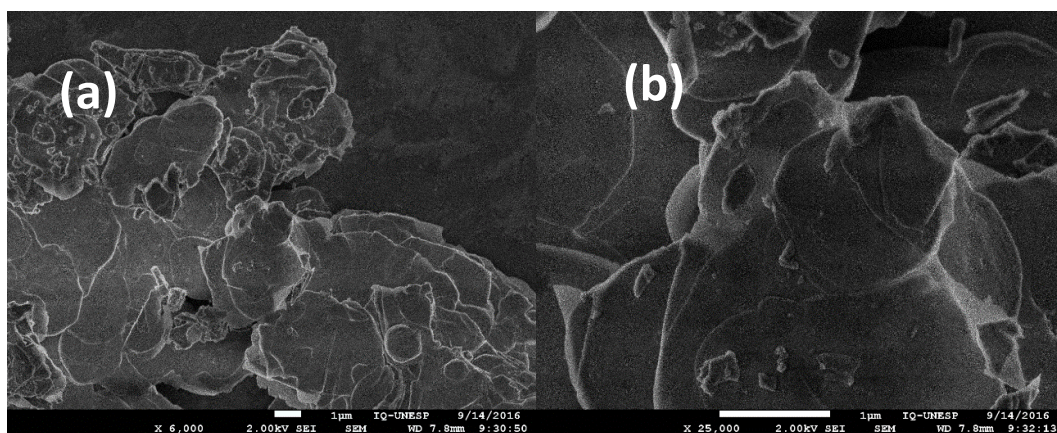


Figura 4.12. Imágenes SEM de la muestra del catalizador FeVOP (1) con un aumento de x6000 (a) y x25000 (b).

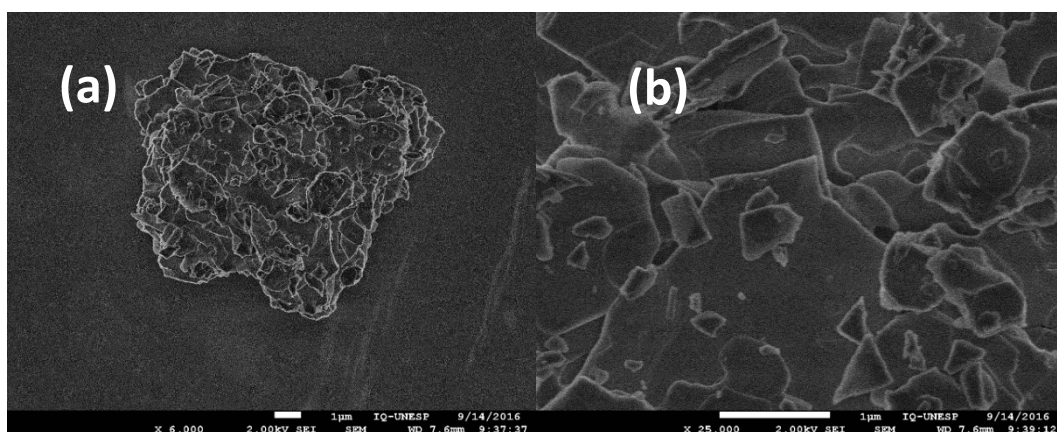


Figura 4.13. Imágenes SEM de la muestra del catalizador FeVOP (2) con un aumento de x6000 (a) y x25000 (b).

La dispersión de tamaños producto en las estructuras modificadas implican cambios importantes en las actividades catalíticas, ya que se modifica también la cantidad de sitios activos con los que los gases puedan interactuar.

Los catalizadores soportados FeVOP-Al (1:10) y FeVOP-Al (1:15) fueron caracterizados por micrografía SEM ya que estos presentan mayor actividad catalítica en la conversión mediante ODH de etano a etileno respecto a los otros catalizadores investigados; las figuras 4.14 y 4.15 se muestran las imágenes

SEM de estos catalizadores en las que se observa una morfología similar en ambos casos, con aglomerados no uniformes en la que puede observarse la gran cantidad de poros con la que el catalizador está formado. En estos catalizadores, la elevada cantidad de poros le brinda una mayor superficie, la cual ha sido un factor determinante en la actividad catalítica en la reacción de ODH. En la tabla 4.6 se muestran los datos estructurales de los iones Fe^{+3} y V^{+4} y V^{+5} .

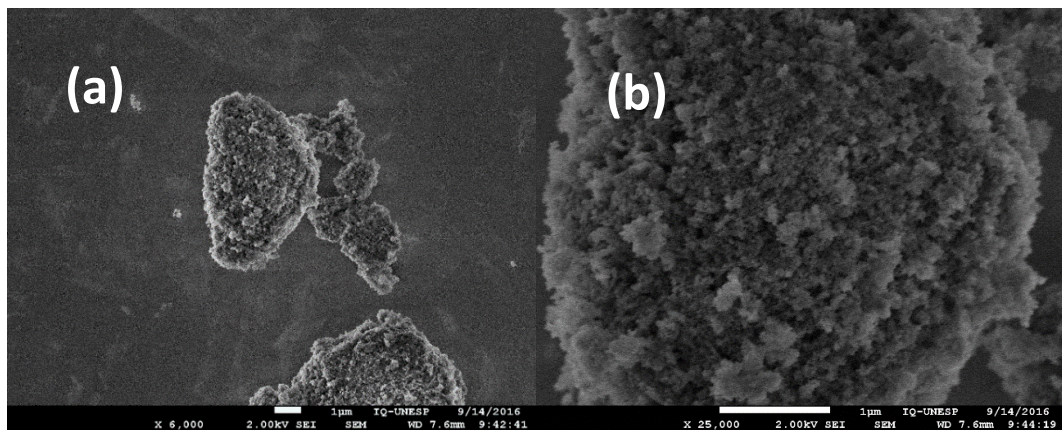


Figura 4.14. Imágenes SEM de la muestra del catalizador *FeVOP-Al (1:10)* con un aumento de *x6000 (a)* y *x25000 (b)*.

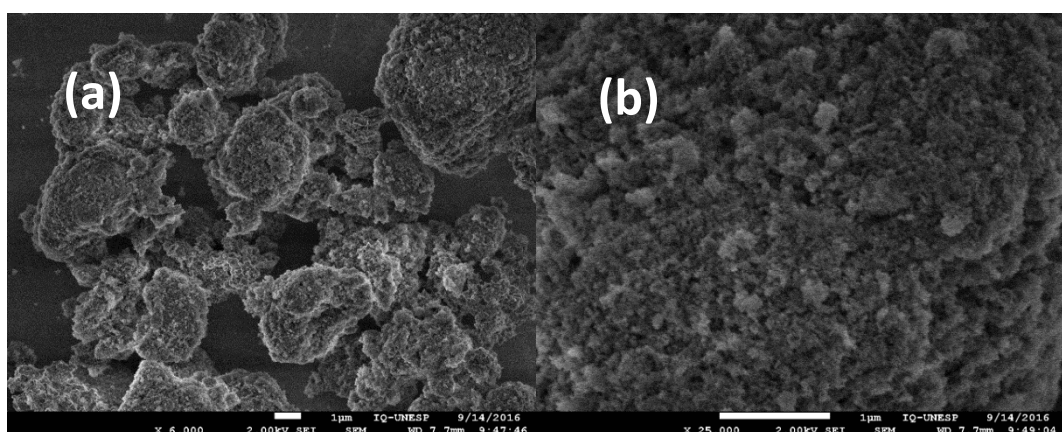


Figura 4.15. Imágenes SEM de la muestra del catalizador *FeVOP-Al (1:15)* con un aumento de *x6000 (a)* y *x25000 (b)*.

Los espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) (Anexo: Figuras A.7 - A11) de los catalizadores máscicos y soportados nos permitieron identificar y cuantificar los elementos con las cuales están formados estos catalizadores; a partir de estas graficas se pudo determinar la composición química mostrada en la tabla 4.6 cuyos datos son utilizados para hacer la formulación química de los catalizadores.

Tabla 4.6. Composición química de los catalizadores máscicos y los soportados que tuvieron un mejor rendimiento en la ODH de etano.

Catalizador	Composición química (% atómico)									
	Vanadio (V)		Oxígeno (O)		Fósforo (P)		Hierro (Fe)		Aluminio (Al)	
	Teór*	EDS	Teór*	EDS	Teór*	EDS	Teór*	EDS	Teór*	EDS
VOP	14.3	14.6	71.4	70.7	14.3	14.8	-	-	-	-
FeVOP(1)	12.5	12.6	70.8	68.7	14.6	16.4	2.0	2.3	-	-
FeVOP(2)	11.6	11.5	70.5	70.3	14.7	15.0	3.1	3.2	-	-
FeVOP-Al (1:10)	1.1	1.2	61.0	66.2	1.3	1.2	0.2	0.0	36.5	31.3
FeVOP-Al (1:15)	1.7	1.2	61.4	67.1	1.9	1.5	0.3	0.2	34.7	30.0

Teor*: valor teórico esperado calculado en la síntesis.

Los datos mostrados en la tabla pertenecen a una comparación entre el valor teórico y el resultado del análisis mediante la técnica de EDS; los valores teóricos son los porcentajes atómicos esperados, calculados en la reacción de síntesis de los catalizadores. Se observa que hay una ligera variación entre la composición química de los valores teóricos y experimentales, esta diferencia es atribuido al método de preparación por reflujo seguido de filtración a vacío en el que se pierde parte del catalizador que puede ser solubilizado por la solución filtrante o que puede quedar adherida al papel filtro utilizado.

Tabla 4.7. Radios iónicos de Fe y V [50].

Ion	Carga	Coordinación	Estado de spin	Radio Iónico (Å)
Fe	3	IV	spin alto	0.49
		V		0.58
		VI	spin bajo	0.55
		VIII	spin alto	0.645
V	4	V		0.53
		VI		0.58
	VIII		0.72	
	5	IV		0.335
		V		0.46
		VI		0.54

4.7. ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS CATALIZADORES

Tradicionalmente el eteno es producido por craqueo a vapor. Sin embargo, este proceso adolece de muchas limitaciones, una de ellas es la elevada temperatura a la que se realiza ($\sim 800^\circ\text{C}$), la deshidrogenación oxidativa de etano, es una alternativa prometedora ya que las temperaturas de reacción son menores ($350-550^\circ\text{C}$ aprox.), el tiempo de contacto con los gases es corto y los volúmenes de los reactores son reducidos, además de mejores rendimientos en la conversión a etileno; esto implica el uso de menor energía en la transformación de etano a etileno.

Previo a los estudios de actividad catalítica, los reguladores máxicos fueron calibrados y las condiciones experimentales de medición de la conversión y selectividad en el reactor de lecho fijo (flujos de alimentación, peso del catalizador, relaciones W/F) fueron acondicionadas para minimizar los procesos de transferencia de materia.

Los catalizadores sintetizados fueron estudiados entre 350°C y 550°C . Inicialmente se estudió el comportamiento catalítico de los catalizadores máxicos cuyos resultados se muestran en las figuras 4.17 y 4.18. Los resultados obtenidos en estas figuras muestran que la actividad de estos catalizadores máxicos es influenciada por las propiedades ácidas debido probablemente a la presencia de grupos VO, que actúan como sitios de ácido de Lewis [8]. La presencia de estos sitios ácidos se hace evidente al considerar la estructura de fosfato de vanadilo $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ (VOP) que tiene una estructura tetragonal formada por tetraedros PO_4 vinculados a los grupos de VO como se muestra en la figura 4.16. Las muestras máxicas FeVOP (1) y FeVOP (2) fueron más activas que su contraparte VOP.

Como se indicó en la caracterización por Raman, la inserción de Fe^{+3} en la estructura VOP generó una disminución en la cristalinidad de los catalizadores máxicos, verificado por un cambio de frecuencias de vibración. La distorsión

manifestada en el catalizador por la presencia del Fe es clara, por lo que su influencia en la actividad en la deshidrogenación oxidativa del etano es una manifestación de la interacción sinérgica de los componentes estructurales del catalizador. La figura 4.17 muestra además que la conversión de etano aumenta con la temperatura, que es de esperar considerando la influencia de la acidez superficial, como normalmente ocurre en el caso de la combustión de compuestos orgánicos volátiles.

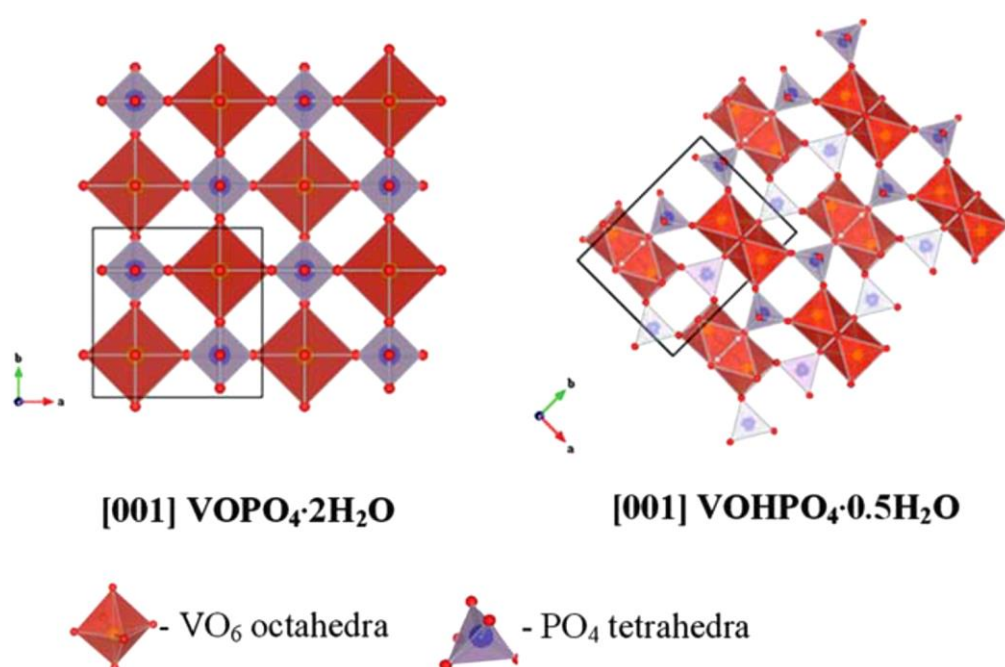


Figura 4.16. Estructura atómica de las fases de VOPO₄·2H₂O (izquierda) y VOHPO₄·0.5H₂O (derecha) orientada de manera tal que esté orientada en [001] VOPO₄·2H₂O y [100] VOPO₄·2H₂O. (Esferas rojas- O, esferas azules- P, esferas amarillas- V; átomos de H se omiten por simplicidad). [46]

La figura 4.17 confirma algunas de las aseveraciones teóricas acerca de ciertos compuestos como es el soporte catalítico. La γ -alúmina es un soporte catalítico muy utilizado en la síntesis de catalizadores para ODH, que posee un área superficial elevada además de estabilidad térmica y química (dentro de un intervalo dado de temperatura) y resistencia mecánica. La estabilidad química

de la $\gamma - Al_2O_3$ se evidencia en la figura 4.17, donde se observa que a elevadas temperaturas ($\sim 550^\circ C$) apenas supera el 2% de conversi3n de etano, esto confirma que se trata de un soporte catalítico muy estable que atribuye las propiedades catalíticas a los catalizadores mäsicos de quienes sirve de soporte y a la interacci3n entre catalizador-soporte.

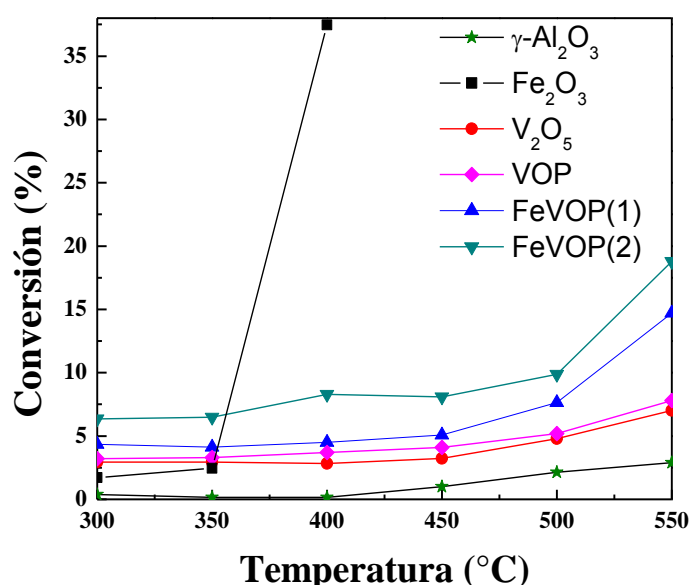


Figura 4.17. Conversi3n de etano en funci3n de la temperatura de $\gamma - Al_2O_3$, Fe_2O_3 , V_2O_5 , VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2) (condiciones de reacci3n: Rango de T: 300-550 °C, $C_2H_6/O_2=1/1$ y $W/F=0.60$ g.s/mL constante).

En la ODH de etano, los 3xidos semiconductores tipo n conducen a la oxidaci3n selectiva, mientras los de tipo p favorecen la oxidaci3n total de los alcanos; La $\alpha - Fe_2O_3$ es un semiconductor de tipo n de estructura hexagonal compacta con los iones Fe^{3+} en los sitios octaédricos, los principales datos cinéticos indican que es el 3xido de hierro mäs activo en la oxidaci3n de compuestos como el CO y propeno y que su actividad oxidante aumenta cuando es soportado o dopado con otro elemento como Au, Pd, etc. [47]. Los semiconductores tipo n pueden ser usados para la activaci3n del etano, los cuales son 3xidos metálicos que tienen la tendencia a liberar oxígeno. Su estructura superficial es pobre en

oxígeno y rica en metal libre. Ellos actúan generalmente como deshidrogenantes y deshidratantes, otros ejemplos de este tipo de óxidos son: SnO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CaO , TiO_2 y Sb_2O_4 [48]. En la reacción ODH de etano se comprobó la alta actividad oxidante de la $\alpha - Fe_2O_3$ (conversión de etano $>37\%$) pero mostró muy baja selectividad a etileno ($<6\%$, figura 4.17), formando probablemente y en mayor cantidad CO y CO_2 .

Para la activación del oxígeno, pueden ser usados los semiconductores tipo p, los cuales son óxidos metálicos, generalmente óxidos que tienen la tendencia a capturar oxígeno, su estructura en superficie es rica en oxígeno y llega a ser pobre en metal libre. Ellos actúan como oxidantes [48] en este grupo se encuentra óxidos como el V_2O_5 que resultan muy eficientes como catalizadores en la oxidación de compuestos como el etano, otros ejemplos de estos óxidos son: AgO , Cu_2O , CuO , CoO , MoO_3 , etc. [48].

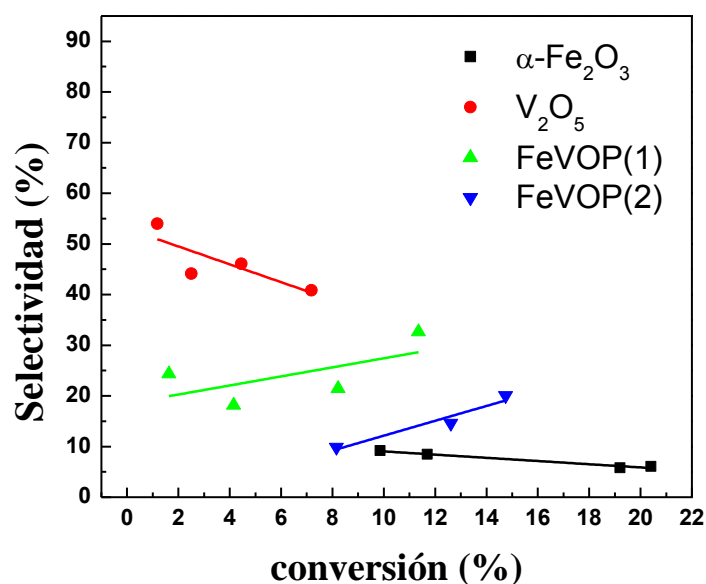


Figura 4.18. Selectividad del etano en función de la conversión de: $\alpha - Fe_2O_3$, V_2O_5 , FeVOP (1) y FeVOP (2) (condiciones de reacción: Rango de T: $500\text{ }^\circ\text{C}$, $C_2H_6/O_2=1/1$ y Rango de $W/F=1.00 - 0.24\text{ g.s/mL}$).

Respecto a los catalizadores basados en vanadio, los catalizadores promovidos con Fe^{3+} : $FeVOP$ (1) y $FeVOP$ (2), el primero presentó mejor actividad catalítica (conversión: 9.88 % de etano, selectividad: 21.43%) respecto del VOP (conversión: 7.64 % de etano, selectividad: 17.21%), sin embargo el $FeVOP$ (2) presentó una menor actividad (conversión: 5.2 % de etano, selectividad: 14.6%) como se muestra en las figuras 4.17 y la tabla 4.7.

La adición controlada de hierro causa un efecto positivo en la actividad catalítica, y se puede observar tanto en la conversión como en la selectividad del catalizador máxico $FeVOP$ (1) respecto a los otros catalizadores máxicos. Para la reacción de ODH se deben considerar varios aspectos: por ejemplo, la fuerza de unión entre el oxígeno y el catalizador aumenta la conversión de etano pero disminuye la selectividad; el incremento de temperatura favorece la conversión del etano pero se generan productos muy oxidados como CO y CO_2 ; la formación de CO_2 es favorecido cuando las concentraciones de oxígeno sobre la superficie del catalizador son altas. Las especies de oxígeno adsorbidas sobre los catalizadores parcialmente reducidos son: $O_{2\ gas} \rightarrow O_{2\ ads} \rightarrow O_2^- \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$, cuando se incrementa la temperatura está más favorecido la formación de la especie electrofílica O^{2-} que el O_2^- , formando preferencialmente CO y CO_2 ; el tiempo de residencia debe ser corto para evitar oxidaciones posteriores [48].

Los catalizadores máxicos fueron evaluados respecto a su rendimiento a etileno presentados en la tabla 4.7, los catalizadores máxicos que presentaron mejores resultados fueron la $\alpha - Fe_2O_3$ con un rendimiento a etileno del 2.2% y los catalizadores V_2O_5 y $FeVOP$ (1), ambos presentaron un rendimiento a etileno del 2.1 %. La $\alpha - Fe_2O_3$ presenta el mejor rendimiento catalítico, sin embargo, su elevada conversión a CO y CO_2 es un gran inconveniente para la ODH de etano en el que se busca la producción de etileno con menor emisión de estos gases; el V_2O_5 ha sido ya investigado en estudios anteriores y existe abundante información sobre este catalizador por lo que en este trabajo se estudia principalmente sobre la actividad catalítica del catalizador $FeVOP$ (1).

Los resultados muestran que con la adición de Fe^{3+} se mejora las propiedades catalíticas en el $FeVOP$ (1), esto podría explicarse a la gran labilidad de oxígenos que tienen los óxidos de hierro, y que la disposición del metal en la superficie del catalizador le brinda propiedades reductoras; con esto, la combinación en un catalizador de óxidos de vanadio y hierro nos brinda un efecto sinérgico cuya actividad catalítica puede ser controlada por la cantidad de hierro contenido en el catalizador.

Los catalizadores máxicos estudiados tuvieron baja conversión (<10%) debido a los pocos sitios ácidos débiles e intermedios (tabla 4.4) y áreas superficiales pequeñas (entre 7 y 9 m^2/g), que no permitió el desarrollo de sitios activos para la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano.

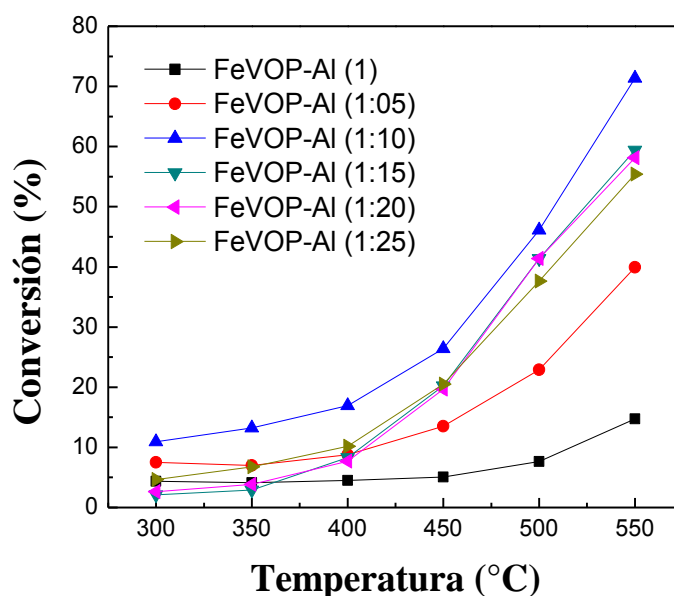


Figura 4.19. Conversión de etano en función de la temperatura de los catalizadores soportados sobre $\gamma - Al_2O_3$: $FeVOP-Al$ (1), $FeVOP-Al$ (1:05), $FeVOP-Al$ (1:10), $FeVOP-Al$ (1:15), $FeVOP-Al$ (1:20) y $FeVOP$ (1:25) (condiciones de reacción: Rango de T : 300-550 °C, $C_2H_6/O_2=1/1$ y $W/F=0.60$ g.s/mL constante).

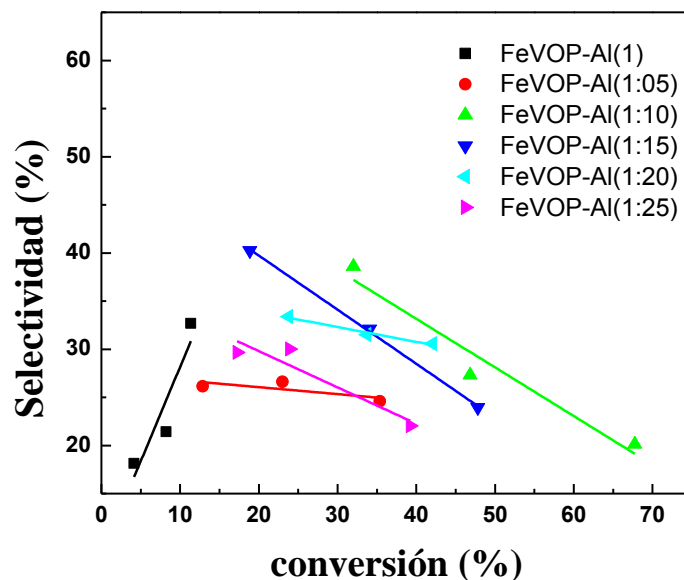


Figura 4.20. Selectividad del etano en función de la conversión de los catalizadores soportados sobre $\gamma - Al_2O_3$: FeVOP-Al (1), FeVOP-Al (1:05), FeVOP-Al (1:10), FeVOP-Al (1:15), FeVOP-Al (1:20) y FeVOP (1:25) (condiciones de reacción: Rango de T: 500 °C, $C_2H_6/O_2=1/1$ y Rango de $W/F=1.00 - 0.24$ g.s/mL).

Se ha encontrado que el rendimiento de los catalizadores también depende de las características de los soportes y la naturaleza de las especies activas formadas sobre estos soportes; es importante el uso de un soporte catalítico como la $\gamma - Al_2O_3$ ya que mejora la dispersión de los catalizadores aumentando la cantidad de sitios activos y como consecuencia mejorando el rendimiento catalítico en la conversión del etano a etileno.

Los catalizadores FeVOP (1) y FeVOP (2) fueron soportados en $\gamma - Al_2O_3$ a distintas proporciones e investigados respecto a su actividad catalítica en la conversión de etano a etileno, los resultados mostraron que el grupo de catalizadores soportados con FeVOP (1) tienen mejor actividad catalítica para la ODH de etano, por lo que sus resultados se muestran en las figuras 4.19, 4.20 y la tabla 4.7.

Una característica importante en el soporte de los catalizadores mäsicos para la reacción de deshidrogenación oxidativa es el incremento en el número y fuerza de sitios ácidos de Lewis; según los resultados de la desorción de NH_3 , el soporte catalítico utilizado, gamma alúmina, tiene más cantidad de sitios ácidos que cualquiera de los catalizadores mäsicos investigados, y que esta cantidad de sitios ácidos débiles y medios se incrementa a más del doble cuando el FeVOP(1) es soportado sobre la gamma alúmina. Si bien es cierto, el análisis de desorción de NH_3 nos permitió saber la cantidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en nuestros catalizadores, se cree que estos sitios ácidos que se forman son en mayor cantidad sitios ácidos de Lewis que permiten tener mayor concentración de reactivos (C_2H_6, O_2) en las cercanías de los centros activos lo que hace que estos catalizadores puedan ser más activas en la ODH de etano a etileno; los resultados experimentales mostrados en la tabla 4.7 muestran que estas afirmaciones son correctas, en esta tabla se muestra que la conversión del catalizador mäsico FeVOP (1) es del 9.88 % con un rendimiento de conversión a etileno del 2.1%, sin embargo al ser soportado al 10 % en peso sobre la gamma alúmina su conversión a etileno se incrementa hasta un 46.82 % con un rendimiento de conversión a etileno del 12.8% a una temperatura de reacción de 500 °C con lo que la modificación del soporte cumplió con el propósito en la obtención de fases más dispersas que tengan mayor actividad catalítica que los catalizadores mäsicos precursores, así, el catalizador soportado *FeVOP-Al (1:10)* mejoró en más de 6 veces el rendimiento a etileno de su catalizador mäsico *FeVOP (1)*, esta mayor actividad es causado por los cambios en la interacción entre la fase activa y el soporte catalítico.

Tabla 4.8. Comportamiento de los catalizadores máxicos y soportados a 500 °C. (Condiciones de reacción: $C_2H_6/O_2=1/1$ y $W/F=0.60$ g.s/mL).

Temperatura de reacción: 500 °C				
Catalizadores	Nombre	Conversión	Selectividad	Rendimiento a etileno
Máxicos	$\gamma-Al_2O_3$	2.13	-	-
	$\alpha-Fe_2O_3$	>37	<6	2.2
	V_2O_5	4.68	46.0	2.1
	VOP	7.64	17.21	1.3
	FeVOP (1)	9.88	21.43	2.1
	FeVOP (2)	5.2	14.6	0.8
Soportados	FeVOP-Al (1:05)	22.99	26.62	6.1
	FeVOP-Al (1:10)	46.82	27.32	12.8
	FeVOP-Al (1:15)	34.08	32.09	10.9
	FeVOP-Al (1:20)	33.72	31.5	10.6
	FeVOP-Al (1:25)	23.92	30.01	7.2

Las actividades catalíticas de los catalizadores soportados confirman que la morfología es importante para las eficiencias del catalizador, los resultados SEM nos muestran que los catalizadores soportados tienen una superficie amorfa, los resultados XRD muestran que no hay una fase cristalina predominante y los resultados BET muestran que en la $\gamma - Al_2O_3$ tenemos una gran cantidad de mesoporosidad. Estas características morfológicas tienen una

gran importancia en los catalizadores soportados; de los resultados mostrados en las figuras 4.19, 4.10 y en la tabla 4.7 se observa que la conversión a etileno varía según la cantidad de catalizador máxico sobre el soporte, esto se explica por la dispersión de la fase activa sobre la superficie del soporte, así, el catalizador FeVOP (1:10) y FeVOP(1:15) son los que mejores dispersiones tienen sobre el soporte; posiblemente la disminución en la conversión de etano a etileno se deba a que, con el incremento de la cantidad de catalizador máxico sobre el soporte ($> 15\%$) se esté formando una superficie de multicapas sobre el soporte, bloqueando así algunos sitios activos presentes cuando la dispersión es máxima (formación de la monocapa).

La selectividad a etileno de los catalizadores investigados en la reacción ODH del etano ha sido evaluada por el rendimiento a etileno, que se muestra en la figura 4.18 y 4.20. Como se observa los catalizadores soportados fueron más selectivos que los máxicos y eso no es de extrañar considerando los siguientes factores:

- 1.- Factor superficial
- 2.- TPR intermedio
- 3.- La mayor presencia de sitios ácidos débiles e intermedios en los catalizadores soportados respecto a los máxicos. .

Un resumen de las actividades y selectividades de los catalizadores se muestra en la tabla 4.7, donde es de resaltar que los catalizadores soportados en $\gamma - Al_2O_3$ tienen buenas selectividades a etileno (entre 26.6 y 32.1%) respecto a los catalizadores máxicos que tienen conversiones y selectividades más bajas.

CAPITULO V

5. RESUMEN DE RESULTADOS

5.1. Los catalizadores preparados, la $\gamma - Al_2O_3$ y el compuesto de partida V_2O_5 fueron caracterizados por el método BET, dando como resultados que los catalizadores máxicos tienen el área superficial pequeño ($<5-9> m^2/g$) que muestran isothermas de tipo II de sólidos con poros grandes respecto a los catalizadores soportados ($<113-148> m^2/g$) que muestran isothermas de tipo IV de sólidos micro-mesoporosos con histéresis de tipo H1. Los catalizadores soportados fueron sometidos a reducción por temperatura programada con H_2 hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$, las especies reducibles se muestran en una banda intensa y son atribuidas a la fase soportada (catalizador máxico FeVOP (1)). La temperatura programada de desorción de NH_3 muestra la fuerza de acidez de los catalizadores, donde los catalizadores soportados tienen un incremento de casi el doble de sitios ácidos débiles y medios respecto al soporte $\gamma - Al_2O_3$ y de hasta 5 veces respecto a los catalizadores máxicos, esto producto de la interacción catalizador –soporte. Los resultados de difracción de rayos X indican que el compuesto de partida V_2O_5 presenta la fase ortorrómbica shcherbinaite, los catalizadores máxicos VOP presenta picos característicos del $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ con tamaño de cristalita 7.61 nm y distancia interplanar de 7.61 \AA y los catalizadores promovidos con Fe presentan fases característicos a las especies de $[Fe(H_2O)]_x(VO)_{1-x}PO_4$, que presentan una disminución del tamaño de cristalita (2.44 nm para FeVOP (1) y 3.12 nm para FeVOP (2)) y la distancia interplanar (7.18 \AA) respecto al VOP. Los catalizadores soportados no presentan picos característicos, sin embargo presentan un espectro similar al soporte $\gamma - Al_2O_3$. Los espectros Raman de los catalizadores máxicos muestran picos pertenecientes a las vibraciones de los enlaces $O - P - O$, $V - O$, $V = O$ y

otros. Los catalizadores máxicos tienen una morfología por capas formando aglomerados y que el tamaño de los aglomerados disminuye con el aumento de Fe en su estructura; las imágenes SEM de los catalizadores máxicos VOP, FeVOP(1) y FeVOP(2) muestran estructuras laminares de forma cuadrada, mientras que los catalizadores soportados muestran superficies desordenadas.

5.2. En la evaluación catalítica de los catalizadores, la conversión de etano a etileno se realizó entre un rango de temperatura de 350 a 550°C, con una relación de W/F de 0.60 *g.s/mL* y los resultados de la selectividad en función de la conversión se obtuvieron variando la relación W/F entre 0.24 hasta 1.0 *g.s/mL* a 500°C; los resultados muestran que los catalizadores máxicos tienen una baja conversión y que sus propiedades catalíticas son mejoradas con el soporte catalítico. El FeVOP-Al (1:10) presenta mejores resultados con un 46.82 % de conversión y 27.32 % de selectividad a etileno a 500 °C y un W/F de 0.60 *g.s/mL* y sus propiedades catalíticas son atribuidas a la dispersión de la fase activa en el soporte $\gamma - Al_2O_3$, la interacción catalizador- soporte, la mesoporosidad del soporte y a los sitios activos provenientes de los sitios ácidos causados por los enlaces V-O y Fe-O que mediante un efecto sinérgico mejoran las propiedades de conversión y selectividad.

6. CONCLUSIONES

6.1. Se han preparado catalizadores de vanadil fosfato mediante el método de ladwig y hierro vanadil fosfato mediante una modificación del método, que permitió la formación de centros activos y selectivos como consecuencia de la formación de sitios ácidos débiles e intermedios.

6.2. La caracterización por XRD permitió la formación de especies cristalinas en los catalizadores máxicos pero amorfas en los soportados debido a la presencia del soporte. Este análisis fue confirmado por la espectrometría Raman que indicó que la presencia de Fe distorsionó la estructura tetraédrica de la fase vanadilo. La alta dispersión de la fase activa permitió la concentración de sitios ácidos débiles e intermedios que fue crucial en la mejora de la selectividad a etileno. Además, la mayor carga de la fase activa en el soporte significó la formación de especies reducibles a temperaturas intermedias que son las responsables de fomentar la formación de oxígenos nucleofílicos.

6.3. Las especies soportadas mejoraron la selectividad a etileno en mayor proporción que los catalizadores máxicos siguiendo probablemente un mecanismo Mars-van Krevelen, considerando la participación de oxígenos nucleofílicos en la deshidrogenación oxidativa del etano.

7. RECOMENDACIONES

- El mecanismo de la reacción más aceptado para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano es el modelo mecanístico de Mars-van Krevelen, este modelo debe ser estudiado a más detalle mediante la realización de experimentos cinéticos en los que se deben tomar variables como: el cambio de concentración de los gases reactantes (C_2H_6 y O_2), las condiciones de temperatura de reacción (rango entre 350 y 550 °C) y la variación del tiempo de contacto mediante la variación del W/F; estas variaciones se deben simular en un modelo cinético para determinar su constante cinética.

- Se debe evaluar también características como el tiempo de vida de los catalizadores mediante la experimentación del comportamiento cinético en el tiempo a un mismo tiempo de contacto y temperatura de reacción.
- La evaluación debe realizarse simulando un reactor industrial, es decir que las concentraciones de los gases sean las mismas que se utilizarían a escala industrial, esto para darle una orientación más aplicativa al proyecto.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Boonruen Sunpetch, (2009). Experimental and theoretical studies of transition metals in petrochemical zeolite catalysts. Kasetsart University, Bangkok: pp. 22-37.
- [2]. S.F. Håkonsen, A. Holmen. (2010). Ethene production by oxidative dehydrogenation of ethane at short contact times over Pt-Sn coated monoliths. *App. Cat. A: General*, Vol. 378: pp. 1-10.
- [3]. M. L. Rodriguez, D. E. Ardisson, (2010). Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor: A theoretical study. *Catal. Today* 157: pp. 303–309.
- [4]. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola. (2007). Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: how far from commercial implementation?. *Catal. Today* 127: pp. 113-131.
- [5]. Agencia Peruana de Noticias | ANDINA. (2016). Andina.com.pe. Retrieved 25 June 2016, from <http://www.andina.com.pe/agencia/noticia-produccion-gas-Bnatural-crecio-23-veces-diez-anos-el-peru-551530.aspx>
- [6]. K. V. Raghavan and B. M. Reddy. (2014). *Industrial catalysis and separations: Innovations for Process Intensification*. Apple Academic Press: pp. 289-320.
- [7]. Jesús Francisco Roberto Tamayo Pacheco. (2014). *La industria del gas natural en el Perú. A diez años del Proyecto Camisea*. Presidencia del Consejo Directivo de Osinergmin, Osinergmin: pp. 18-102.
- [8]. G. Bagnasco, L. Benes, P. Galli, M. A. Massucci, P. Patrono, M. Turco and V. Zirna. (1998). TG/DTA, XRD and NH₃-TPD Characterization of Layered VOPO₄·2H₂O and its Fe³⁺-Substituted Compound, *J. Therm. Anal.*, 52: pp. 615-630.
- [9]. P. Ciambelli, L. Lisi, P. Patrono, G. Ruoppolo, G. Russo. (2002). VOPO₄·2H₂O y Fe (H₂O)_x(VO)_{1-x} PO₄·2H₂O soportados en TiO₂ como catalizador de la ODH de etano, *Catal. Letters* 82: pp. 243-247.
- [10]. L.G. Wade, Jr. Whitman. (2012). *QUÍMICA ORGÁNICA Volumen 2 Séptima edición*, Pearson: pp. 668-670

- [11]. Christian A. Gärtner, André C. van Veen, Johannes A. Lercher. (2013). Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects, ChemCatChem, Volume 5, Issue 11: pp. 3196–3217.
- [12]. Sergio E. Droguett. (1983). Elementos de catálisis heterogenea, OEA: Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico: pp. 1-116.
- [13]. M.V. Martínez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I.E. Wachs, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares. (2006). Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical, Catal. Today 118: pp. 279-287.
- [14]. B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, M.I. Vazquez, (2006). Molybdenum–vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, Catal. Today 117: pp. 228-233.
- [15]. L. Lisi, G. Ruoppolo, M.P. Casaletto, P. Galli, M.A. Massucci, P. Patrono, (2005). Vanadium- metal (IV) phosphates as catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, J. Mol. Catal. A 232: pp. 127-134.
- [16]. E. Heracleous, M. Machli, A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos. (2005). Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane over Vanadia and Molybdena Supported Catalysts, J. Mol. Catal. A 232: pp. 29-39.
- [17]. P. Ciambelli, P. Galli, L. Lisi, M.A. Massucci, P. Patrono, R. Pirone, G. Ruoppolo, G. Russo. (2000). TiO₂ Supported Vanadyl Phosphate as Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene, Appl. Catal. A 203: pp. 133-142.
- [18]. M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, G. Ruoppolo. (2004). An XPS study of titania-supported vanadyl phosphate catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane, Appl. Catal. A 267: pp. 157-164.
- [19]. M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, F. Pinzari, G. Ruoppolo. (2004). Effect of the preparation technique on the catalytic performances of TiO₂ supported vanadium phosphate in the oxidative dehydrogenation of ethane, Catal. Today 91/92: pp. 271-274.

- [20]. M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattoño, P. Patrono, G. Ruoppolo, G. Russo. (2002). Oxidative dehydrogenation of ethane on γ -Al₂O₃ supported vanadyl and iron vanadyl phosphates: Physico-chemical characterisation and catalytic activity, *Appl. Catal. A* 226: pp. 41-48.
- [21]. P. Concepcion, M.T. Navarro, T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, B. Panzacchi, F. Rey. (2004). Vanadium oxide supported on mesoporous Al₂O₃: Preparation, characterization and reactivity, *Catal. Today* 96: pp. 179-186.
- [22]. D.I. Enache, E. Bordes-Richard, A. Ensuque, F. Bozon-Verduraz. (2004). Vanadium oxide catalysts supported on titania and zirconia II. Selective oxidation of ethane to acetic acid and ethylene, *Appl. Catal. A* 278: pp. 103-110.
- [23]. T. Blasco, A. Galli, J.M. Lopez Nieto, F. Trifiró. (1997). Oxidative Dehydrogenation of Ethane and n-Butane on VO_x/Al₂O₃ Catalysts, *J. Catal.* 169: pp. 203-211.
- [24]. P. Concepcion, A. Corma, J.M. Lopez Nieto, J. Perez Pariente. (1996). Selective oxidation of hydrocarbons on V- and/or Co-containing aluminophosphate (MeAPO-5) using molecular oxygen, *Appl. Catal. A* 143: pp. 17-28.
- [25]. B. Solsona, A. Dejoz, M.I. Vázquez, F. Márquez, J.M. López Nieto. (2001). SiO₂-supported vanadium magnesium mixed oxides as selective catalysts for the oxydehydrogenation of short chain alkanes, *Appl. Catal. A* 208: pp. 99-110.
- [26]. G. Ladwig. (1965). Über die Konstitution des VPO₅(*nH₂O) *Anorg. Allg. Chem.*, 338: pp. 266-178.
- [27]. Donald W. Murphy, Leonard V. Interrante, (1995). *Inorganic Syntheses*, Vol. 30: pp. 241-243.
- [28]. L. Lisi, P. Patrono, G. Ruoppolo, (2003). Vanadyl phosphate dihydrate supported on oxides for the catalytic conversion of ethane to ethylene, *J. Mol Catal* 204–205: pp. 609–616.

- [29]. H.R. Tietze, (1981). The Crystal and Molecular Structure of Oxovanadium(V) Orthophosphate Dihydrate, $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, Aust. J. Chem. 34: pp. 2035-2038.
- [30]. K. Melanova, J. Votinsky, L. Benes, V. Zima, (1995). Layered compounds derived from Vanadyl Phosphate dehydrate, Mat. Res. Bull., 30: pp. 1115-1120.
- [31]. Z. Chen, Q. Chena, H.Wang, (2014). A β - $VOPO_4/\epsilon$ - $VOPO_4$ composite Li-ion battery cathode, Z. Chen et al. / Electroch. Comm. 46: pp. 67–70
- [32]. Parijat Borah, Arjun Ramesh, Arunabha Datta, (2010). Dispersion of $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ on different supports through exfoliation and their catalytic activity for the selective oxidation of cyclohexane, Catal. Comm. 12: pp. 110–115.
- [33]. M. Azmia, T. Ishiharab, H. Nishiguchib, (2003). Vanadyl phosphates of $VOPO_4$ as a cathode of Li-ion rechargeable batteries, J. Power Sources 119–121: pp. 273–277.
- [34]. Y. Zhu, J. Li, X. Fan Xie, (2006). Effect of different $VOPO_4$ phase catalysts on oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexene in acetic acid, J. Molec. Catal. A: Ch. 246: pp. 185–189
- [35]. Y.H. Taufiq-Yap, C.K. Goha, G.J. Hutchings, (2006). Effects of mechanochemical treatment to the vanadium phosphate catalysts derived from $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, J. Molec. Cat. A: Chem. 260: pp. 24–31
- [36]. P. Nagaraju, N. Lingaiah, (2008). Studies on vanadium-doped iron phosphate catalysts for the ammoxidation of methylpyrazine, Applied Catalysis A: General 339, pp. 99–107.
- [37]. L.K. Leong, K.S. China, (2012). Effect of varying reflux durations on the physico-chemical and catalytic performance of vanadium phosphate catalysts synthesized via vanadyl hydrogen phosphate sesquihydrate, Applied Catalysis A: General 415–416, pp. 53–58.
- [38]. Hiroyuki Imai, Yuichi Kamiya, (2008). Transformation of nano-sized vanadyl hydrogen phosphate hemihydrate crystallites to vanadyl

- pyrophosphate during activation in the presence of n-butane and oxygen, *Journal of Catalysis* 255, pp. 213–219.
- [39]. M.P. Casaletto, G. Landi, L. Lisi, (2010). Effect of the support on the catalytic properties of vanadyl phosphate in the oxidative dehydrogenation of propane, / *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 329, pp. 50–56.
- [40]. Martin Martín Hurtado Cotillo, (2016). Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno (tesis de pregrado). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Peru.
- [41]. Sergio E. Droguett, (1983). Elementos de catálisis heterogenea, Ed. De OEA: pp.
- [42]. F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana, (1998). A characterization study of the surface-acidity of solid catalysts by temperature-programmed methods. *Applied Catal. A* 170 (1998) 127–137.
- [43]. S.S. Akarmazyan, (2014). Methanol dehydration to dimethylether over Al_2O_3 catalysts. *Applied Catal. B: Environ.* 145: pp. 136–148.
- [44]. Franklin D. Hardcastle and Israel E. Wachs, (1991). Determination of Vanadium-Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, No. 13, pp. 5031-5041.
- [45]. Wu, C. (2013). Two-dimensional vanadyl phosphate ultrathin nanosheets for high energy density and flexible pseudocapacitors. *Nat. Commun.* 4:2431
- [46]. W. Weng, R Al Otaibi, M. Alhumaimess, (2011). Controlling vanadium phosphate catalyst precursor morphology by adding alkane solvents in the reduction step of $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ to $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$, *Chem.*, 21, pp. 16136–16146
- [47]. S. Royer and D. Duprez, (2011). Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides, *ChemCatChem*, 3, pp. 24 – 65
- [48]. C. Guerrero Fajardo, Y. NíGuyen, C. Courson, (2006). Catalizadores Fe/SiO₂ para la oxidación selectiva para la oxidación selectiva de metano

hasta formaldehído de metano hasta formaldehido, REV. ING. E INVEST.VOL. 26 No.2.

- [49]. M. Vuurman, D. Stufkens, A. Goutam Deob and I. Wachs. (1996). Combined Raman and IR study of $MO_x-V_2O_5/Al_2O_3$ ($MO, = MoO_3$ WO_3 NiO , COO) catalysts under dehydrated conditions. J. Chem. SOC., Faraday Trans.,92(17), pp. 3259-3265
- [50]. R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", Acta Cryst. A32 pp. 751-767 (1976). <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
- [51]. L. Benes, E. Cernoskova (2000), A Kinetic Study of Dehydration of $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ by Thermal Methods. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 36: 163–178
- [52]. K. Wiczorek-Ciurowa and A. J. Kozak (1999), The Thermal Decomposition of $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. J. Therm. Anal. Cal., 58, 647-651.

Anexos

A.1. Cromatogramas de conversión de etano en función de la temperatura de V_2O_5 , VOP, FeVOP (1) y FeVOP (2) (condiciones de reacción: Temperaturas: 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C, $C_2H_6/O_2=1/1$ y $W/F=0.60$ g. s/mL constante).

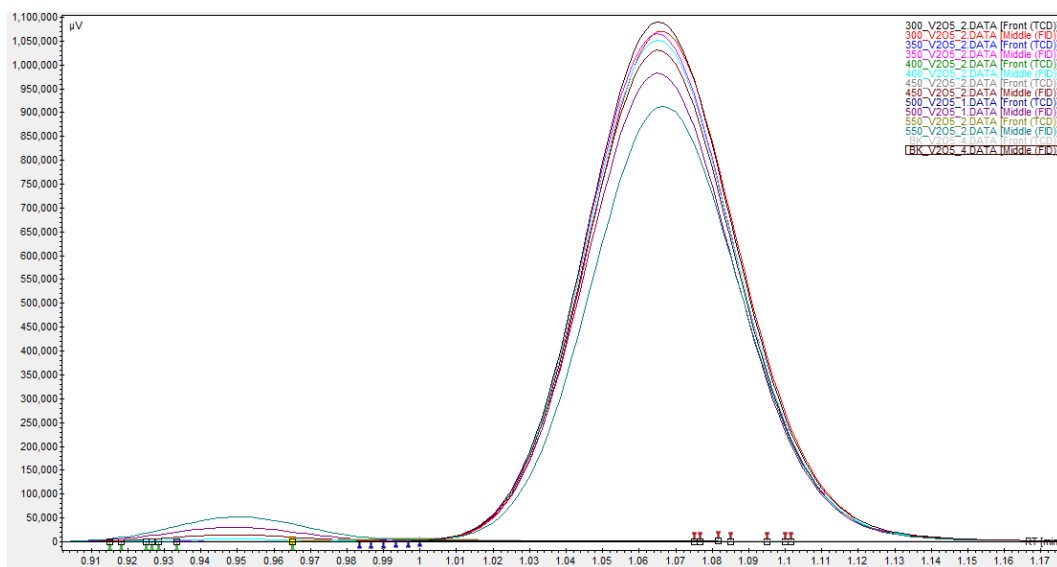


Figura A.1 Cromatogramas de conversión de etano del catalizador V_2O_5 utilizando el detector FID.

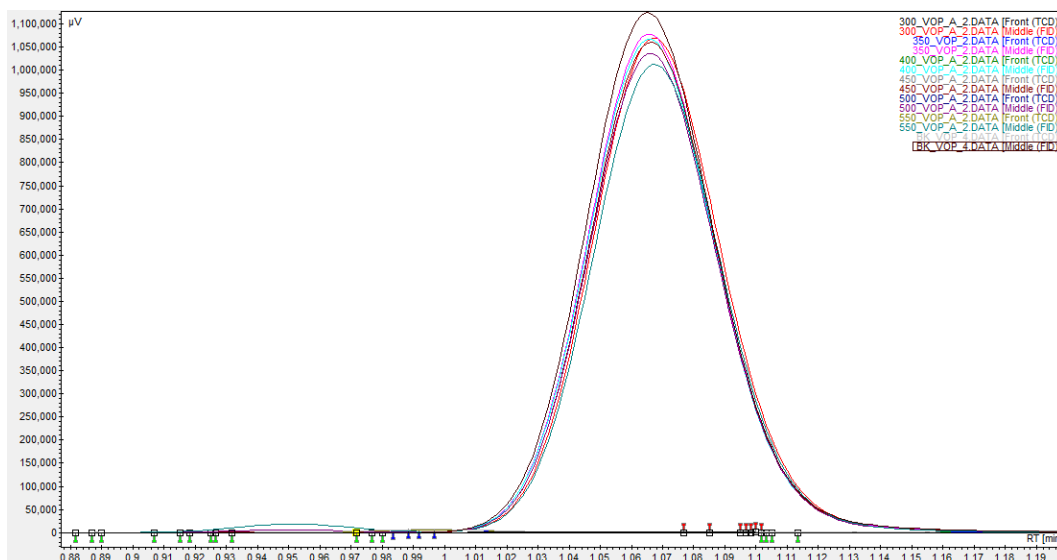


Figura A.2 Cromatogramas de conversión de etano del catalizador VOP utilizando el detector FID.

“Preparación de catalizadores basados en vanadilos de Fe, masicos y soportados sobre $\gamma - Al_2O_3$ para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

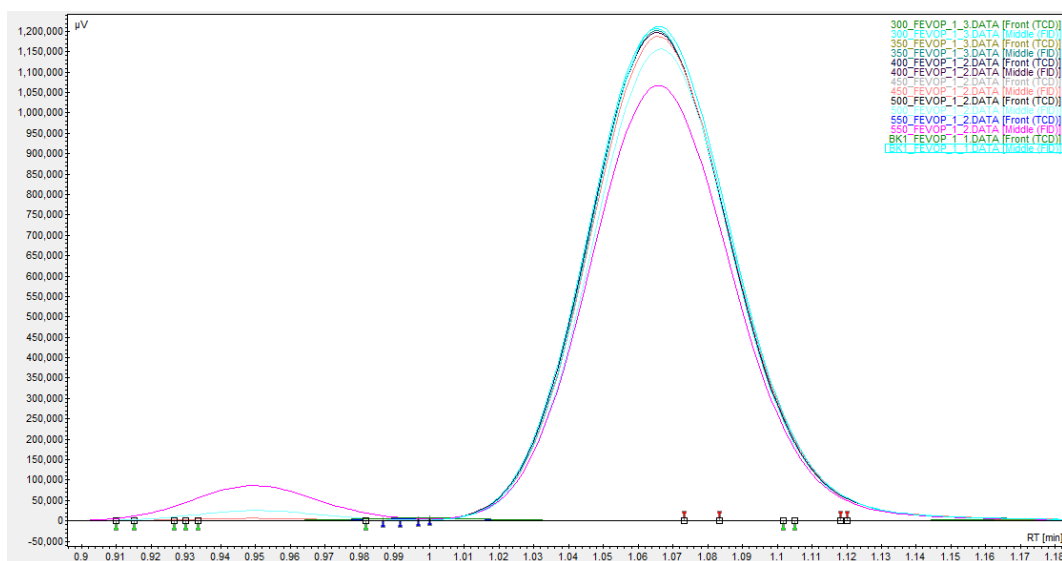


Figura A.3 Cromatogramas de conversión de etano del catalizador FeVOP (1) utilizando el detector FID.

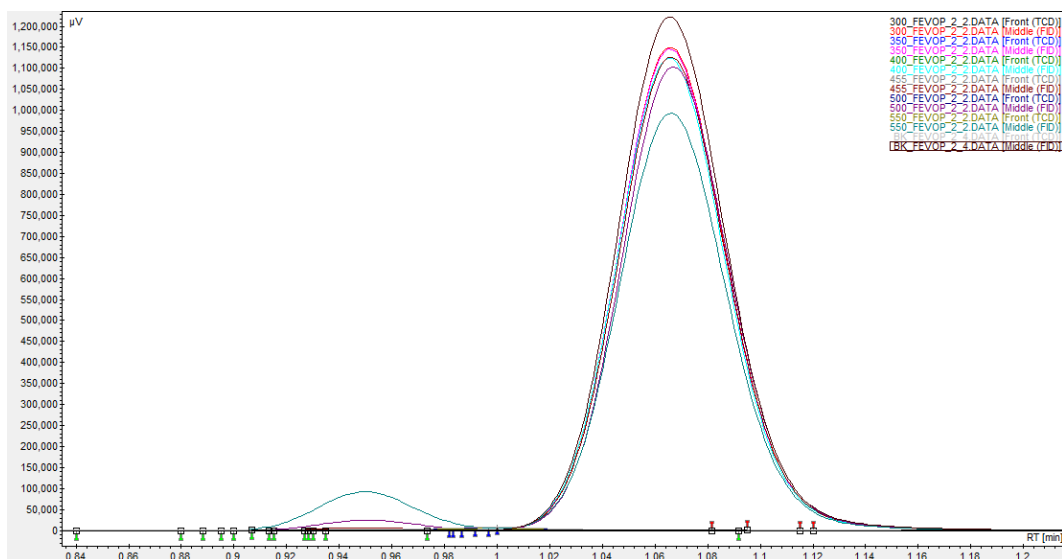


Figura A.4 Cromatogramas de conversión de etano del catalizador FeVOP (2) utilizando el detector FID.

“Preparación de catalizadores basados en vanadilos de Fe, máxicos y soportados sobre $\gamma - Al_2O_3$ para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno”

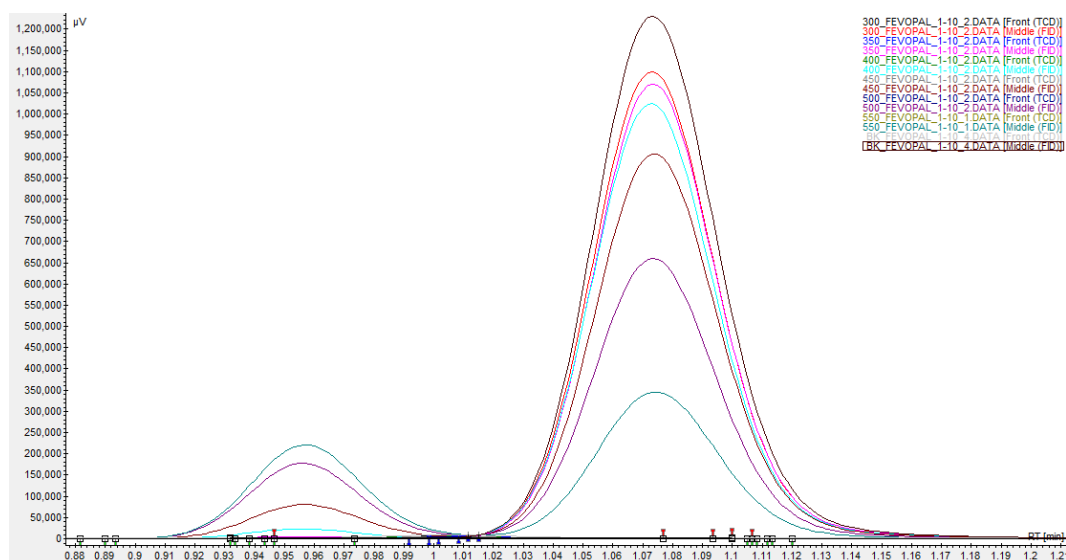


Figura A.5 Cromatogramas de conversión de etano del catalizador FeVOP-Al (1:10) utilizando el detector FID.

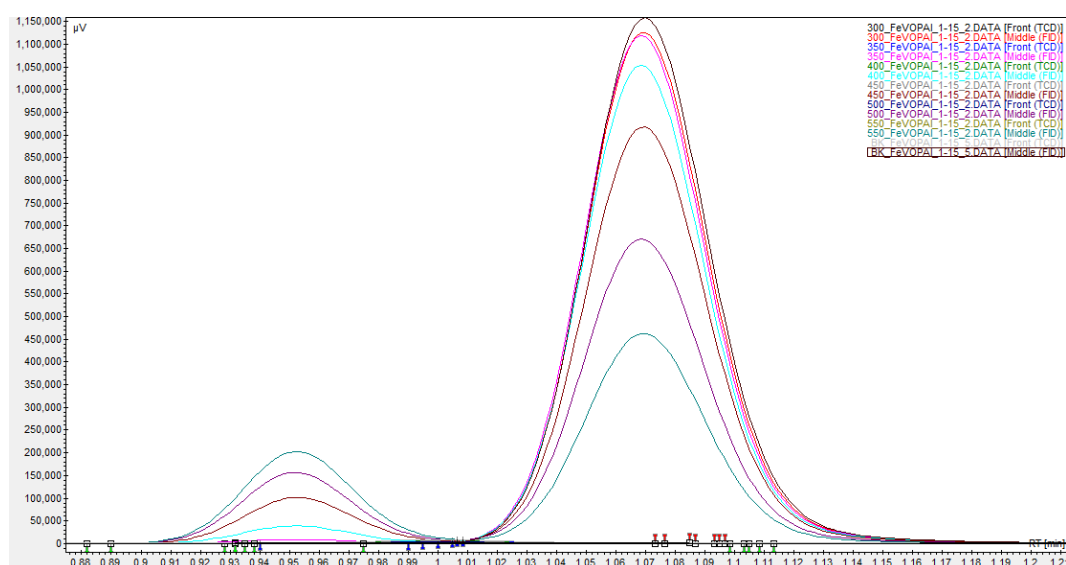


Figura A.6 Cromatogramas de conversión de etano del catalizador FeVOP (1:15) utilizando el detector FID.

A.2. Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) de los catalizadores máxicos.

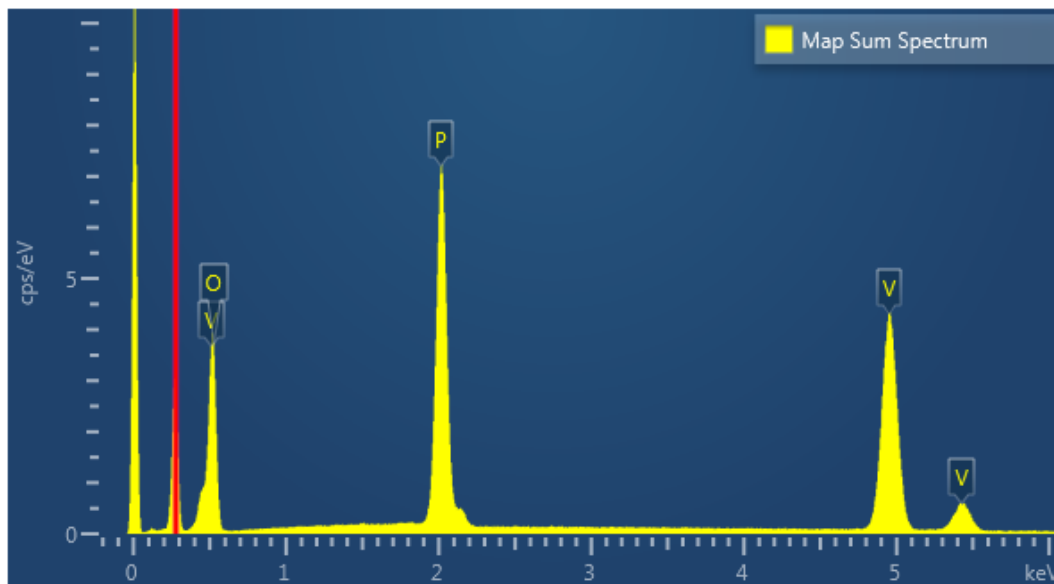


Figura A.7 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del (VO)PO₄.

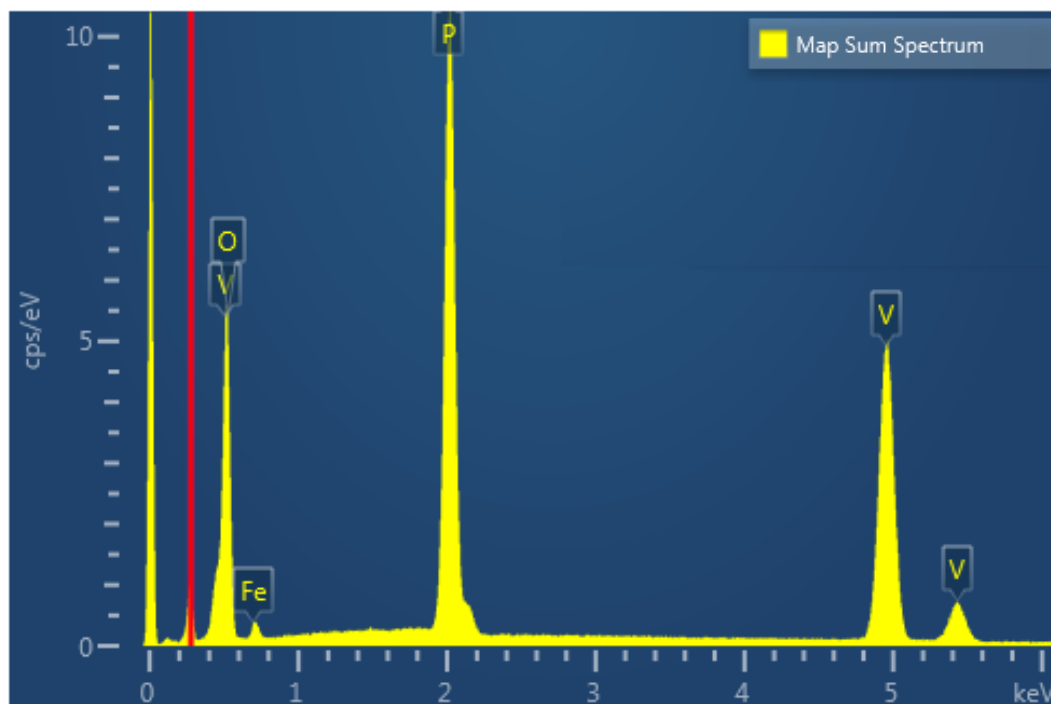


Figura A.8 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del [Fe]_{0.14}(VO)_{0.86}PO₄

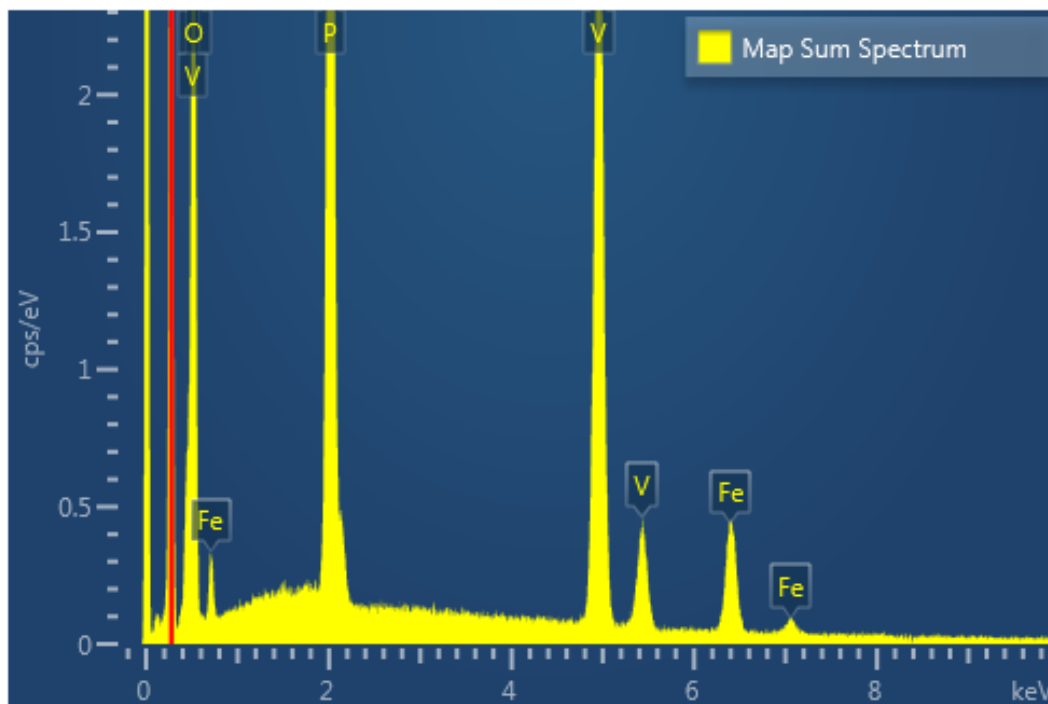


Figura A.9 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del $[Fe]_{0.21}(VO)_{0.79}PO_4$

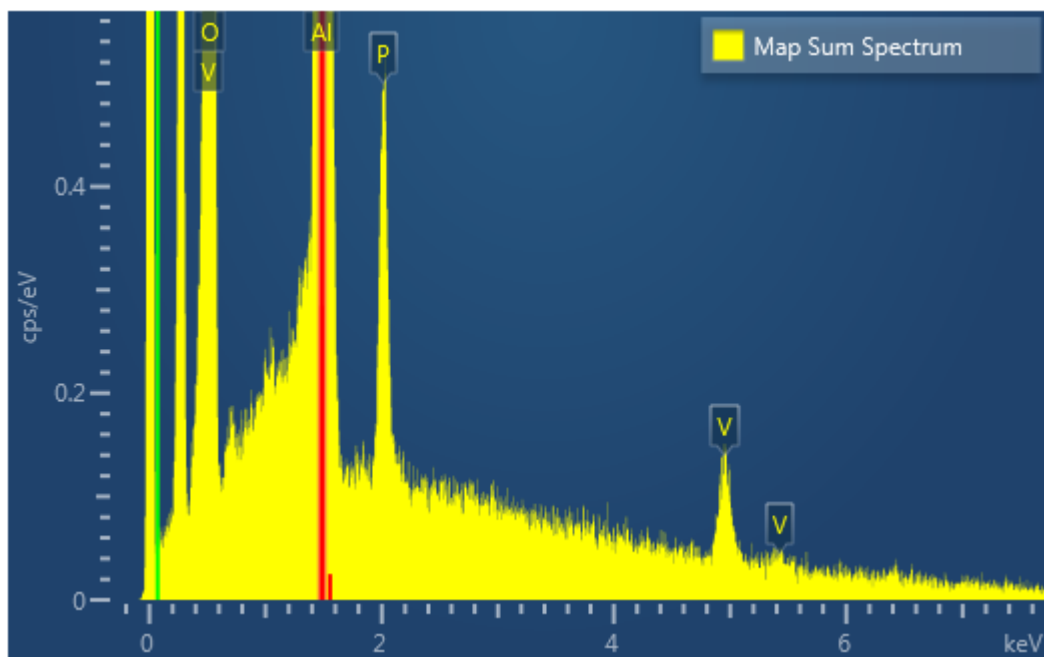


Figura A.10 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del catalizador $FeVOP-Al$ (1:10).

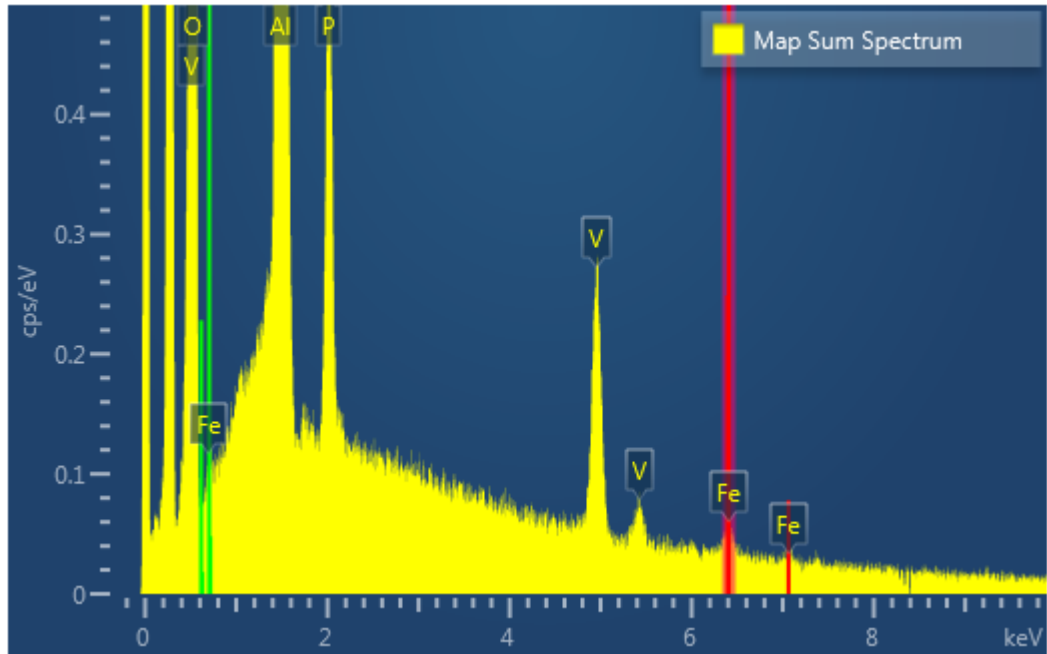


Figura A.11 Espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) del catalizador FeVOP-Al (1:10).