



CATALIZADORES PARA LA
DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE
ETILBENCENO CON CO₂: SÍNTESIS,
CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DEL
COMPORTAMIENTO RED-OX.

Autor: Óscar Irún Cuairán.

Director: Eva Francés/Jaime Soler.

Especialidad: Química.

Convocatoria: Marzo 2011.

AGRADECIMIENTOS:

En esta parte de la memoria, me gustaría nombrar a todas las personas con las que de una u otra manera, he contraído una deuda a la hora de realizar este proyecto; personas todas ellas, que desde el primer día brindaron su apoyo y sacrificaron su tiempo con el fin de que me pudiera adaptar lo antes posible, como así fue, al ritmo de trabajo en el laboratorio. Mencionar principalmente a Eva Francés y Jaime Soler. Pero también dar las gracias a Javier Herguido y Miguel Menéndez, por darme la posibilidad de realizar este proyecto y a todos mis compañeros de laboratorio, especialmente Lorena y Javi.

No me puedo olvidar, y por lo tanto quiero agradecer el apoyo y la amistad que durante estos años me han dado mis compañeros de universidad. Agradecer también, a mis amigos ‘no universitarios’, sobre todo a los de mi peña (“peña Las Escuelas”), imprescindibles en estos años.

Finalmente agradecer a mi familia, especialmente a mi hermana M^a Jesús, que ya desde pequeño me ha ayudado muchísimo en todo... Gracias por haberlo hecho. Y ahora ya sí, para terminar, quiero agradecer a mi madre M^o Carmen, y a mi padre Fernando, el apoyo y sacrificio que durante estos 23 años siempre me han ofrecido. Sin vosotros nunca hubiera conseguido llegar hasta aquí, a vosotros os lo debo todo y así os lo quiero manifestar.

A todos vosotros... GRACIAS

-INDICE-

RESUMEN Y OBJETIVOS	7
1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. EL ESTIRENO EN LA INDUSTRIA QUÍMICA.	9
1.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DEL ESTIRENO.....	11
1.2.1. Deshidrogenación endotérmica de etilbenceno.	11
1.2.2. Co-producto en la producción de óxido de propileno.	13
1.2.3. Deshidrogenación oxidativa de etilbenceno.	15
1.3. EL CO ₂ EN LA DESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO.	17
1.3.1. Mecanismos de reacción.....	17
1.3.2. Propiedades red-ox.	18
1.3.3. Catalizadores.	19
1.3.4. Influencia de las condiciones de operación.	22
2. DESARROLLO DE LA EXPERIMENTACIÓN.	25
2.1. INTRODUCCIÓN Y CONDICIONES DE PROCESO.....	25
2.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.	26
2.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.	32
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	42
2.4.1. Técnica BET.....	42
2.4.2. Técnica XRD.	43
2.5. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO EXPERIMENTAL.....	46
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	51
3.1. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	51
3.1.1. Ensayos de reducción con H ₂	51
3.1.2. Ensayos de oxidación con CO ₂	55
3.1.3. Ensayos de deshidrogenación de etilbenceno.....	57
3.1.4. Ensayos de reoxidación/gasificación.....	59
3.1.5. Ensayos de combustión de coque.	61
3.1.6. Resumen de los resultados obtenidos.	64
3.2. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR MnO ₂ -ZrO ₂	66
3.2.1. Ensayos de reducción con H ₂	66
3.2.2. Ensayos de oxidación con CO ₂	68
3.2.3. Ensayos de deshidrogenación de etilbenceno.....	70
3.2.4. Ensayos de reoxidación/gasificación.....	72
3.2.5. Ensayos de combustión de coque.	74
3.2.6. Resumen de los resultados obtenidos.	77
3.3. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR V-TiO ₂	78
3.3.1. Ensayos de reducción con H ₂	78
3.3.2. Ensayos de oxidación con CO ₂	81
3.3.3. Ensayos de deshidrogenación de etilbenceno.....	83
3.3.4. Ensayos de reoxidación/gasificación.....	85
3.3.5. Ensayos de combustión de coque.	87
3.3.6. Resumen de los resultados obtenidos.	89
3.4. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR V ₂ O ₅ -CeO ₂ /TiO ₂ -ZrO ₂	91
3.4.1. Ensayos de reducción con H ₂	91
3.4.2. Ensayos de oxidación con CO ₂	93
3.4.3. Ensayos de deshidrogenación de etilbenceno.....	95

3.4.4.	Ensayos de reoxidación/gasificación.....	97
3.4.5.	Ensayos de combustión de coque.	99
3.4.6.	Resumen de los resultados obtenidos.	101
4.	COMPARATIVA DE CATALIZADORES.	103
4.1.	REDUCCIÓN CON H ₂	103
4.2.	OXIDACIÓN CON CO ₂	105
4.3.	DESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO.	107
4.4.	REOXIDACIÓN/GASIFICACIÓN.	109
4.5.	COMBUSTIÓN DE COQUE.	110
4.6.	VARIACIÓN DEL ÍNDICE DE OXIDACIÓN.....	113
5.	CONCLUSIONES.....	115
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	119

RESUMEN Y OBJETIVOS

La deshidrogenación catalítica de etilbenceno es el proceso más representativo para la obtención de estireno, que es uno de los monómeros más importantes utilizados en la síntesis de polímeros. Este proceso industrial es uno de los más importantes dentro de la industria química.

En un principio este proceso se realizaba en presencia de vapor, pero consideraciones termodinámicas indican claramente que el rendimiento en el equilibrio es mucho mayor si se realiza en presencia de CO_2 , necesitándose además un menor aporte de energía.

El objetivo principal de este proyecto consiste en el estudio de distintos catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno mediante CO_2 . Este estudio se ha llevado a cabo en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, dentro del grupo de investigación CREG (“Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group”).

Los objetivos concretos son:

- 1.- Preparación de distintos catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno.
- 2.- Caracterización de los catalizadores sintetizados: técnicas BET y XRD.
- 3.- Uso de un reactor de pulsos en el que se van a probar los catalizadores, evaluándose los rendimientos de las distintas reacciones.
- 4.- Estudio de la capacidad red-ox de los catalizadores.
- 5.- Selección del catalizador óptimo para la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. *EL ESTIRENO EN LA INDUSTRIA QUÍMICA.*

En el presente trabajo se va a obtener como producto principal el estireno utilizando como materia prima el etilbenceno (EB). Es por ello que se va realizar una breve presentación del mismo.

El estireno (ST) es un hidrocarburo aromático de fórmula $C_6H_5-CH=CH_2$ (figura 1.1) manufacturado por la industria química. Este compuesto molecular [1] se conoce también como vinilbenceno, cinameno o feniletileno. Es un líquido incoloro de aroma dulce que se evapora fácilmente. A menudo contiene otros productos químicos que le dan un aroma penetrante y desagradable. El estireno se caracteriza por su miscibilidad con la mayoría de los disolventes orgánicos en cualquier proporción.

El monómero estireno es ampliamente usado en la producción de polímeros, tales como: poliestireno, acrilonitrilo,...

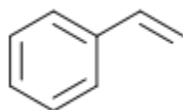


Figura 1.1: Molécula de estireno.

Se producen 25 millones de toneladas al año para fabricar productos tales como caucho, plásticos, material aislante, cañerías, partes de automóviles, envases de alimentos y revestimiento de alfombras.

La mayor producción derivada del estireno [2] en Europa se centra en Francia, Alemania, Italia y España. En Asia los principales puntos se centran en Japón, China, Corea y Malasia. Por otro lado también destacan los Estados Unidos con diversas áreas de producción de estireno monómero o derivados de él (California, Illinois, Indiana Lousiana,...). En total existen más de 15.000 plantas industriales que producen o

consumen estireno y materiales relacionados con él, con una facturación anual de 9.900 millones de euros.

El consumo global de estireno en 2008 [3] fue alrededor de $26 \cdot 10^6$ Tn, pudiéndose llegar a fabricar hasta $30 \cdot 10^6$ Tn/año, lo que hace que la producción de estireno sea uno de los 10 procesos industriales de mayor importancia

La reacción más importante del estireno es su propia polimerización a poliestireno (figura 1.2). El estireno se polimeriza lentamente a temperatura ambiente, aumentando su velocidad de polimerización con la temperatura.

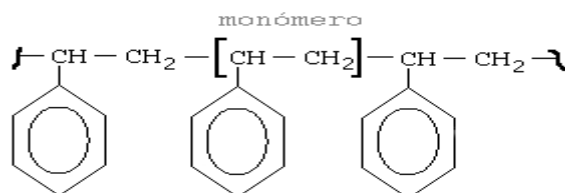


Figura 1.2: Molécula de poliestireno.

El poliestireno es un plástico económico y resistente. Se identifica según el sistema SPI mediante el símbolo, que se muestra en la figura 1.3.

Probablemente sea el plástico más popular después del polietileno, además el poliestireno es la base de diversos copolímeros (estireno-acrilonitrilo). Con él se fabrican cajas para computadoras, maquetas, juguetes, recipientes de uso industrial y doméstico, recubrimientos de paredes, revestimientos internos de refrigeradores y otros muchos objetos y componentes.



Figura 1.3.

1.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DEL ESTIRENO.

La producción mundial de estireno comenzó hace más de 60 años. Sin embargo, continuamente se establecen nuevos procesos o variaciones de fabricación del mismo.

Existen varios procesos industriales para la fabricación de estireno [1-4]. Todos ellos suelen emplear como materia prima etilbenceno procedente de la alquilación de benceno con etileno.

Los más empleados son:

- 1) Deshidrogenación endotérmica de etilbenceno.
- 2) Co-producto en la producción de óxido de propileno.

Sin embargo, hay una tercera posibilidad que consiste en la *deshidrogenación oxidativa de etilbenceno utilizando un oxidante* (CO_2 , O_2 ,...), esta tercera opción, que es la base de esta investigación, en los últimos años ha cobrado una importancia mayor debido a que gracias a su carácter exotérmico, permite trabajar a temperaturas más bajas [6 -11].

1.2.1. Deshidrogenación endotérmica de etilbenceno.

La deshidrogenación endotérmica del etilbenceno permite la formación del estireno, más del 90 % de estireno se obtiene gracias a la deshidrogenación catalítica de etilbenceno [4-6], utilizando como catalizador óxido de hierro y óxido de potasio, en un reactor de lecho fijo a una temperatura entre 600 – 700 °C, en presencia de un gran exceso de vapor sobrecalentado y a baja presión (0.41 atm), dado que bajas presiones favorecen el avance de la reacción.

Es un proceso altamente endotérmico (figura 1.4) y debido a la alta endotermicidad del proceso, se requiere una elevada temperatura de reacción, además de la presencia de una gran cantidad de vapor sobrecalentado (vapor/etilbenceno = 7-12

mol/mol) [7-9], que se encarga de suministrar calor y de este modo se consigue disminuir la presión parcial de los reactantes, evitando la formación de depósitos carbonosos. Sin embargo, parte del calor latente del vapor se pierde en el separador gas-líquido. Otro aspecto a tener en cuenta sería la presión parcial del etilbenceno, de modo que bajas presiones parciales de etilbenceno den lugar a mayores conversiones del mismo. Debido a la alta relación de vapor/etilbenceno necesaria, dicho proceso tiene el inconveniente de tener un alto coste energético.

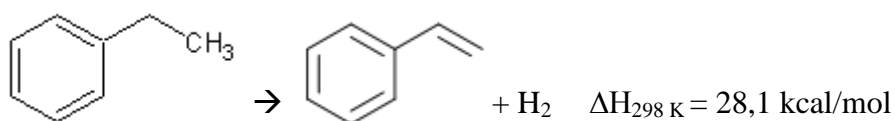
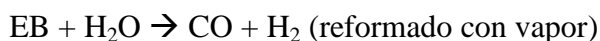
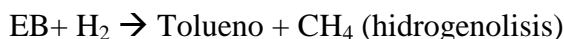
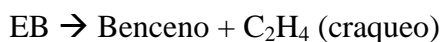
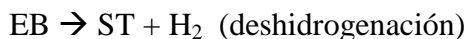


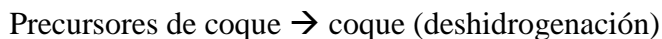
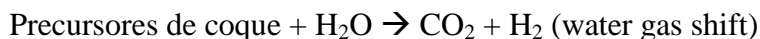
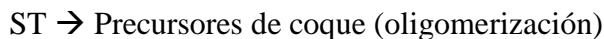
Figura 1.4: Reacción de deshidrogenación endotérmica de etilbenceno.

Las reacciones que tienen lugar en la deshidrogenación endotérmica de etilbenceno (EB) [1, 4] son las siguientes:

- Reacciones directas:



- Reacciones consecutivas:



Los principales subproductos que se obtienen en el reactor de deshidrogenación son tolueno y benceno y además se produce coque que envenena el catalizador.

La mayoría de los procesos usan lechos fijos adiabáticos, pero si se quisiera conseguir una conversión total del etilbenceno, la utilización de lechos fijos adiabáticos supondría un descenso muy grande en la temperatura del reactor, lo que produciría limitaciones termodinámicas y cinéticas. La solución a este problema sería la utilización de dos ó más reactores en serie con calentamiento intermedio. La figura 1.5 muestra una típica unidad de deshidrogenación.

Bajo típicas condiciones de equilibrio, se produce alrededor de un 80 % de EB. Sin embargo, el tiempo y la temperatura necesario para conseguir este equilibrio hace que aumente el craqueo térmico y se reduce el rendimiento a ST, por lo que la mayoría de las unidades comerciales operan entre el 50-70 % de conversión y selectividades del 88-95 %.

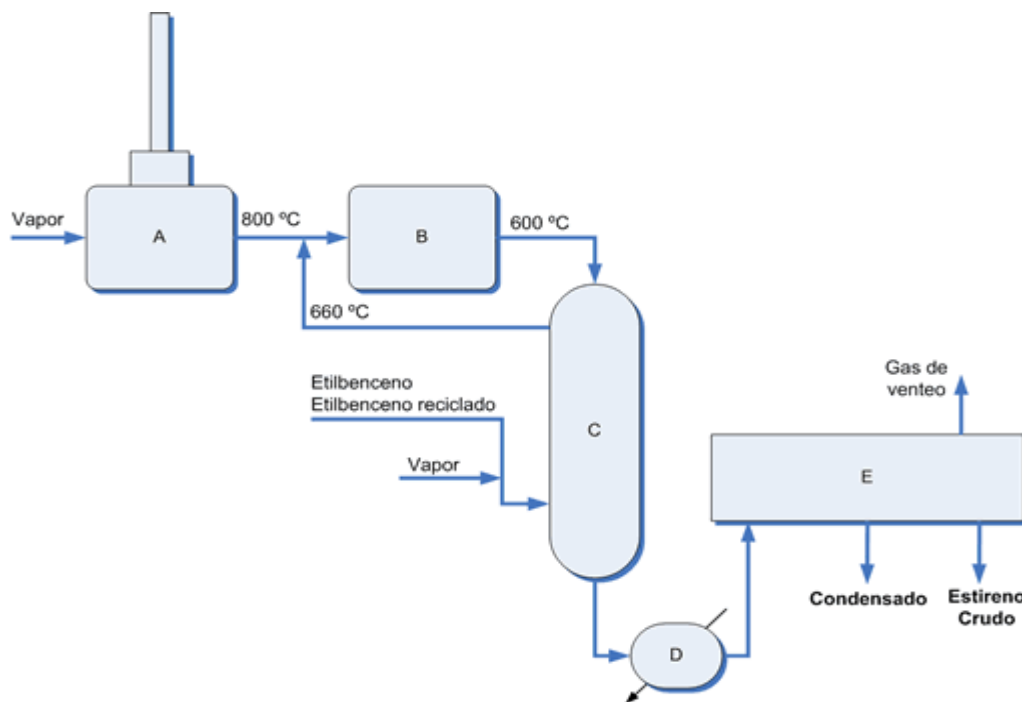


Figura 1.5: Unidad de deshidrogenación de etilbenceno a estireno [5].

1.2.2. Co-producto en la producción de óxido de propileno.

En la figura 1.6 puede verse un diagrama de bloques del proceso de fabricación de estireno mediante el método de oxidación de etilbenceno para producir óxido de propileno.

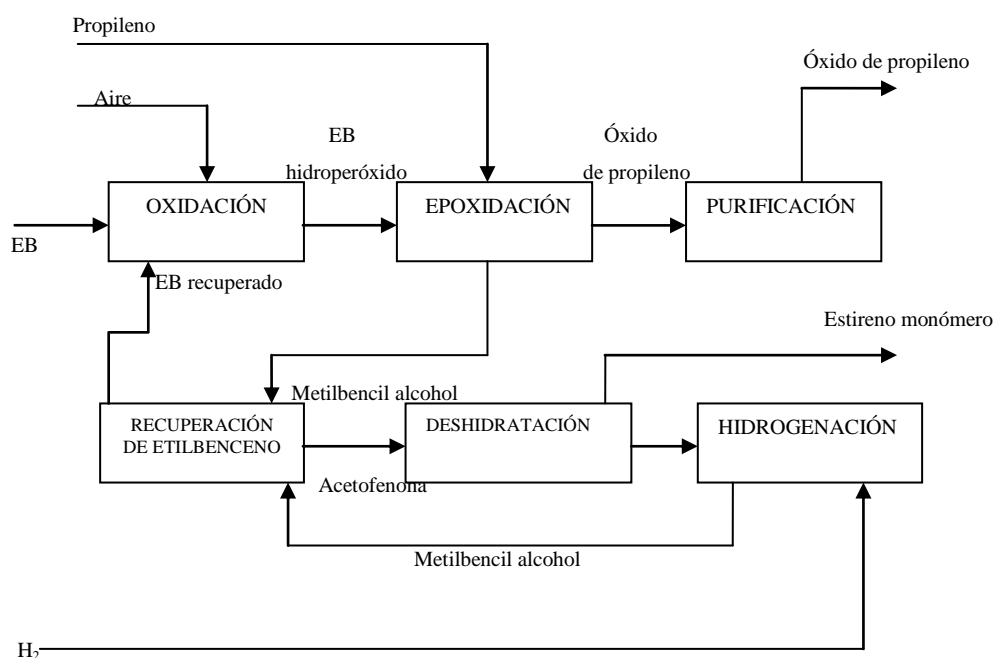


Figura 1.6: Diagrama de bloques del proceso de producción de estireno [2].

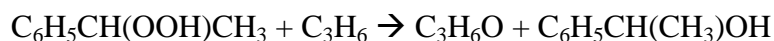
Este método, patentado por Halcon, ARCO Chemical y Shell, conlleva las siguientes etapas básicas [1,2]:

1.- La oxidación de etilbenceno con aire a 130°C y 0,2 MPa, con lo que se obtiene etilbenceno hidróperóxido (EBPH).



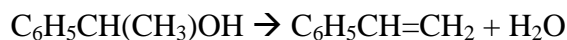
Otros productos obtenidos en esta fase son acetofenona y 1-fenil-etanol. La conversión obtenida es del 13% para minimizar dichos subproductos, obteniéndose selectividades a EBPH en torno al 90%.

2.- Reacción entre el hidróperóxido y propileno, con lo que se forma 1-fenil-etanol y óxido de propileno.



En esta fase se usan catalizadores heterogéneos de titanio o de molibdeno en fase líquida a una temperatura de 110°C y 4 MPa. La conversión de EBPH es casi completa con una selectividad a óxido de propileno superior al 70%.

3.- Deshidratación del alcohol obteniéndose estireno a 250°C y baja presión con óxidos metálicos (Al₂O₃).



1.2.3. Deshidrogenación oxidativa de etilbenceno.

Una alternativa a la deshidrogenación endotérmica de etilbenceno sería, la deshidrogenación oxidativa. Este tratamiento ofrece la posibilidad de producir estireno empleando diferentes oxidantes y permite trabajar a temperaturas más bajas debido a la exotermicidad de la reacción. Como oxidantes se puede utilizar O₂ [4, 10-14], N₂O [15], SO₂ [16] y más recientemente CO₂ [7-9, 17-42].

El proceso que utiliza oxígeno (figura 1.7) está libre de cambios termodinámicos producidos en la conversión. La cantidad de oxígeno que contiene la mezcla y la profunda oxidación de estireno a óxidos carbonosos, que provoca una pérdida de la selectividad, son las principales desventajas que tiene este proceso [19].

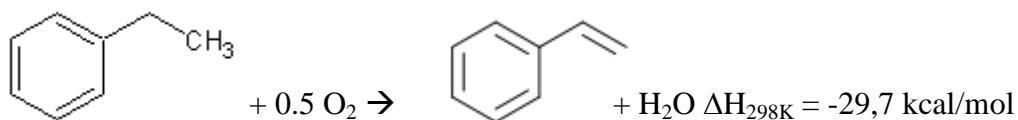


Figura 1.7: Reacción de deshidrogenación oxidativa de etilbenceno con O₂.

Un amplio rango de catalizadores han sido estudiados para su utilización en este proceso, por ejemplo, CaO/SiO₂ [10], Mg(VO₄)₂-MgO [11], CeO₂ mesoestructurado [12] o nanofibras de carbono (CNF) [13]. Además, algunos autores [14] han verificado

que el material carbonoso formado en el catalizador es una sustancia activa catalíticamente.

El dióxido de azufre se ha propuesto como una alternativa al O_2 , pero su uso no es atractivo debido a la formación de compuestos tóxicos y corrosivos como CS_2 , COS [16].

Los óxidos nitrosos (N_2O) también se han utilizado para la deshidrogenación de etilbenceno, utilizando óxidos de vanadio sobre alúmina como catalizador [15].

Sin embargo, el gas que más ampliamente se está estudiando como alternativa al oxígeno es el dióxido de carbono (figura 1.8).

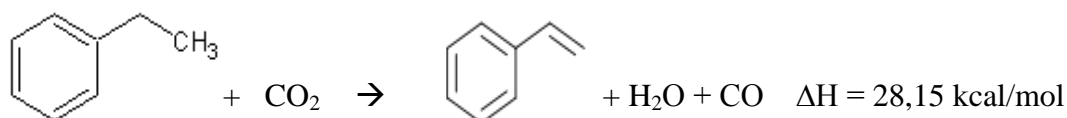


Figura 1.8: Reacción de deshidrogenación oxidativa de etilbenceno con CO_2 .

La reacción de deshidrogenación oxidativa con CO_2 se caracteriza por ofrecer una alta selectividad hacia estireno. La deshidrogenación de etilbenceno utilizando CO_2 , es un método mejorado, ya que el CO_2 previene la aparición de puntos calientes en la superficie del catalizador, acelera la reacción y evita que se produzca un equilibrio químico. Otra de las razones por las cuales fue creado este proceso fue para tener un proceso capaz de almacenar energía y que no fuera dañino para el medio ambiente [22].

Intercambiando el vapor de agua por CO_2 la energía requerida para la producción de estireno pasará a ser de $6,3 \cdot 10^6$ a $2,6 \cdot 10^6$ KJ/1000 Kg de estireno y la temperatura de deshidrogenación con CO_2 sería $50^\circ C$ más baja [8, 20].

Sin embargo, la deshidrogenación de EB con CO_2 sólo se ha desarrollado a escala de laboratorio debido a la falta de catalizadores activos y estables.

1.3. EL CO₂ EN LA DESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO.

El dióxido de carbono, que usado como reactivo químico puede ayudar a rebajar los niveles de gas invernadero en la atmósfera, proporciona una fuente barata de carbón, siendo una fuente renovable comparada con petróleo o carbón. El CO₂ es, además, relativamente no tóxico, no inflamable y abundante en la naturaleza.

El CO₂ es menos reactivo que el O₂ y el agua para la gasificación de coque y CO. La capacidad de gasificación de coque para varios gases es como sigue [7]:

$$\text{O}_2 (105) > \text{H}_2\text{O} (3) > \text{CO}_2 (1) > \text{H}_2 (0.003)$$

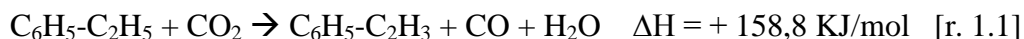
lo que indica que el CO₂ puede considerarse como un oxidante débil, además de diluyente, con la ventaja que minimiza la producción de puntos calientes en la superficie del catalizador.

La utilización de CO₂ presenta algunas ventajas sobre el vapor en la deshidrogenación de etilbenceno [32], además de las ya mencionadas, acelera la velocidad de reacción, aumenta la selectividad a estireno, alivia las limitaciones termodinámicas, evita la oxidación total y prolonga la vida del catalizador.

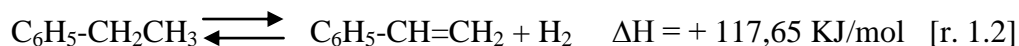
1.3.1. Mecanismos de reacción.

Las vías de reacción para la deshidrogenación de etilbenceno han sido discutidas por muchos investigadores [18, 35, 40], pudiendo ser de dos tipos:

- 1) Reacción en un solo paso, con producción simultánea de estireno, CO y H₂O (reacción 1.1).



2) Reacción en dos pasos, donde primero tiene lugar una deshidrogenación simple (reacción 1.2) en la que se produce estireno e hidrógeno y posteriormente el H₂ reacciona con el CO₂ (reacción 1.3) mediante la reacción water-gas-shift (RWGS)



de tal forma que el hidrógeno producido en la deshidrogenación se elimina simultáneamente por la reacción RWGS, de forma que se aumenta la conversión de EB debido al desplazamiento del equilibrio de la reacción 1.2.

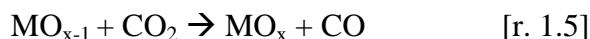
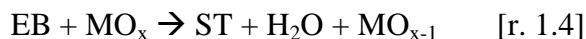
El que la reacción sea en un paso o en dos depende de los catalizadores usados para la deshidrogenación oxidativa. Así, por ejemplo, si se usan catalizadores Fe/Al₂O₃ la reacción tiene lugar en 2 pasos, mientras que para V/Al₂O₃ tiene lugar en un solo paso [18]. Por otro lado, Wang y Zhu [43] indican que la relación molar entre CO₂ y EB también afecta al mecanismo; así si $\frac{\text{CO}_2}{\text{EB}} > 8$ la reacción tiene lugar en un paso, si

$\frac{\text{CO}_2}{\text{EB}} > 3$ tiene lugar en dos pasos (catalizador usado: O_xFe/carbón activo).

1.3.2. Propiedades red-ox.

El CO₂ por otro lado puede desempeñar un importante papel redox (“lattice oxygen”) en la reacción de deshidrogenación. Así, Sakurai y cols. [20] han observado un aumento del rendimiento a estireno en presencia de CO₂, comparado con la utilización de un gas inerte (p ej. Argón), alcanzándose valores de hasta 73.8 % de rendimiento de estireno y selectividades del 90.1 %, por lo que el CO₂ puede comportarse como un oxidante de las especies metálicas [19-21].

Las reacciones redox que tendrán lugar en el proceso de deshidrogenación oxidativa de EB serían las reacciones 1.4 y 1.5



donde MO_x y MO_{x-1} serían los catalizadores compuestos por óxidos metálicos.

Como se ve en estas reacciones, el CO_2 participa en la reoxidación del óxido parcialmente reducido.

Por ejemplo catalizadores de vanadatos de magnesio [20] extraen el H_2 del EB para producir ST y agua y como consecuencia se reducen las especies de vanadio (V). En atmósfera inerte (Ar) las especies de V se reducen continuamente durante la reacción de deshidrogenación. Sin embargo en atmósferas de CO_2 , éste puede oxidar las especies de V reducidas y aumentar el estado de oxidación, por lo que se obtiene un mayor rendimiento a ST comparando con el obtenido en la atmósfera inerte. Esta oxidación sólo ocurre en las especies de V que se encuentran en la superficie del catalizador, y no se produce en la mayor parte del catalizador. Por otro lado, la velocidad de reoxidación con CO_2 es pequeña comparada con la reducción. Finalmente se ha observado una mayor capacidad de oxidación de especies de vanadio de mayor valencia (p ej. 4), mientras que las de menor valencia (2 y 3) apenas se ven oxidadas.

Para otros catalizadores, por ejemplo, óxidos de hierro, el CO_2 no es capaz de oxidar el Fe^{2+} [24].

1.3.3. Catalizadores.

El efecto del CO_2 en la deshidrogenación dependerá de la naturaleza del catalizador usado, así los catalizadores que se han chequeado [18] para la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno con CO_2 tienen las siguientes características:

- Como soportes se utilizan óxidos inorgánicos (Al_2O_3 , MgO , ZnO , WO_3 , SiO_2 y ZrO_2), varias zeolitas, materiales carbonosos,...

- Como componentes activos: óxidos de diferentes metales de transición (Fe, V, Cs, Cu, Zr, Ce, La, Na, Ni y Co).
- Como promotores, metales alcalinos (Li, Na y K), alcalinotérreos (Ca y Mg) y otros elementos (Sb y Cr).

Los primeros catalizadores que se utilizaron en la deshidrogenación con CO_2 fueron los mismos que se utilizan para la deshidrogenación con vapor de agua, es decir óxidos de hierro con promotores de litio (Li) ó potasio (K) [17, 35]. Sin embargo, estos catalizadores no eran suficientemente eficaces y se producía una rápida desactivación por deposición de coque.

Esto hace que se estén evaluando otros catalizadores basados, fundamentalmente, en óxidos metálicos (hierro, vanadio, cromo, cerio y zirconio), en distintos soportes como alúmina, carbón activo (CA),...

Los óxidos de hierro han sido testados con distintos soportes, así Chang y cols. [44] trabajaron sobre matriz zeolítica ZSM-5 obteniendo una alta selectividad pero también una rápida desactivación del catalizador. Este problema lo solventaron Mimura y cols. [8] desarrollando catalizadores basados en óxidos de Fe/Ca/Al y en óxido de FeAl_2Zn_6 . Utilizando la alúmina como soporte, Saito[45] también trabajó con OFe_x obteniendo unos buenos resultados. Más recientemente, de Araujo [32] utilizó compuestos cerámicos conteniendo Fe, Cu, Cs, Pb,...

Los óxidos de zirconio también han sido ampliamente utilizados [7, 25, 27] fundamentalmente en combinación con otros óxidos como CeO_2 , TiO_2 , MnO_2 , K_2O ,... siendo, los óxidos combinados, más estables y selectivos que cuando se utilizan de manera independiente.

Pero sin lugar a dudas, el óxido más utilizado, en la deshidrogenación oxidativa de EB con CO_2 , es el V_2O_5 , expresado en la literatura como VO_x [9, 18-20, 26, 28-30], al que se le añaden aditivos como Sb, Ti, Zr de tal forma que se mejore la estabilidad y actividad del mismo. Como soportes se encuentra la alúmina como material más utilizado [18, 19, 28] ó carbón activo [34], materiales mesoporosos [30], óxidos de magnesio [20]...

Una comparativa de los distintos catalizadores usados en la literatura se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1: Comparación de resultados obtenidos para distintos catalizadores.

Autor	Catalizador (promotor)/Soporte	X_{EB} (%)	y_{ST} (%)	S_{ST} (%)	Condiciones de operación	
					$CO_2/$ EB	T^a (°C)
Badstube [17]	FeO_x (K)/Carbón activo	> 70	> 63	> 90	10	550
Sugino [46]	FeO_x (Li)/Carbón activo	40-45	36-41	> 90	50-70	550
Saito [45]	FeO_x/Al_2O_3	77,1	74	96	5-10	525-575
Mimura [8]	FeO_x (Ca)/ Al_2O_3	31-51	30-47	93-97	1	580
Chang [44]	Fe_2O_3 (K)/ZSM-5	45	37	82	80	600
de Araujo [32]	Fe (Cr, Ti,...)/matriz cerámica	33	32	98,5	30	550
Ji [38]	$Fe_2O_3/MgAl_2O_4$	50	47,9	95,7	5	580
Jiang [27]	$TiO_2-ZrO_2/CS-1$	15	16	92	5,1	600
Reddy [7]	ZrO_2 (Ti, Mn, Ce,...)	52,2	51,4	98,5	5,1	550
Burri [25]	MnO_2-ZrO_2	73	71,5	98	10	650
Burri [33]	SnO_2-ZrO_2	61	59,5	97,6	6	600
Sakurai [20]	VO_x/MgO	81,9	73,8	90,1	45	600
Vislowsky, Chang [9,19]	V_2O_5 (Sb)/ Al_2O_3	79,9	76	95,1	1	595
Sakurai [34]	VO_x /Carbón activo	67,1	54,2	80,8	1	580
Sun [18]	VO_x-FeO_x/Al_2O_3	48,6	48	98,7	11	550
Li [26]	VO_x (Ti)	≤ 14	≤ 13	> 97	20	450
Chen [28]	VO_x/Al_2O_3	73	69,7	96	20	550
Reddy [29,37]	$V_2O_5-CeO_2$ (Ti, Zr)	60	59	98	5,1	600
Qiao [30]	$VO_x/MCM-41$	30-70	29-69	>98	20	600
Xiag [36]	$VO_x/nano Al_2O_3$	73,7	70,8	96,2	10	550
Wang [39]	$V_2O_5/Ce_xZr_{1-x}O_2$	77	75	98	5	550

Donde X_{EB} es la conversión a etilbenceno, y_{st} y S_{ST} el rendimiento y selectividad a estireno.

1.3.4. Influencia de las condiciones de operación.

Aparte de los catalizadores, otros factores que influyen en el rendimiento de ST son los siguientes:

- 1) Presión parcial de CO₂ o relación $\frac{CO_2}{EB}$.

La actividad catalítica aumenta con la relación molar $\frac{CO_2}{EB}$ [9, 17] y con la presión parcial de CO₂ [30]. Encontrándose valores óptimos de $\frac{CO_2}{EB} \approx 10$ [17, 25] ó de presión parcial de CO₂ de 14 KPa que equivale a $\frac{CO_2}{EB} \approx 20$ [30].

- 2) Temperatura.

El rendimiento a ST aumenta con la temperatura en el rango de 510 a 610 °C, cobrando una mayor importancia el efecto del CO₂ a temperaturas superiores a 550°C [9]. La temperatura óptima será aquella que permita obtener altas conversiones y selectividades, así por ejemplo, Burri [33] encuentra una T^a óptima = 600°C para catalizadores SnO₂-ZrO₂, mientras que para Sakurai [34] es 550°C para catalizador V/carbón activo.

- 3) Contenido del metal activo en el catalizador.

El porcentaje de metal activo en el catalizador afecta en la conversión y en la distribución de producto. Así, por ejemplo, para el vanadio, la carga óptima puede oscilar entre 1 mmol [34] ó 1,5 mmol [30] por gramo de catalizador.

- 4) Tiempo de contacto.

El tiempo de contacto hace que aumente la conversión a EB pero disminuye ligeramente la selectividad a ST [30, 34] produciéndose en mayor medida subproductos como tolueno y benceno.

5) Tiempo de operación.

La actividad del catalizador, y como consecuencia la conversión, disminuye con el tiempo de operación [30, 32, 34]. Esto es debido a la desactivación producida por formación de coque, disminuyendo el área superficial del catalizador.

2. DESARROLLO DE LA EXPERIMENTACIÓN.

2.1. INTRODUCCIÓN Y CONDICIONES DE PROCESO.

En este capítulo se describe el equipo de laboratorio utilizado, así como la instrumentación correspondiente y los sistemas de adquisición, almacenamiento y procesamiento de los resultados.

En el momento de decidir los equipos más apropiados a utilizar se tuvieron en cuenta los siguientes condicionantes generales con el fin de conseguir la máxima información y versatilidad en los ensayos:

- a) Es importante durante todo el transcurso de la reacción poder controlar la temperatura, para evitar que el etilbenceno condense.
- b) Tanto el proceso de ensayo (seguimiento de los picos) como la obtención y almacenamiento de resultados se debe realizar de forma automatizada.
- c) Se debe poder manejar adecuadamente toda la información obtenida.

Las condiciones de operación en los ensayos son las siguientes:

- Catalizadores: V_2O_5/Al_2O_3 , MnO_2-ZrO_2 , $V-TiO_2$ y $V_2O_5-CeO_2/TiO_2-ZrO_2$.
- Masa de catalizador: 0,5 gramos.
- Temperatura = 450, 500 ó 550 °C.
- Porcentaje de etilbenceno = 2,63 % (T^a sat = 38,6 °C).
- Gas portador: He.

2.2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

La planta se encuentra esquematizada en la figura 2.3 y en ella destacan los siguientes equipos:

- Reactor (R).

Los ensayos se han realizado en un reactor de lecho fijo (Model 1000 Oxygen Trap) compuesto por un cilindro de cuarzo de 6 mm de diámetro interno y 35 cm de longitud (figura 2.1), en cuyo interior se dispone 0.5 gramos de catalizador soportado por lana de vidrio (con carácter inerte determinado en experimentos previos).

El reactor es calentado por un horno eléctrico (H) de 2000 W (figura 2.2), con una sola sección de calentamiento y dispuesto en posición vertical. Las dimensiones del horno son 5 cm de diámetro interno y 30 cm de altura.

Una vaina de cuarzo se introduce concéntricamente de manera que su extremo está en el interior del lecho catalítico. Dentro de la vaina se coloca el termopar (tipo K) que se une a un controlador-programador digital (REX-P9, RKC Instruments Inc.) con un control tipo PID que admite la programación de ocho rampas de temperatura.



Figura 2.1: Reactor de lecho fijo (R).



Figura 2.2: Horno eléctrico (H).

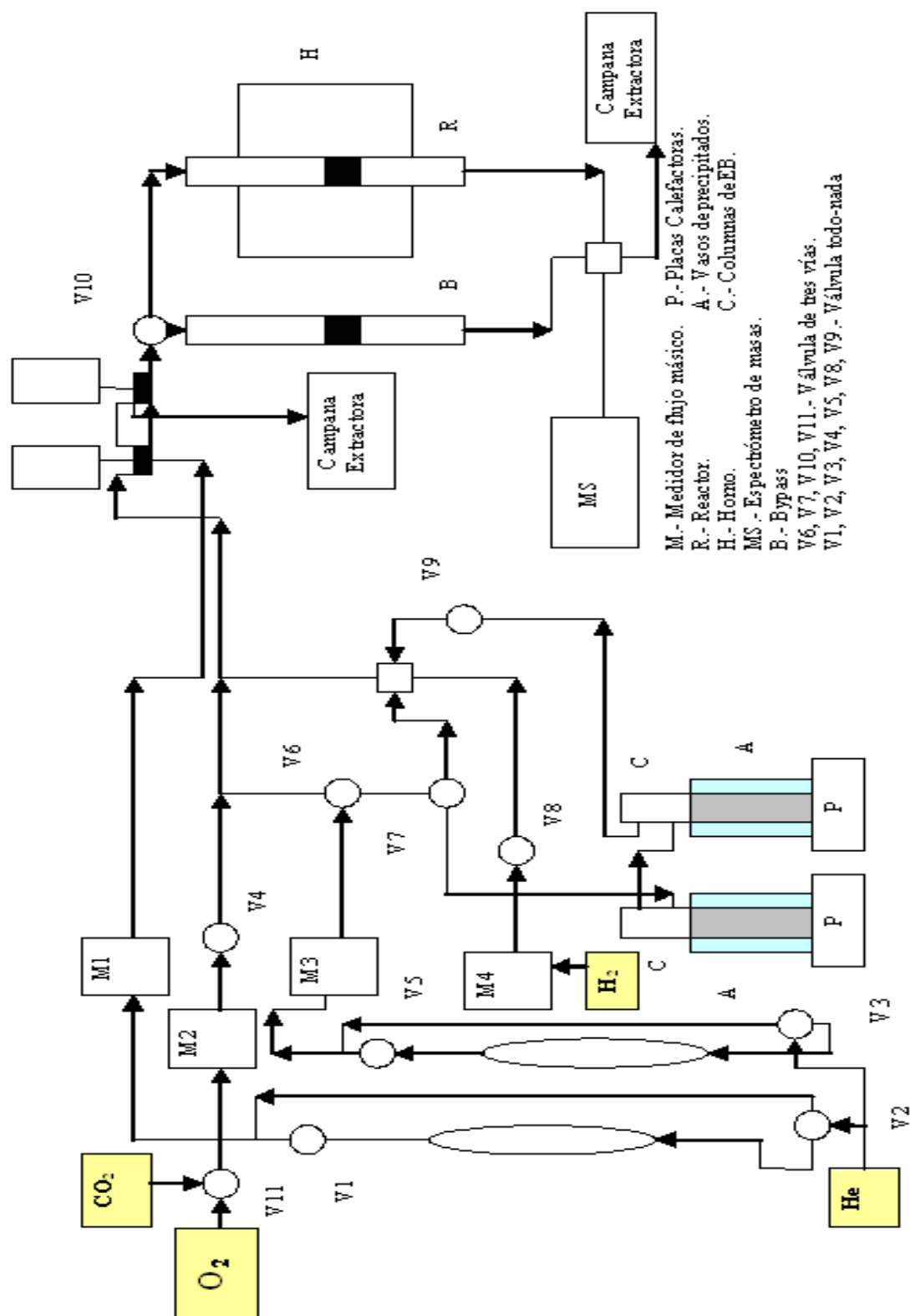


Figura 2.3: Esquema de la planta.

- Controladores de flujo másico (M1 a M4).

La planta esta acondicionada de cuatro controladores de gases (figura 2.4) de la línea de productos Alicat Scientific, se caracteriza principalmente por la utilización de una válvula proporcional unida al caudalimetro. Los reguladores del flujo incluyen 30 calibraciones seleccionables del gas, un indicador digital dinámico que demuestre simultáneamente todos los parámetros de proceso medidos y un interfaz del botón para el ajuste del punto de ajuste y el gas selecto. Disponible con una variedad de opciones de conexión (NPT, VCR, VCO, etc.) y opciones de la comunicación digital y analógica. (0-5Vdc, 0-10Vdc, 1-5Vdc, 4-20mA, RS-232, RS-485, ProfiBus, Devicenet, etc.).



Figura 2.4: Controlador de flujo másico térmico.

- Placas calefactoras (P) (figura 2.5) y controladores de temperatura (figura 2.6).

Para poder trabajar con un porcentaje de etilbenceno de 2,63 % , la temperatura de saturación debe ser 38,6°C, para ello se dispone de unas placas calefactoras, del modelo CC162, que disponen de unos controladores SCT1, a través de los cuales se va a mantener la temperatura en el valor fijado, además se han colocado a lo largo de los sectores por los que circula el etilbenceno unas resistencias para mantener la temperatura superior a 38,6 °C y evitar condensaciones recubriéndose con papel de aluminio para que no haya muchas pérdidas de calor.



Figura 2.5: Vista frontal de la placa calefactora.

Las placas cerámicas CC162 están diseñadas para utilizarse con el controlador de temperatura Stuart SCT1. El controlador de temperatura SCT1 permite realizar un control preciso de la temperatura de muestras acuosas y con base de aceite en el laboratorio, y se puede utilizar en dos modos diferentes: controlador preciso de la temperatura de 20 a 200°C ó termómetro digital de -4 a 325°C. La conexión a la sonda del controlador de temperatura SCT1 (figura 2.6) se realiza a través del enchufe de la sonda DIN situado en la parte posterior de la placa (figura 2.5). El control de temperatura analógico está desactivado, lo que permitirá un ajuste preciso de la temperatura a través del controlador de temperatura SCT1. El LED de control encendido indicará la comunicación entre el controlador de temperatura SCT1 y la placa.



Figura 2.6: Vista delantera y trasera del controlador de temperatura SCT1.

- Ordenador que cuenta con los programas informáticos: Thermo Gas Works, Pulsos V2, Microsoft Excel, OriginPro 8.
- Espectrómetro de masas (MS).

El análisis de las muestras se hace mediante un espectrómetro de masas marca Prolab Thermo Onix (figura 2.7).

El espectrómetro de masas (MS) toma la muestra de gases en continuo, por medio de un capilar 1/16 conectado a la salida. Con este aparato se realiza el análisis de los gases de salida mediante la técnica de separación de iones conforme a su masa (o en su defecto a la relación masa/carga). Los gases son succionados por el capilar hacia el sistema de entrada.

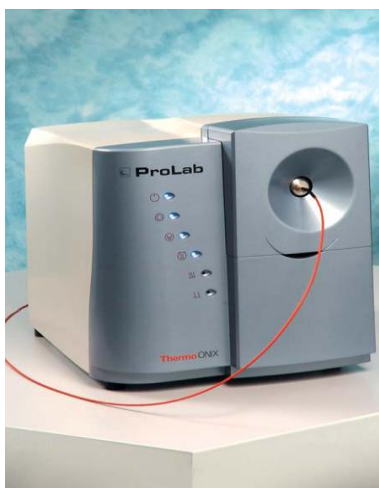


Figura 2.7: Espectrómetro de masas ProLab Thermo Onix.

Las moléculas de gas son ionizadas por una corriente de electrones dirigidos a un ánodo.

Un convertidor de frecuencia de la marca ALCATEL-ANNECY modelo 8525 CFV 100 convierte el haz de iones en una señal eléctrica amplificada que será procesada y almacenada por un ordenador. Por defecto, el aparato utiliza un sistema de detección iónica tipo copa de Faraday, cuyo límite de detección es 100 ppb, para un rango total de masas de 200 u.m.a. Se dispone también de un detector multiplicador de electrones secundario (SEM), opcional para los casos en los que la presión de operación no sea más alta de 10^{-6} mbar, que proporciona mayor sensibilidad de medida.

Este sistema está compuesto, además del controlador HAL, por una unidad de cabeza, un analizador de masa, una pantalla y un sistema de vacío para mantener a bajas presiones la mayor parte de los componentes del instrumento, que consta de:

- bomba turbomolecular de la marca ALCATEL-ANNENCY tipo PTM 5081 de un caudal de 80 litros/segundo, motor de 450 Hz y velocidad de rotación de trabajo de 27000 r.p.m.
- dos bombas rotativas de doble efecto marca TELSTAR tipo 90/60 VDE 0530 72 46/96 con motor de 50 Hz y velocidad de rotación de 1400 r.p.m.

Para la utilización del aparato con fines únicamente semicuantitativos, como es el caso de este proyecto, basta con asignar a cada sustancia un valor de la relación masa/carga, en general, aquella en la que la señal es máxima, aunque si dos ó más sustancias coinciden en una misma señal se busca aquel valor que sea específico de la sustancia a analizar. La evolución de la señal con el tiempo, para ese valor, es asignable a la sustancia ó compuesto en cuestión.

Las masas que se van a seguir en esta investigación se muestran en la tabla 2.1:

Tabla 2.1: Relación de compuestos y masas a analizar en el MS.

ELEMENTO	MASA
Hidrógeno	2
Helio	4
Monóxido de Carbono	28
Oxígeno	32
Dióxido de Carbono	44
Benceno	78
Etilbenceno	91
Tolueno	92
Estireno	104

2.3. *PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.*

Los catalizadores que se han utilizado en la reacción objeto de estudio de este proyecto son los siguientes:

- V_2O_5/Al_2O_3
- MnO_2-ZrO_2
- $V-TiO_2$
- $V_2O_5-CeO_2/TiO_2-ZrO_2$.

A continuación se pasa a hacer una breve descripción y se indica el método de preparación de dichos catalizadores. La nomenclatura utilizada se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Nomenclatura.

PROPIEDAD	SÍMBOLO	UNIDADES
Peso Molecular	Pm	g/mol
Volumen	V	ml
Densidad	d	g/ml
Temperatura	T ^a sat	°C

- **Catalizador V_2O_5/Al_2O_3 .**

El óxido de vanadio es uno de los compuestos más utilizados para la deshidrogenación de EB con CO_2 .

En la literatura estudiada se han probado varios soportes: carbón activo [34], alúmina [9, 18, 19, 28, 36], compuestos mesoporosos [30]... y varios aditivos como Sb [9, 19], Ti [26]...

En este caso se ha seleccionado la alúmina como soporte, por ser el más utilizado en la bibliografía y sin adición de promotores.

Para su preparación se han tenido en cuenta las recomendaciones dadas por Chen y cols. [28] que consideran una carga óptima de vanadio de 1,5 mmol/gr. de catalizador, obteniendo en estas condiciones rendimientos del 69,7 % de estireno. El método de preparación del catalizador que utilizan es mediante impregnación con NH_4VO_3 , método que se ha seguido en este proyecto.

Los pasos a seguir en la preparación de este catalizador son los siguientes:

- 1) **Peso y activación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:** Se pesa 1 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se deja en una mufla a 500 °C durante 2 h para su activación, con una rampa de 100 minutos desde 20 °C hasta 500 °C
- 2) **Impregnación de V en el soporte:** la cantidad de NH_4VO_3 necesaria para obtener la proporción deseada sería:

$$1,5\text{mmolNH}_4\text{VO}_3 \cdot \frac{116,94\text{mgNH}_4\text{VO}_3}{1\text{mmolNH}_4\text{VO}_3} = 175,41\text{mgNH}_4\text{VO}_3 = 0,17541\text{gNH}_4\text{VO}_3$$

Se pesa 0,17541 g NH_4VO_3 y se le añaden 2 puntas de espátula de ácido oxálico y 0,7 ml de agua destilada formándose una disolución acuosa de ácido oxálico.

Con una pipeta se añade poco a poco la disolución preparada de ácido oxálico sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ agitándose durante la adición. Posteriormente se deja reposar la impregnación durante 24 h.

- 3) **Secado:** Pasadas las 24 horas, es necesario llevar a cabo un proceso de secado del catalizador, para ello, el catalizador se mete en una estufa a 120°C durante 4 h.
- 4) Se deja el catalizador a T^a ambiente y posteriormente se mete en una mufla a 550°C durante otras 4 h, con una rampa de 100 minutos, para ser calcinado.

- **Catalizador $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$.**

Los óxidos de zirconio se han utilizado en la literatura siempre en combinación con otros óxidos, p ej.: TiO_2 [27], SnO_2 [33], MnO_2 [25],... a temperaturas que oscilan entre 550 °C y 650 °C, obteniéndose con todos ellos altas selectividades a estireno.

En este caso el catalizador a estudiar va a ser la combinación de óxidos de manganeso y zirconio tal como propone Burri y cols. [25]. El método recomendado para su preparación es la coprecipitación, con una composición del 10 % molar de MnO_2 . En estas condiciones Burri obtiene conversiones de hasta el 73 % y selectividades a estireno del 98 % (temperatura de reacción de 650 °C).

Este catalizador se va a preparar por el método co-precipitación, utilizando nitrato de zirconilo y de manganeso como agentes precursores y una disolución acuosa de amoníaco como agente hidrolizante.

Los pasos a seguir en la preparación del catalizador $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$ al 10 % en moles son los siguientes:

- 1) Cálculo de la cantidad a añadir por cada mol de catalizador a preparar:

$$\text{Pm}(\text{MnO}_2) = 86,938 \text{ g/mol}$$

$$\text{Pm}(\text{ZrO}_2) = 123,22 \text{ g/mol}$$

$$\left. \begin{aligned} 0,1(\text{mol}) &= \frac{m\text{MnO}_2(\text{g})}{86,938(\text{g/mol})} \rightarrow m\text{MnO}_2 = 8,6938 \text{ gMnO}_2 \\ 0,9(\text{mol}) &= \frac{m\text{ZrO}_2(\text{g})}{123,22(\text{g/mol})} \rightarrow m\text{ZrO}_2 = 110,898 \text{ gZrO}_2 \end{aligned} \right\} 119,5918 \text{ g MnO}_2\text{-ZrO}_2$$

- 2) Cálculo de la cantidad a añadir de cada precursor por cada mol de catalizador a preparar:

$Pm(Mn(NO_3)_2) = 178,95 \text{ g/mol}$ (en base seca)

$Pm(ZrO(NiO)_2H_2O) = 231,23 \text{ g/mol}$

$$8,6938gMnO_2 \cdot \frac{178,95g/molMn(NO_3)_2}{86,938(g/mol)} = 17,895gMn(NO_3)_2$$

$$110,898gZrO_2 \cdot \frac{231,23g/molZrO(NiO)_2 \cdot H_2O}{123,22(g/mol)} = 208,107gZrO(NiO)_2H_2O$$

3) Cálculo de la cantidad a añadir por gramo de catalizador:

$$\frac{17,895gMn(NO_3)_2}{119,5918gMnO_2 - ZrO_2} = 0,1496gMn(NO_3)_2$$

$$\frac{208,107gZrO(NO_3)_2H_2O}{119,5918gMnO_2 - ZrO_2} = 1,7401gZrO(NO_3)_2H_2O$$

4) Para el experimento a realizar es necesario utilizar una mezcla 0,1 M de los distintos precursores, de forma que la cantidad de agua destilada necesaria para disolver las cantidades pesadas de precursores es la siguiente:

$$0,1M = \frac{\frac{0,1496gMn(NO_3)_2}{178,95g/mol}}{V} \rightarrow V = 8,36ml$$

$$0,1M = \frac{\frac{1,7401gZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O}{231,23g/mol}}{V} \rightarrow V = 75,25ml$$

Volumen total = 83,61 ml

Se disuelve la cantidad que se ha pesado (de ambos precursores) en el volumen calculado de agua destilada y se agita durante 30 minutos.

- 5) Una vez que la solución sea homogénea se le añade NH_3 hasta conseguir un $\text{pH} = 9$.
- 6) Posteriormente se agita la solución durante 1 h y se mete en una estufa a 100°C durante 12 h con el objeto de eliminar el agua de la disolución.
- 7) El precipitado resultante se filtra a vacío, lavándolo con agua destilada. Posteriormente se seca el precipitado a 120°C durante 12 h.
- 8) Se deja el catalizador a T^a ambiente y posteriormente se mete en una mufla a 550°C durante otras 6 h, con una rampa de 100 minutos para ser calcinado.

- **Catalizador V-TiO₂.**

Mezclas de óxidos de vanadio y titanio han sido estudiadas por Li y cols. [23]. Dichos porcentajes oscilaban entre el 1 y el 9 % de V^{5+} , encontrando un mejor comportamiento cuando se trabaja con un 6 %, que es el porcentaje que se ha elegido en este proyecto.

Este catalizador era preparado por el método sol-gel, de tal forma que se conseguía que el vanadio estuviese altamente disperso en todo el catalizador [26].

Con estos catalizadores y trabajando a 450°C y relaciones molares $\frac{\text{CO}_2}{\text{EB}}$ de 20 no obtienen buenas conversiones (14 %) pero si altas selectividades a estireno ($> 99\%$). Esto puede ser debido a que las temperaturas de reacción son muy bajas comparadas con las utilizadas por otros autores (véase tabla 1.1).

Los pasos a seguir en la preparación del catalizador V-TiO₂ en la proporción 0,06 mol V/ 0,94 mol Ti, son los siguientes:

- 1) Se calcula la cantidad necesaria de V-Ti para preparar un mol de catalizador.

$$\text{Pm (V)} = 50,94 \text{ g/mol}$$

$$Pm(Ti) = 47,90 \text{ g/mol}$$

$$\left. \begin{aligned} 0,06(mol) &= \frac{mV(g)}{50,94(g/mol)} \rightarrow mV = 3,0564 gV \\ 0,94(mol) &= \frac{mTi(g)}{47,90(g/mol)} \rightarrow mTi = 45,026 gTi \end{aligned} \right\} 48,0824 \text{ g V + Ti}$$

2) Utilizando los pesos moleculares de los precursores, se calcula la cantidad de precursor necesaria para preparar un mol de catalizador.

$$Pm(NH_4VO_3) = 116,94 \text{ g/mol}$$

$$Pm(Ti[OCH(CH_3)_2]_4) = 283,9 \text{ g/mol}$$

$$3,0564 gV \cdot \frac{116,94 g/mol NH_4VO_3}{50,94(g/mol)V} = 7,0164 gNH_4VO_3$$

$$45,026 gTi \cdot \frac{283,9 g/mol}{47,90(g/mol)} = 266,866 g Ti[OCH(CH_3)_2]_4$$

3) Se calcula la cantidad necesaria que se debe añadir por gramo de catalizador:

$$\frac{7,0164 g}{48,0824 g} = 0,1459 g NH_4VO_3$$

$$\frac{266,866 g}{48,0824 g} = 5,5502 g Ti[OCH(CH_3)_2]_4$$

4) Se disuelve esta cantidad en etanol y se forma un Ti-sol (viscoso). Posteriormente, se añade acetilcetona como agente quelante.

5) Se prepara la disolución de ácido oxálico 0,25 M, que será vertido poco a poco en el Ti-sol, bajo agitación hasta que se forme un gel.

$$0,25M = \frac{\text{masa}(g)}{\frac{126,07 g / mol}{0,1(l)}} \rightarrow \text{masa} = 3,1518g \text{ Ácido oxálico}$$

6) Se enrasa hasta llenar el matraz de 100 ml y se deja envejeciendo el gel durante 7 días.

7) Pasados esos siete días, calcinamos el gel durante 4 h a 550°C en una mufla.

- **Catalizador V_2O_5 - CeO_2 / TiO_2 - ZrO_2**

Reddy y cols. [29, 37] han estudiado distintas alternativas de uso de óxidos de vanadio y de cerio como catalizadores sobre un soporte de TiO_2 - ZrO_2 .

Los óxidos de vanadio exhiben una buena actividad catalítica para le deshidrogenación oxidativa de EB y se ha utilizado en muchos trabajos de investigación que aparecen en la literatura.

La mezcla de óxidos TiO_2 - ZrO_2 , usados como soporte, proporciona una alta superficie específica, alta estabilidad térmica, propiedades redox y resistencia mecánica.

Por otro lado, el cerio inhibe la desactivación del catalizador previendo la formación de coque, y se le conoce por su buena capacidad para almacenar oxígeno (osc).

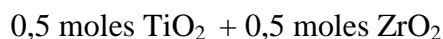
Así que la combinación de vanadio (conocido por sus propiedades redox) y cerio (conocido por su capacidad de almacenamiento de oxígeno) puede proporcionar una mejora de la capacidad catalítica.

La mejor conversión y selectividad (60 % y 98 % respectivamente) la obtienen trabajando a 600°C, con una relación molar $\frac{CO_2}{EB} = 5,1$ y usando como catalizador la combinación de óxidos V_2O_5 - CeO_2 / TiO_2 - ZrO_2 (7,5 % de V_2O_5 y 7,5 % de CeO_2). Los

investigadores comprueban que la adición de CeO_2 previene la desactivación del catalizador y ayuda a mantener una actividad catalítica alta y estable.

Reddy y cols. indican que el soporte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se sintetiza por el método de coprecipitación, mientras que los óxidos activos ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$) se pueden depositar bien por impregnación húmeda ó por coprecipitación, siendo el primer método el elegido en este proyecto.

El objetivo consiste en la preparación del catalizador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2 / \text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la siguiente proporción:



Los pasos a seguir en la preparación del catalizador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2 / \text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la proporción $\frac{\text{TiO}_2}{\text{ZrO}_2} = 1$ son los siguientes:

1) Utilizando los pesos moleculares de TiO_2 y ZrO_2 se calcula la masa necesaria para producir un mol de catalizador.

$$\text{Pm}(\text{TiO}_2) = 79,9 \text{ g/mol}$$

$$\text{Pm}(\text{ZrO}_2) = 123,22 \text{ g/mol}$$

Se calcula la masa de cada uno de ellos multiplicando el peso molecular por la cantidad de moles que se desea:

$$\begin{array}{l} 0,5(\text{mol}) = \frac{m\text{TiO}_2(\text{g})}{79,9(\text{g} / \text{mol})} \rightarrow m\text{TiO}_2 = 39,95 \text{ gTiO}_2 \\ 0,5(\text{mol}) = \frac{m\text{ZrO}_2(\text{g})}{123,22(\text{g} / \text{mol})} \rightarrow m\text{ZrO}_2 = 61,61 \text{ gZrO}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 0,5(\text{mol}) = \frac{m\text{TiO}_2(\text{g})}{79,9(\text{g} / \text{mol})} \rightarrow m\text{TiO}_2 = 39,95 \text{ gTiO}_2 \\ 0,5(\text{mol}) = \frac{m\text{ZrO}_2(\text{g})}{123,22(\text{g} / \text{mol})} \rightarrow m\text{ZrO}_2 = 61,61 \text{ gZrO}_2 \end{array}} \right\} 101,56 \text{ g TiO}_2\text{-ZrO}_2$$

- 2) Se calcula la masa necesaria de cada precursor por cada mol de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

$$\text{Pm}(\text{TiCl}_4) = 186,69 \text{ g/mol}$$

$$\text{Pm}(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 231,23 \text{ g/mol}$$

$$39,95 \text{ g TiO}_2 \cdot \frac{186,69 \text{ g/mol TiCl}_4}{79,9 \text{ g/mol TiO}_2} = 94,845 \text{ g TiCl}_4$$

$$61,61 \text{ g ZrO}_2 \cdot \frac{231,23 \text{ g/mol ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{123,22 \text{ g/mol ZrO}_2} = 115,615 \text{ g ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

- 3) Se calcula la masa necesaria de cada precursor por cada gramo de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

$$\text{masa} = \frac{115,615 \text{ g ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{101,56 \text{ g TiO}_2 - \text{ZrO}_2} = 1,1384 \text{ g ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{masa} = \frac{94,845 \text{ g TiCl}_4}{101,56 \text{ g TiO}_2 - \text{ZrO}_2} = 0,9339 \text{ g TiCl}_4$$

El volumen que corresponde a esa masa, utilizando la densidad del TiCl_4 es el siguiente:

$$d = \frac{\text{masa}}{V} \rightarrow V = \frac{0,9339 \text{ g}}{1,73 \text{ g/ml}} = 0,54 \text{ ml TiCl}_4$$

- 4) Posteriormente se disuelven esas cantidades en agua desionizada y se mezclan en un vaso de precipitados.

- 5) Se añade amoníaco mediante agitación hasta alcanzar un pH entre 7-8. Posteriormente se filtra y se somete el precipitado a un secado hidrotermal durante 12 h a 100°C .

- 6) Pasado ese tiempo se filtra a vacío lavando el precipitado con agua desionizada. A continuación se seca el precipitado a 120°C durante 12 h en una estufa.

- 7) Pasado ese tiempo se calcina en una mufla durante 6 h a 550°C.
- 8) Se pesa el soporte obtenido y siguiendo las pautas marcadas por Reddy y cols. se procede del siguiente modo para calcular la cantidad de óxidos de vanadio y cerio necesaria.

$$0,8816gTiO_2 - ZrO_2 \cdot \frac{7,5}{85} = 0,07779g$$

Se tienen 0,07779 gramos de V_2O_5 y 0,07779 gramos de CeO_2 .

- 9) Utilizando los pesos moleculares de los precursores, se calcula la cantidad de precursor necesaria para preparar un gramo de catalizador.

$$Pm(V_2O_5) = 181,88 \text{ g/mol}$$

$$Pm(CeO_2) = 172,12 \text{ g/mol}$$

$$Pm(NH_4VO_3) = 116,98 \text{ g/mol}$$

$$Pm(CeH_8N_8O_{18}) = 548,23 \text{ g/mol}$$

$$0,07779g - V_2O_5 \cdot \frac{116,98g/molNH_4VO_3}{181,88g/molV_2O_5} \cdot \frac{2molesNH_4VO_3}{1molV_2O_5} = 0,1001g - NH_4VO_3$$

$$0,07779g - CeO_2 \cdot \frac{548,23g/molCeH_8N_8O_{18}}{172,12g/molCeO_2} = 0,2478g - CeH_8N_8O_{18}$$

- 10) Se disuelven esas cantidades en agua desionizada y, una vez disueltas, se le añade el soporte.
- 11) Se calienta a 120 °C durante 12 horas.
- 12) Se calcina durante 6 horas en una mufla a 550 °C.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Una vez sintetizado el catalizador, es necesario caracterizarlo mediante distintas técnicas para determinar sus características físico-químicas y estructurales.

Para la caracterización de los cuatro catalizadores estudiados en esta investigación, se han llevado a cabo una serie de estudios utilizando las técnicas BET y XRD.

2.4.1. Técnica BET.

La superficie específica se puede calcular utilizando la isoterma BET, método reconocido tradicionalmente como estándar, de forma que se determina la cantidad de N_2 adsorbido como una monocapa de sólido a analizar, y esta cantidad de N_2 se relaciona con la superficie que presenta el catalizador.

Tabla 2.3: Área BET (m^2/g) para los distintos catalizadores (frescos y usados) utilizados en este estudio, calcinados a 550 °C.

	Bibliografía	Fresco	Usado
V_2O_5/Al_2O_3	251 [28]	137	98
MnO_2-ZrO_2	106 [25]	64	56
$V-TiO_2$	57,8 [26]	5,7	4,9
$V_2O_5-CeO_2/TiO_2-ZrO_2$	170 [29]	76	75

Los valores de superficie específica obtenidos para catalizadores frescos son en todos los casos inferiores a los mostrados en la bibliografía (tabla 2.3). Se puede observar que el catalizador V_2O_5/Al_2O_3 es el que presenta una mayor área específica, pero a lo largo del tiempo sufre una pérdida importante de área (aproximadamente del 28 %), por lo que no es muy estable. El que presenta un área específica más baja es el $V-TiO_2$, obteniéndose unos valores menores respecto a los obtenidos por Li y cols. [26]. Respecto a los otros dos catalizadores, se observa que presentan un área específica menor que el V_2O_5/Al_2O_3 , pero la pérdida de área que sufren es menor, mostrando una mayor estabilidad.

2.4.2. Técnica XRD.

La difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas más usadas en la caracterización de catalizadores. Los rayos X tienen longitudes de onda en el rango de Angström (\AA) y son los indicados para sondear su estructura. Esta técnica de caracterización permite conocer las fases cristalinas de sólidos. Los rayos X se hacen incidir en la superficie de éste, variando el ángulo de incidencia. El ángulo de difracción (2θ) y la intensidad de los picos son característicos de cada material, lo que permite identificar las fases presentes en la muestra.

Cabe destacar que en el caso de fases amorfas ó partículas muy pequeñas, las líneas de difracción pueden ser demasiado anchas ó débiles. También, hay que considerar que la región superficial, que es donde reside la actividad catalítica del sólido, es prácticamente invisible para el XRD.

Estos análisis se han realizado a través del “Servicio de difracción de rayos X de la Universidad de Zaragoza”.

- Catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

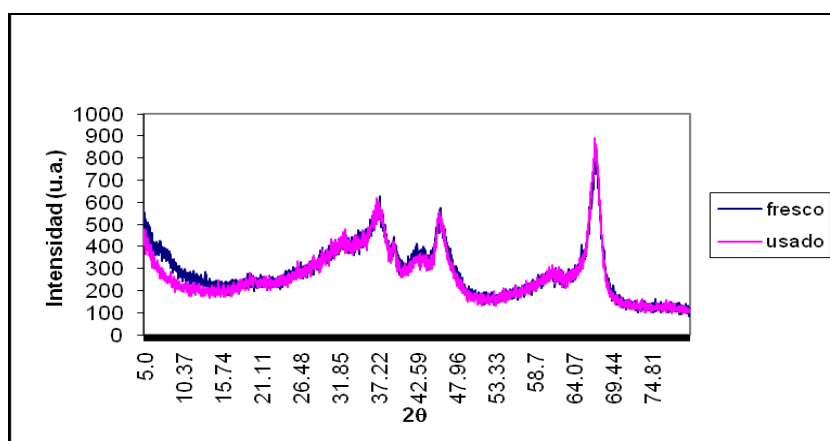


Figura 2.8: Espectro XRD para el catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la figura 2.8, solamente se observan los picos debidos a la γ -alúmina (2θ : 36, 46 y 66). Para $2\theta = 21$ se puede apreciar algo de vanadio, pero es una señal muy baja, por lo que podría decirse que el vanadio está bien disperso.

- Catalizador $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$.

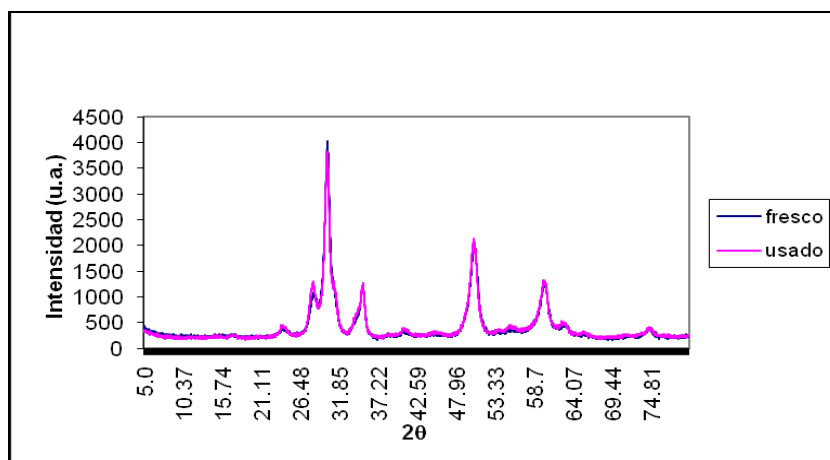


Figura 2.9: Espectro XRD para el catalizador $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$.

Según Burry y cols. [25] el catalizador debería presentar una estructura amorfa o ligeramente cristalina con un pico ancho entre valores de $2\theta = 25$ y 35 . Este pico se detecta junto con los correspondientes a MnO_2 en los valores ($2\theta = 30, 35, 50$ y 60) y ZrO_2 en los valores ($2\theta = 28, 41$). Esta presencia de fases cristalinas de óxidos puros no repercute en la actividad del catalizador.

- Catalizador V-TiO_2 .

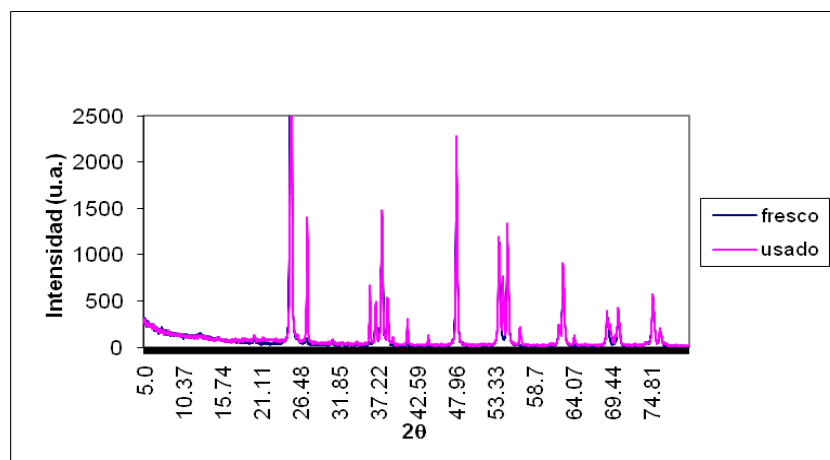


Figura 2.10: Espectro XRD para el catalizador V-TiO_2 .

En la figura 2.10 se observa la aparición de fases cristalinas de titanio, que se han podido formar en la síntesis. Respecto al V_2O_5 , no se aprecia ningún pico a lo largo del espectro, por lo que se puede decir que estaba bien disperso.

También se detecta en la figura 2.10 la presencia de las dos fases del óxido de titanio (anatasa, $2\theta = 25$ y rutilo, $2\theta = 27$).

- Catalizador V_2O_5 - CeO_2 / TiO_2 - ZrO_2 .

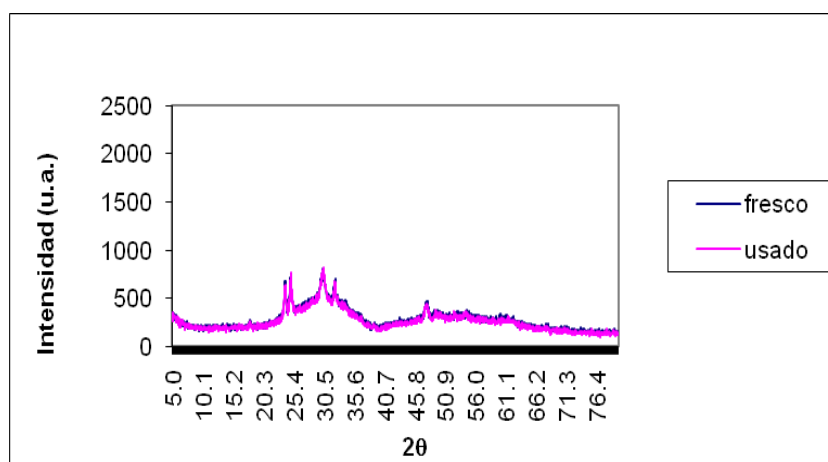


Figura 2.11: Espectro XRD para el catalizador V_2O_5 - CeO_2 / TiO_2 - ZrO_2 .

Respecto a la figura 2.11 se puede determinar que la estructura no ha quedado tan amorfa como se esperaba debido a la aparición de fases cristalinas (tabla 2.4) que están representadas por los distintos picos que aparecen a lo largo del espectro. No obstante, el catalizador muestra una aceptable baja cristalinidad.

Tabla 2.4: Valores de 2θ en el espectro XRD para el catalizador V_2O_5 - CeO_2 / TiO_2 - ZrO_2 .

Fase Cristalina	2θ
$CeVO_4$	18
$CeVO_4$	24
ZrV_2O_7	25
$ZrTiO_4$	30
$CeVO_4$	32
$CeVO_4$	48

2.5. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO EXPERIMENTAL.

Como ya se ha indicado en los objetivos de este trabajo (ver resumen y objetivos) se va a seleccionar el catalizador más adecuado para la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno con CO_2 . Para ello se van a realizar tres series de experimentos, con cada catalizador, a diferentes temperaturas (450°C , 500°C y 550°C), que constan de los siguientes ensayos:

1º.-Cuantificación de la reducibilidad del catalizador mediante el estudio de pulsos de H_2 .

2º.-Cuantificación del estado de oxidación de trabajo del catalizador mediante el estudio de pulsos de CO_2 .

3º.-Estudio de la actividad del catalizador mediante el estudio de pulsos de Etilbenceno.

4º.-Cuantificación de la cantidad de coque gasificado y de la reoxidación del catalizador.

5º.-Cuantificación de la cantidad de coque formado mediante el estudio de pulsos de O_2 .

En todos los experimentos se utiliza helio como gas portador.

Todos los experimentos fueron realizados en la instalación de la figura 2.3 y siguen la misma secuencia experimental, consiste en las siguientes etapas:

(1) Carga y Calentamiento: Se carga el reactor de lecho fijo descrito en el apartado 2.2 con una muestra de 500 mg de catalizador de tamaño de partícula comprendido entre 160 y 320 μm . Se hace pasar por la línea del reactor un caudal de 25 ml/min de He como gas portador. Se programa el controlador del horno eléctrico para el calentamiento hasta una temperatura de trabajo a razón de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

(2) Reducción: Una vez alcanzada la temperatura deseada (450°C, 500°C ó 550°C) se hace pasar, cambiando la posición de la válvula V8, 50 pulsos de H₂/He (relación molar 1:1), correspondientes a un volumen de 1 ml (1 minuto de carga y 1 minuto de descarga por cada pulso). Se hace el seguimiento con el espectrómetro de masas (MS), comprobando que la señal del hidrógeno (masa 2) deja de aumentar y llega a un valor constante (reducción finalizada). El objetivo de esta etapa es determinar la capacidad de reducción del catalizador.

Posteriormente se hace pasar, cambiando la válvula V10, 5 pulsos de la misma corriente de H₂/He por el bypass que servirán de picos de referencia sin consumo. Una vez enviados los pulsos de referencia se vuelve a cambiar la válvula V10 y se cambia la posición de la válvula V8.

(3) Purga: Finalizada la reducción se deja un tiempo pasando He. La duración de este periodo de purga es variable, entre 5 y 15 minutos.

(4) Oxidación: Se hace pasar, abriendo la válvula V4, 25 pulsos de CO₂/He (relación molar 1:1) correspondientes a un volumen de 1 ml (1 minuto de carga y 1 minuto de descarga por cada pulso). El objetivo de esta etapa es determinar la capacidad de oxidación del catalizador.

Posteriormente se hace pasar, cambiando la válvula V10, 5 pulsos de la misma cantidad de CO₂/He por el bypass que servirán de picos de referencia sin consumo. Una vez enviados los pulsos de referencia se vuelve a cambiar la válvula V10 y la V4.

En esta etapa se sigue con el MS la evolución de CO (masa 28) y CO₂ (masa 44).

(5) Purga: Semejante a la etapa 3.

(6) Deshidrogenación: Introducción de etilbenceno para su reacción sobre el catalizador previamente oxidado. En esta etapa se hace pasar, cambiando la posición de las válvulas V6, V7 y V9, 25 pulsos de etilbenceno (con un porcentaje de saturación de 2,63% de

etilbenceno) correspondientes a un volumen de 1 ml (1 minuto de carga y 1 minuto de descarga por cada pulso). Se quiere determinar la actividad del catalizador.

Posteriormente, al igual que en las etapas 2 y 4, se envían 5 pulsos por el bypass que servirán de picos de referencia sin consumo. Finalizada la etapa de deshidrogenación, se vuelven a cambiar de posición las válvulas V6, V7 y V9.

En esta etapa se sigue con el MS la evolución del etilbenceno (masa 91), estireno (masa 104), benceno (masa 78) y tolueno (masa 92).

(7) Purga: Semejante a la etapa 3.

(8) Reoxidación/Gasificación: Se hace pasar, cambiando la posición de la válvula V4, 10 pulsos de CO₂/He (relación molar 1:1) correspondientes a un volumen de 1 ml (1 minuto de carga y 1 minuto de descarga por cada pulso). Se busca determinar la cantidad de coque que se gasifica en cada catalizador, es decir, cuanto CO₂ se destina a gasificar coque y por otro lado, la cantidad de CO₂ que se destina a oxidar el mismo.

Posteriormente se hace pasar, cambiando la válvula V10, 5 pulsos de la misma cantidad de CO₂/He por el bypass que servirán de picos de referencia sin consumo. Una vez enviados los pulsos de referencia se vuelve a cambiar la válvula V10.

En esta etapa se sigue con el MS la evolución de CO₂ (masa 44) y CO (masa 28).

(9) Purga: Semejante a la etapa 3.

(10) Combustión de coque: Se hace pasar 50 pulsos de O₂/He (relación molar 1:1) correspondientes a un volumen de 1 ml (1 minuto de carga y 1 minuto de descarga por cada pulso). En esta etapa el objetivo consiste en cuantificar la cantidad de coque que se produce en cada catalizador.

Posteriormente se hace pasar, cambiando la válvula V10, 5 pulsos de O₂/He (relación molar 1:1) por el bypass que servirán de picos de referencia sin consumo. Una vez enviados los pulsos de referencia se vuelve a cambiar la válvula V10.

En esta etapa se sigue con el MS la evolución del CO₂ (masa 44), CO (masa 28) y O₂ (masa 32).

(11) Apagado: Se enfría el sistema con una corriente de 25 ml/min de He carrier.

Estas once etapas se realizaron con cada uno de los cuatro catalizadores a las siguientes temperaturas: 450°C, 500°C y 550°C.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Para cada experimento se recogen los resultados en cinco bloques distintos, correspondientes a las siguientes etapas (véase apartado 2.5): reducción (etapa 2), oxidación (etapa 4), deshidrogenación de etilbenceno (etapa 6), reoxidación/gasificación (etapa 8) y combustión de coque (etapa 10). En cada bloque se registra la evolución temporal de los compuestos indicados en el apartado 2.5. Los principales resultados obtenidos se muestran a continuación:

3.1. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR V_2O_5 - Al_2O_3 .

3.1.1. Ensayos de reducción con H_2 .

Se han realizado tres ensayos de reducción con hidrógeno a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C), cuyos resultados se muestran en la figura 3.1. En esta figura 3.1 se representa el porcentaje de hidrógeno consumido en la reducción del catalizador para los 50 pulsos alimentados al reactor.

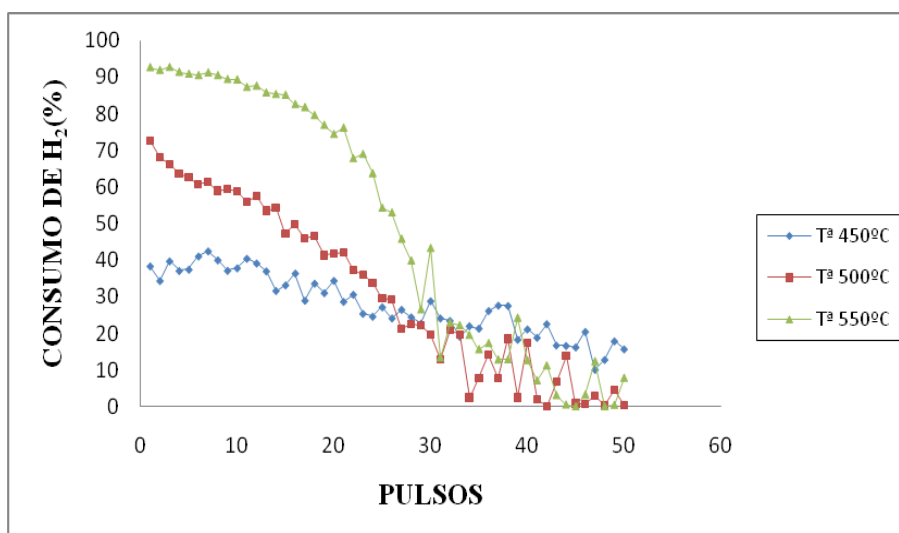


Figura 3.1: Consumo de H_2 frente al número de pulsos alimentados utilizando V_2O_5 - Al_2O_3 como catalizador (Relación molar $\frac{H_2}{He} : \frac{1}{1}$).

El consumo de hidrógeno se calcula mediante comparación del área de cada uno de los picos obtenidos con el MS y los picos de los pulsos del bypass (picos de referencia sin consumo).

En la figura 3.1 se puede observar como en ninguno de los pulsos se consume totalmente el hidrógeno alimentado, es decir nunca se alcanzan conversiones del 100%. Por otro lado, dicho consumo disminuye con el número de pulsos debido a la saturación del catalizador.

Con respecto a la temperatura también se aprecia que a medida que aumenta, también lo hace el consumo de hidrógeno, al contrario que para otros autores [36] que obtenían un máximo consumo de hidrógeno para 500°C. La caída del consumo de hidrógeno también es mayor cuando se trabaja a mayores temperaturas, lo que indica que la reacción de reducción se ve favorecida por la temperatura, produciéndose más rápidamente a 550°C.

Para el cálculo de la cantidad de hidrógeno consumida (tabla 3.2), por cada 0,5 g de catalizador, durante la reacción se han realizado los siguientes cálculos:

$$C_{H_2} = \text{Consumo de } H_2 (\%) = \left(1 - \frac{\text{area_pico}}{\text{area_referencia}}\right) \cdot 100 \quad [\text{ec. 3.1}]$$

$$n_{H_2} = \text{mmol consumidos de } H_2 = \frac{C_{H_2}}{100} \cdot x_i \cdot n_0 \quad [\text{ec. 3.2}]$$

$$n_0 = \text{mmoles totales alimentados} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(P_{lab}/760) \cdot 1}{0.082 \cdot (T_{lab} + 273)} \quad [\text{ec. 3.3}]$$

Donde:

P_{lab} = presión de laboratorio en mmHg en cada experimento.

V = volumen de un pulso = 1 ml

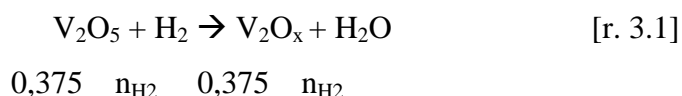
T_{lab} = temperatura de laboratorio en °C en cada experimento.

x_i = Fracción molar de H_2 que se utiliza (véase tabla 3.1).

Tabla 3.1: Fracciones molares de los reactivos alimentados en las distintas reacciones.

REACCIÓN	REACTIVO	x_i
Reducción	H ₂	0,5
Oxidación	CO ₂	0,5
Deshidrogenación	EB	0,0263
Reoxidación/Gasificación	CO ₂	0,5
Combustión de coque	O ₂	0,5

A partir del consumo de hidrógeno se calcula el estado de oxidación del catalizador para cada temperatura y para ello se parte de una carga de V de 1,5 mmol/gr. Al₂O₃, como la masa de catalizador utilizada es de 0,5 gramos, se tiene 0,75 mmoles V, lo que implica según la estequiometría, 0,375 mmoles de V₂O₅. La reacción de reducción que tiene lugar es:



Planteando un balance de átomos al oxígeno se puede averiguar el estado de oxidación después de pasar los 50 pulsos de hidrógeno.

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,375 \cdot 5 = 0,375 \cdot x + n_{\text{H}_2} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.4}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde el consumo de H₂ es de $n_{\text{H}_2} = 0,28$ mmoles, sustituyendo en la [ec. 3.4] se obtiene:

$$x = 5 - \frac{0,28}{0,375} = 4,25$$

El estado de oxidación pasa de 5 a 4,25, es decir, de V⁵⁺ a V^{4,25+}.

Sustituyendo en la [ec. 3.4] se obtienen el resto de valores para las distintas temperaturas (tabla 3.2), observándose que a medida que la temperatura de reacción aumenta, el catalizador tiene mayor capacidad de reacción.

Tabla 3.2: mmol H₂ consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado final de oxidación, en función de la temperatura.

T(°C)	mmol H ₂ consumidos	Estado de oxidación
450	0,28	4,25
500	0,32	4,14
550	0,50	3,67

La máxima cantidad de hidrógeno consumido se obtiene a 550°C, obteniéndose un valor de 1 mmol H₂/gr catalizador, consumo mayor al obtenido cuando se usa MCM-41 como soporte del mismo catalizador [42], ya que para este caso se absorbe 0,541 mmol H₂ por gramo de catalizador a una temperatura óptima de 532°C.

3.1.2. Ensayos de oxidación con CO₂.

Se han realizado tres ensayos de oxidación con dióxido de carbono a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C), cuyos resultados se muestran en la figura 3.2, representándose el porcentaje de CO₂ absorbido para los 25 pulsos enviados por el reactor. En este caso, el catalizador estaba totalmente reducido y por lo tanto, para que el catalizador se oxidara, debía haber un consumo de dióxido de carbono.

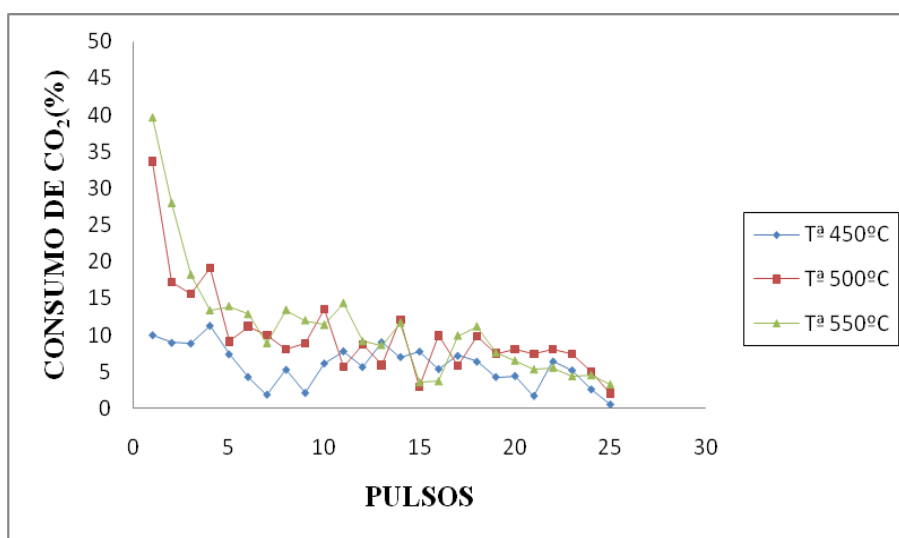
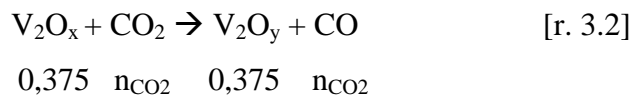


Figura 3.2: Consumo de CO₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando V₂O₅-Al₂O₃ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

Los valores obtenidos son en todos los casos menores que para el H₂ (figura 3.1), alcanzándose como máximo valores próximos al 40 %. La tendencia con la temperatura es la misma que para la reducción, aunque no tan acusada, aumentando el consumo con la temperatura y observándose un descenso de la misma a lo largo del tiempo de operación (número de pulsos)

Para el cálculo de la cantidad de dióxido de carbono consumido (por cada 0,5 g de catalizador) durante la reacción se ha procedido de igual modo que en el caso del hidrógeno (véase ecs. 3.1 a 3.3), utilizando la fracción molar correspondiente a la oxidación con CO₂ (tabla 3.1)

Al igual que en el caso del hidrógeno, a partir del consumo de dióxido de carbono se calcula el estado de oxidación del catalizador para cada temperatura utilizando la estequiometría de la reacción de oxidación:



Planteando un balance de átomos al oxígeno se puede averiguar el estado de oxidación después de pasar los 25 pulsos de dióxido de carbono:

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,375 \cdot x + n_{\text{CO}_2} \cdot 2 = 0,375 \cdot y + n_{\text{CO}_2} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.5}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde el $n_{\text{CO}_2} = 0,03$ mmol (tabla 3.3) y $x = 4,25$ (tabla 3.2).

$$y = 4,25 + \frac{0,03}{0,375} = 4,33$$

El estado de oxidación pasa de 4,25 a 4,33, es decir, de $\text{V}^{4,25+}$ a $\text{V}^{4,33+}$.

Sustituyendo en la [ec. 3.5] se obtiene la tabla 3.3, donde no se aprecia apenas variación de índice de oxidación con los pulsos de CO_2 .

Tabla 3.3: mmol CO_2 consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol CO_2 consumidos	Estado de oxidación después de pasar CO_2
450	0,03	4,33
500	0,051	4,28
550	0,056	3,82

3.1.3. Ensayos de deshidrogenación de etilbenceno.

Se han realizado tres ensayos de reacción con etilbenceno a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C), cuyos resultados se muestran en la figura 3.3.

Se representa la conversión de etilbenceno para los 25 pulsos de etilbenceno enviados por el reactor.

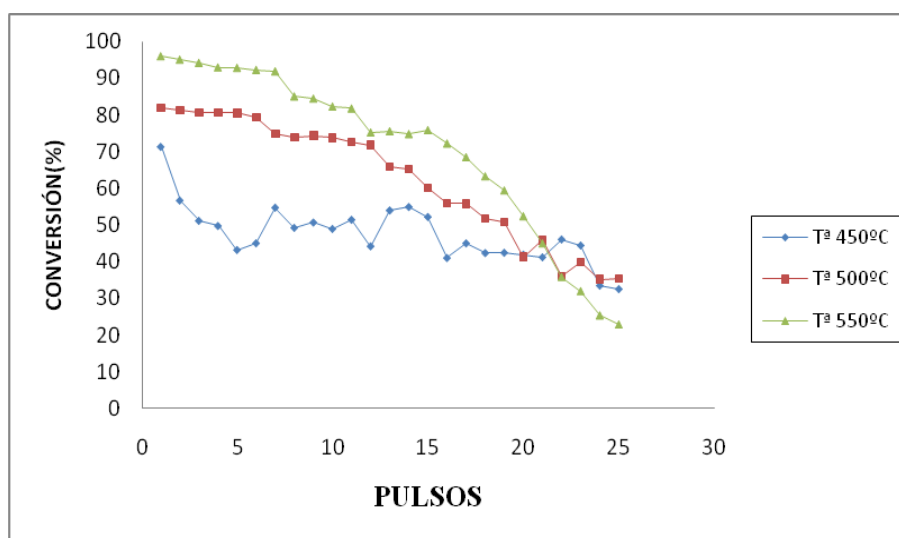
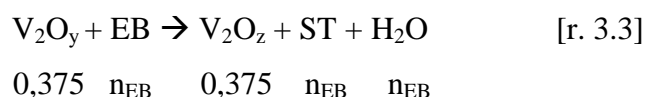


Figura 3.3: Conversión de etilbenceno frente al número de pulsos alimentados utilizando $V_2O_5-Al_2O_3$ como catalizador (Relación molar $\frac{He}{EB} : \frac{37}{1}$).

Se observa que a medida que la temperatura de reacción aumenta se tiene una conversión mayor, en la que se puede apreciar cierta desactivación del catalizador, más acusada en el caso de trabajar a 550°C.

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de etilbenceno (véase ecs. 3.1 a 3.3) de la siguiente manera:



Planteando un balance de átomos al oxígeno se puede averiguar el estado de oxidación después de pasar los 25 pulsos de etilbenceno.

Donde n_{EB} son los mmoles de etilbenceno que reaccionan, y que coinciden con los mmoles que aparecen de estireno y de agua.

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,375 \cdot y = 0,375 \cdot z + n_{EB} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.6}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde los mmoles de etilbenceno consumidos son $n_{EB} = 0,013$ (tabla 3.4) y el estado de oxidación del catalizador es $y = 4,33$ (tabla 3.3):

$$z = 4,33 - \frac{0,013}{0,375} = 4,29$$

El estado de oxidación pasa de 4,33 a 4,29, es decir, de $V^{4,33+}$ a $V^{4,29+}$.

Sustituyendo en la [ec. 3.6] para las demás temperaturas se obtienen los valores de la tabla 3.4, donde se aprecia un mayor consumo de etilbenceno cuando aumenta la temperatura y como consecuencia una mayor reducción del catalizador.

Tabla 3.4: mmol EB consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol EB consumidos	Después de reacción con EB
450	0,013	4,29
500	0,017	4,24
550	0,019	3,77

3.1.4. Ensayos de reoxidación/gasificación.

Algunas investigaciones destacan el importante papel del CO₂ en la remoción del coque depositado [43], sin embargo, otras [36] discrepan debido a que trabajando con CO₂ obtienen más coque que con N₂.

Para tener en cuenta que fracción de CO₂ puede reoxidar el catalizador reducido en la deshidrogenación de etilbenceno y cuanto se invertirá en gasificar el coque producido, se ha realizado un ensayo con CO₂ a una temperatura de 550°C. Se ha elegido esta temperatura por ser la que mayor cantidad de coque produce (véase apartado 3.1.5).

En la figura 3.4 se representa el porcentaje de consumo de CO₂ para los 10 pulsos enviados al reactor, en ella se detecta que en un principio todo el CO₂ se consume y a medida que avanza el tiempo (número de pulsos) su consumo disminuye hasta prácticamente ser inexistente.

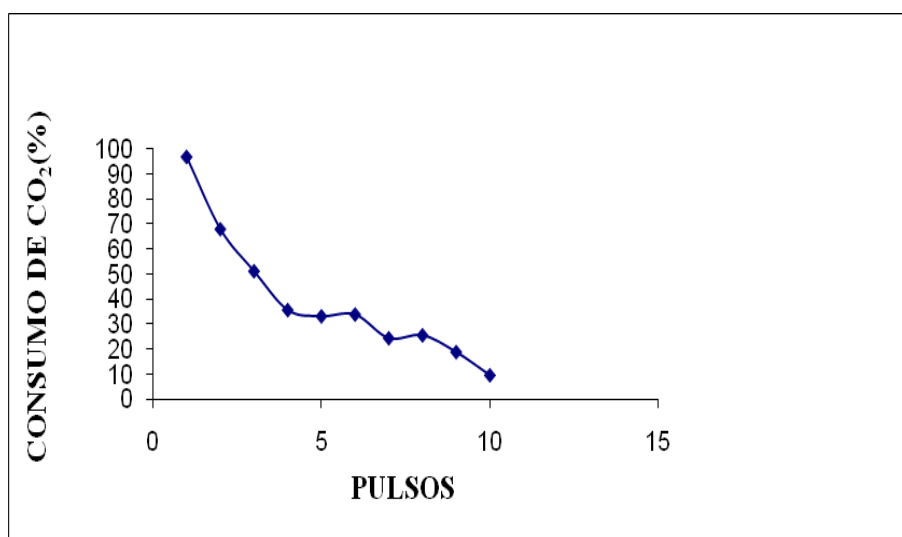


Figura 3.4: Consumo de CO₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando V₂O₅-

Al₂O₃ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

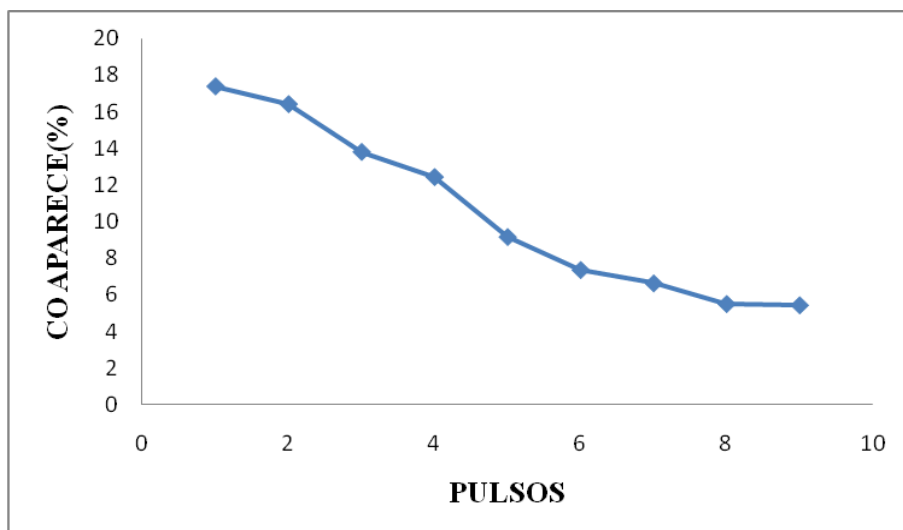


Figura 3.5: CO que aparece frente al número de pulsos alimentados utilizando $V_2O_5-Al_2O_3$ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

La reacción de gasificación que tiene lugar es



Los mmoles de CO_2 y de coque que se consumen en la gasificación, serán según la estequiometría de la reacción 3.4 el doble de los que aparecen de CO, obteniéndose como consecuencia los valores de la tabla 3.5.

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de CO_2 utilizando la reacción 3.2 y siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado 3.1.2.

Así, por ejemplo a $550^\circ C$, donde $n_{CO_2} = 0,060$ y $x = 3,77$, sustituyendo en la ec. 3.5

$$y = 3,77 + \frac{0,060}{0,375} = 3,93$$

El estado de oxidación pasa de 3,77 a 3,93, es decir, de $V^{3,77+}$ a $V^{3,93+}$.

Tabla 3.5: Consumo de reactivos (CO₂ y coque), cantidad de productos (CO) y estado de oxidación final por cada 0,5 gr. de catalizador a la temperatura de 550°C.

mmol CO aparecen	mmol CO ₂ consumidos			Estado de oxidación	mg coque gasificados
	totales	en gasificación	en oxidación		
0,040	0,080	0,020	0,060	3,93	0,24

De los valores que se muestran en la tabla 3.5 se desprende que la mayor parte del CO₂ (75,2%) se invierte en oxidar el catalizador, mientras que solo un 24,8% se aplica para gasificar el coque.

3.1.5. Ensayos de combustión de coque.

Se han realizado tres ensayos de combustión de coque a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C), cuyos resultados se muestran en las figuras 3.6 y 3.7.

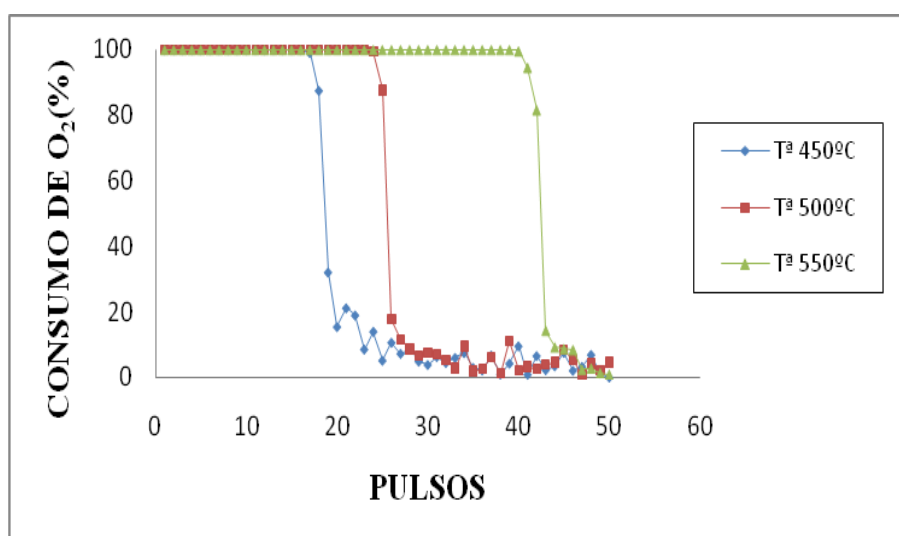


Figura 3.6: Consumo de O₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando V₂O₅-Al₂O₃ como catalizador (Relación molar $\frac{O_2}{He} : \frac{1}{1}$).

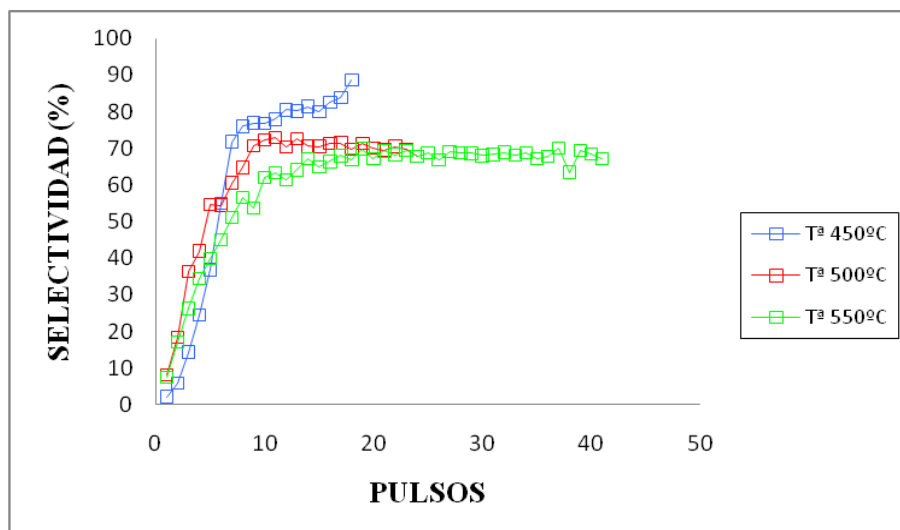


Figura 3.7: Selectividad a CO₂ producido en la combustión del coque.

En la figura 3.6 se aprecia un mayor consumo de O₂ conforme aumenta la temperatura. Así para 450°C se consumen totalmente 16 pulsos, mientras que para 500°C y 550°C son 23 y 29 respectivamente los pulsos consumidos en su totalidad.

Al enviar pulsos de O₂, se observa la aparición de CO₂ y CO, parte de ese O₂ se consume quemando el coque formado anteriormente y una vez que el coque se ha quemado, todo el O₂ se utiliza para oxidar el catalizador:

Mediante el espectrómetro de masas se siguió las cantidades de CO₂ y CO producidas (masas 44 y 28 respectivamente), representándose en la figura 3.7 la selectividad a CO₂ para las tres temperaturas. En esta gráfica se aprecia que en los primeros pulsos apenas se produce CO₂ por lo que mayoritariamente se produce CO en la combustión de coque. Posteriormente, aumenta la selectividad a CO₂, disminuyendo la de CO.

Para el cálculo de la cantidad de oxígeno consumido (por cada 0,5 g de catalizador) durante la reacción se ha procedido de igual modo que en el caso del hidrógeno (véase ecs. 3.1 a 3.3).

A través de la estequiometría de las reacciones 3.5 y 3.6 se determina la cantidad de O₂ consumido en la combustión de coque, ya que se conoce la distribución de productos (tabla 3.6).

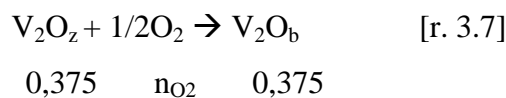


En la tabla 3.6 se observa que a medida que aumenta la temperatura la cantidad de O_2 que se consume aumenta, del mismo modo ocurre con el coque formado.

Tabla 3.6: Consumo de reactivos (O_2 y coque) y productos generados (CO_2 y CO) en función de la temperatura, por cada 0,5 gramos de catalizador.

	T (°C)		
	450	500	550
mmol O_2 consumidos totales	0,41	0,53	0,85
mmol CO_2 aparecen (combustión coque)	0,06	0,17	0,38
mmol CO aparecen (combustión coque)	0,05	0,11	0,27
mg coque quemados	1,35	3,39	7,74

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de O_2 de la siguiente manera:



Planteando un balance de átomos al oxígeno se puede averiguar el estado de oxidación después de pasar los 50 pulsos de oxígeno.

$$\text{Átomos iniciales de O} = \text{Átomos finales de O}$$

$$0,375 \cdot z + n_{\text{O}_2} \cdot 1 = 0,375 \cdot b \quad [\text{ec. 3.7}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde $n_{\text{O}_2} = 0,32$ (tabla 3.6) y $z = 4,29$ (tabla 3.4)

$$b = 4,29 + \frac{0,32}{0,375} = 5,15$$

El estado de oxidación pasa de 4,29 a 5,15, es decir, de $\text{V}^{4,29+}$ a $\text{V}^{5,15+}$.

Sustituyendo en la ecuación 3.7 se obtienen el resto de valores mostrados en la tabla 3.7, donde se aprecia que el estado de oxidación final del catalizador coincide con el del catalizador fresco, es decir 5. Las discrepancias pueden ser debidas a errores experimentales.

Tabla 3.7: mmol O₂ consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol O₂ consumidos (oxidar cat.)	Estado de oxidación después de pasar O₂
450	0,32	5,15
500	0,30	5,04
550	0,34	4,83

3.1.6. Resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 3.8: Consumo (mmoles) de los diferentes reactivos en las distintas reacciones por cada 0,5 gramos de catalizador (V₂O₅- Al₂O₃) a distintas temperaturas.

		T (°C)		
Reacción	Reactivo	450	500	550
Reducción	H₂	0,28	0,32	0,50
Oxidación	CO₂	0,03	0,051	0,056
Deshidrogenación	EB	0,013	0,017	0,019
Reoxidación/Gasificación	CO₂	-	-	0,080
Combustión de coque	O₂	0,41	0,53	0,85

Tabla 3.9: Estados de oxidación del V en el catalizador V₂O₅- Al₂O₃ después de las distintas reacciones y a tres temperaturas diferentes.

		Inicial	Reducción	Oxidación	Deshidrogenación	Reoxidación/ Gasificación	Combustión de coque
T (°C)	450	5	4,25	4,33	4,29	4,29	5,15
	500	5	4,15	4,28	4,24	4,24	5,04
	550	5	3,67	3,82	3,77	3,93	4,83

Tabla 3.10: Reactividad del coque depositado en el catalizador V_2O_5 - Al_2O_3

T(°C)	mg coque gasificados	mg coque quemados a CO₂	mg coque quemados a CO	mg coque total
450	-	0,73	0,62	1,35
500	-	2,08	1,32	3,39
550	0,24	4,55	3,19	7,98

3.2. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR MnO_2-ZrO_2 .

3.2.1. Ensayos de reducción con H_2 .

En la figura 3.8 se muestran los tres ensayos de reducción con hidrógeno realizados a distintas temperaturas ($450^\circ C$, $500^\circ C$ y $550^\circ C$). En esta figura se representa el porcentaje de hidrógeno consumido en la reducción del catalizador para los 50 pulsos alimentados al reactor.

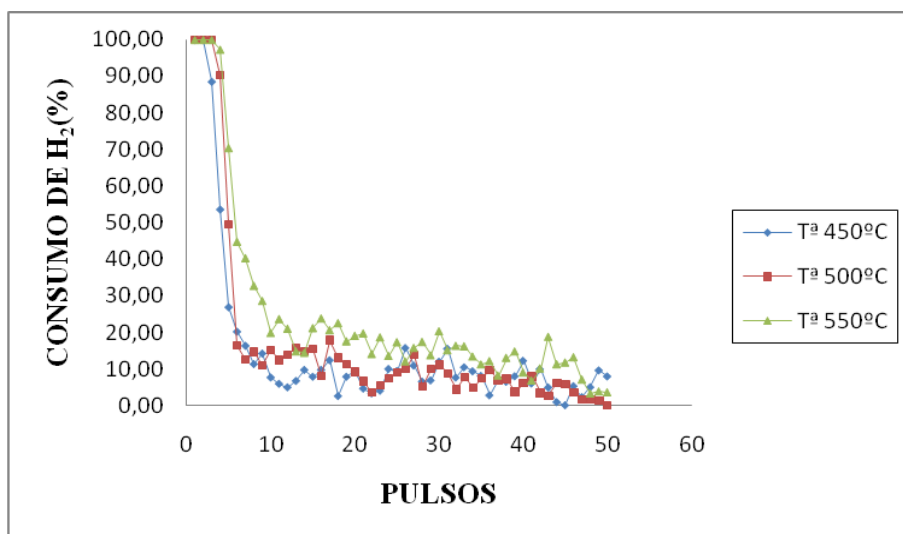


Figura 3.8: Consumo de H_2 frente al número de pulsos alimentados utilizando MnO_2-ZrO_2 como catalizador (Relación molar $\frac{H_2}{He} : \frac{1}{1}$).

Para el catalizador MnO_2-ZrO_2 se produce un consumo total de los primeros pulsos de hidrógeno a las 3 temperaturas (figura 3.8). El consumo de H_2 es mayor cuanto más elevada es la temperatura, y en cualquier caso decrece dicho consumo con el tiempo o número de pulsos, debido a la saturación del catalizador, hasta alcanzar valores de consumo cero.

Para el cálculo de la cantidad de hidrógeno consumida (por cada 0,5 g de catalizador) durante la reacción se ha procedido de un modo similar al catalizador anterior (véase ecs. 3.1 a 3.3 del apartado 3.1.1):

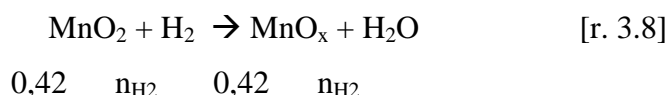
El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de H_2 de la siguiente manera:

Se tienen 8,6938 gramos MnO_2 en 119,5918 gramos de MnO_2-ZrO_2 , por lo tanto, en un gramo de catalizador:

$$gramos_MnO_2 = \frac{8,6938}{119,5918} = 0,0727$$

En cada experimento se utiliza 0,5 gramos de catalizador, lo que corresponde a 0,0363 gramos de MnO_2 , o teniendo en cuenta su peso molecular (86,938 g/mol), serán 0,418 mmoles MnO_2 .

La reacción de reducción que tiene lugar es:



Planteando un balance de átomos al oxígeno se puede averiguar el estado de oxidación después de pasar los 50 pulsos de hidrógeno.

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,42 \cdot 2 = 0,42 \cdot x + n_{H_2} \cdot 1 \quad [ec. 3.8]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde el consumo de H_2 es de $n_{H_2} = 0,15$ mmoles, sustituyendo en la ecuación 3.8, se obtiene:

$$x = 2 - \frac{0,15}{0,42} = 1,64$$

Teniendo en cuenta que la valencia del oxígeno es 2, el estado de oxidación pasa de 4 a 3,29, es decir, de V^{4+} a $V^{3,29+}$.

Sustituyendo en la ec. 3.8 se obtienen el resto de valores para las distintas temperaturas (tabla 3.11), apreciándose que a medida que la temperatura de reacción aumenta, el catalizador tiene mayor capacidad de reducción.

Tabla 3.11: mmol H₂ consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol H ₂ consumidos	x	Estado de oxidación
450	0,15	1,64	3,29
500	0,17	1,60	3,21
550	0,25	1,41	2,82

3.2.2. Ensayos de oxidación con CO₂.

Se realizaron tres ensayos a tres temperaturas diferentes (450°C, 500°C y 550°C), cuyos resultados quedan reflejados en la figura 3.9, en la cual se representa el porcentaje de dióxido de carbono a lo largo de los 25 pulsos que se envían por el reactor.

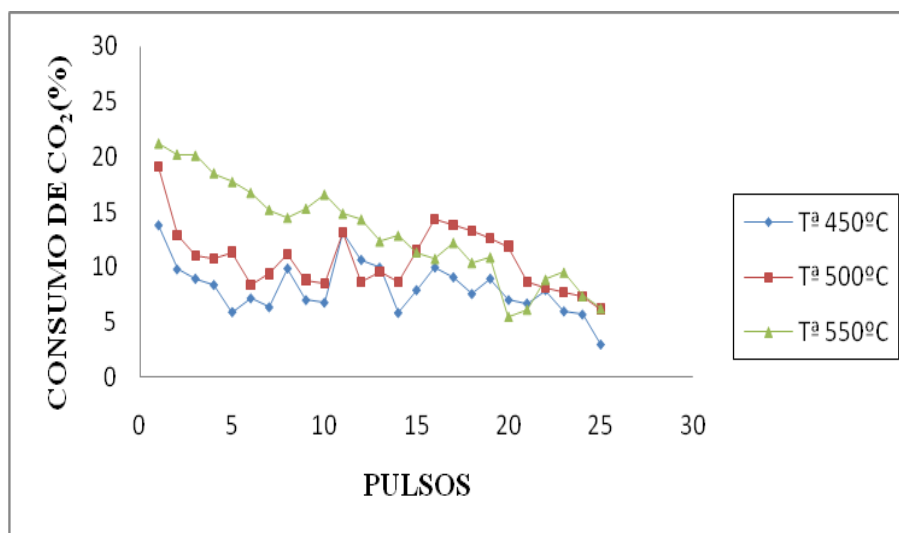
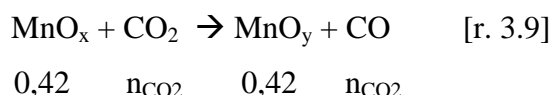


Figura 3.9: Consumo de CO₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando MnO₂-ZrO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

Con este catalizador se observa que los valores máximos de consumo de CO₂ que se alcanzan están en torno al 20%. Se puede apreciar que el consumo de CO₂ es mayor a temperaturas más elevadas, sin embargo, los valores son muy pequeños y el cambio en el estado de oxidación es mínimo a las tres temperaturas de trabajo (tabla 3.12).

Al igual que en el caso del hidrógeno, a partir del consumo de dióxido de carbono (véase ecs. 3.1 a 3.3, utilizando la fracción molar correspondiente al CO₂ reflejada en la tabla 3.1) se calcula el estado de oxidación del catalizador para cada temperatura y se observa que, el estado de oxidación apenas sufre variación apreciable con los pulsos de CO₂.

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de CO₂ de la siguiente manera:



Planteando un balance de átomos al oxígeno se puede averiguar el estado de oxidación después de pasar los 25 pulsos de dióxido de carbono.

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,42 \cdot x + n_{\text{CO}_2} \cdot 2 = 0,42 \cdot y + n_{\text{CO}_2} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.9}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde $n_{\text{CO}_2} = 0,041$ mmoles (tabla 3.12) y $x = 1,64$ (tabla 3.11):

$$y = 1,64 + \frac{0,041}{0,42} = 1,74$$

Teniendo en cuenta la valencia del oxígeno (II), el estado de oxidación pasa de 3,29 a 3,48, es decir, de V^{3,29+} a V^{3,48+}.

Sustituyendo en la [ec. 3.9] se obtiene la tabla 3.12, donde se aprecia mayor variación de índice de oxidación con los pulsos de CO₂ en el caso de trabajar a temperaturas de reacción altas.

Tabla 3.12: mmol CO₂ consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol CO ₂ consumidos	y	Estado de oxidación
450	0,041	1,74	3,48
500	0,054	1,73	3,46
550	0,065	1,57	3,14

3.2.3. Ensayos de deshidrogenación de etilbenceno.

En la figura 3.10 se representa la conversión de etilbenceno para los 25 pulsos de etilbenceno enviados por el reactor de cada uno de los tres ensayos que se han realizado a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C).

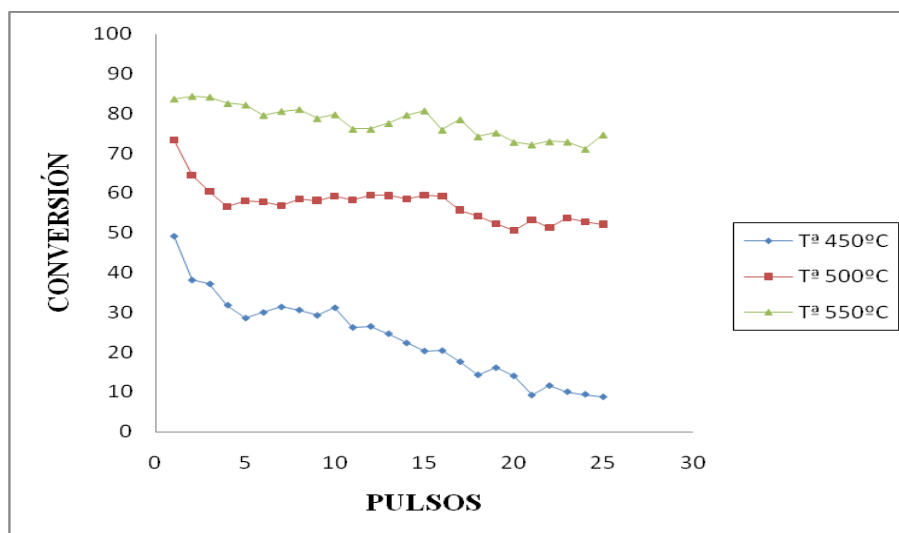
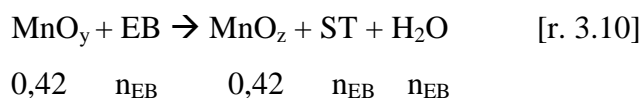


Figura 3.10: Conversión de etilbenceno frente al número de pulsos alimentados utilizando MnO₂-ZrO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{He}{EB} : \frac{37}{1}$).

Se puede apreciar en la figura 3.10, que a medida que la temperatura de reacción aumenta se tiene una conversión mayor, al igual que para Burri y cols. [25]. Se aprecia una clara desactivación del catalizador a 450°C, pero es mucho menos acusada a temperaturas superiores. A 550°C se obtienen conversiones muy altas, pudiendo llegar al 85 %, valores superiores a los encontrados por otros autores [25].

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de etilbenceno (ecs 3.1 a 3.3), de la siguiente manera:



Planteando un balance de átomos al oxígeno se puede averiguar el estado de oxidación después de pasar los 25 pulsos de etilbenceno.

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,42 \cdot y = 0,42 \cdot z + n_{\text{EB}} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.10}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde los mmoles de etilbenceno consumidos son $n_{\text{EB}} = 0,0063$ (tabla 3.13) e $y = 1,74$ (tabla 3.12):

$$z = 1,74 - \frac{0,0063}{0,42} = 1,73$$

El estado de oxidación, teniendo en cuenta la valencia del O_2 , pasa de 3,48 a 3,45, es decir, de $\text{V}^{3,48+}$ a $\text{V}^{3,45+}$.

Sustituyendo en la [ec. 3.10] para las demás temperaturas se obtienen los valores de la tabla 3.13, donde se aprecia un mayor consumo de etilbenceno cuando aumenta la temperatura y como consecuencia una mayor reducción del catalizador.

Tabla 3.13: mmol EB consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol EB consumidos	z	Estado de oxidación
450	0,0063	1,73	3,45
500	0,015	1,70	3,39
550	0,021	1,52	3,04

3.2.4. Ensayos de reoxidación/gasificación.

Para comprobar la capacidad del CO₂ en gasificar el coque, se ha realizado un ensayo a 550°C, enviando 10 pulsos de CO₂ al reactor. Se ha seleccionado dicha temperatura porque es a la que se produce una mayor deposición de coque. El porcentaje del consumo total de CO₂ se muestra en la figura 3.11.

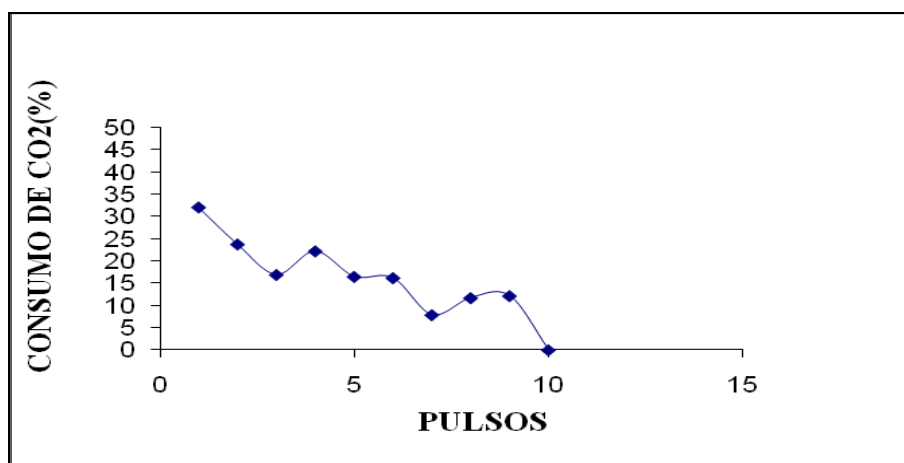


Figura 3.11: Consumo de CO₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando MnO₂-ZrO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

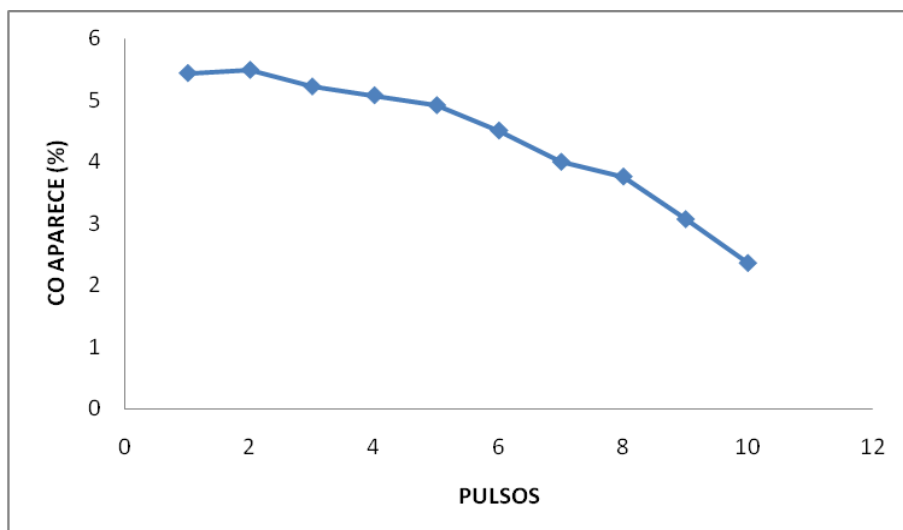


Figura 3.12: CO que aparece frente al número de pulsos alimentados utilizando $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$ como catalizador (Relación molar $\frac{\text{CO}_2}{\text{He}} : \frac{1}{1}$).

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de CO_2 utilizando la reacción 3.9 y siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado 3.2.2:

Así, por ejemplo a 550°C , donde $n_{\text{CO}_2} = 0,024$ y $z = 1,52$, sustituyendo en la ec. 3.9, se obtiene:

$$y = 1,52 + \frac{0,024}{0,42} = 1,58$$

Teniendo en cuenta la valencia del oxígeno (II), el estado de oxidación pasa de 3,04 a 3,15, es decir, de $\text{V}^{3,04+}$ a $\text{V}^{3,15+}$.

Tabla 3.14: Consumo de reactivos (CO_2 y coque), cantidad de productos (CO) y estado de oxidación final por cada 0,5 gr. de catalizador a la temperatura de 550°C .

mmol CO aparecen	mmol CO_2 consumidos			Estado de oxidación	mg coque gasificados
	totales	en gasificación	en oxidación		
0,017	0,032	0,009	0,024	3,15	0,10

De los valores que se muestran en la tabla 3.14 se desprende que la mayor parte del CO_2 (73%) se invierte en oxidar el catalizador, mientras que solo un 27% se aplica para gasificar el coque.

3.2.5. Ensayos de combustión de coque.

Se han realizado tres ensayos de reacción de combustión de coque a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C), cuyos resultados se muestran en las figuras 3.13 y 3.14.

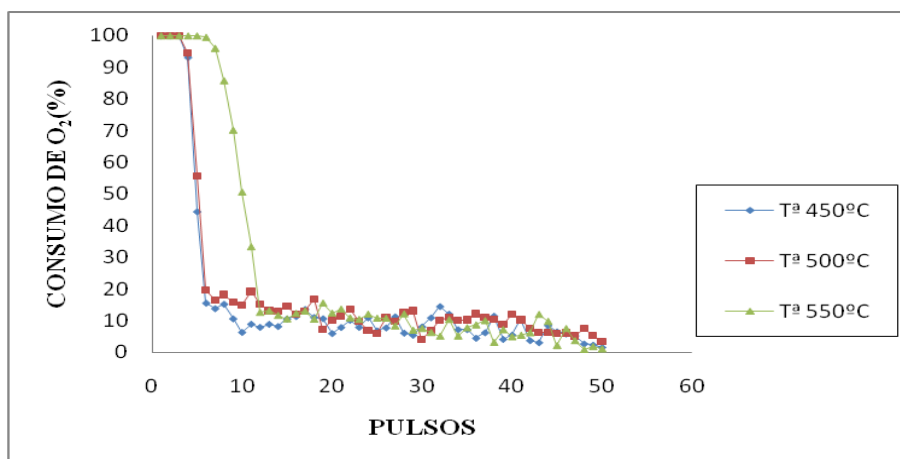


Figura 3.13: Consumo de O₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando MnO₂-ZrO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{O_2}{He} : \frac{1}{1}$).

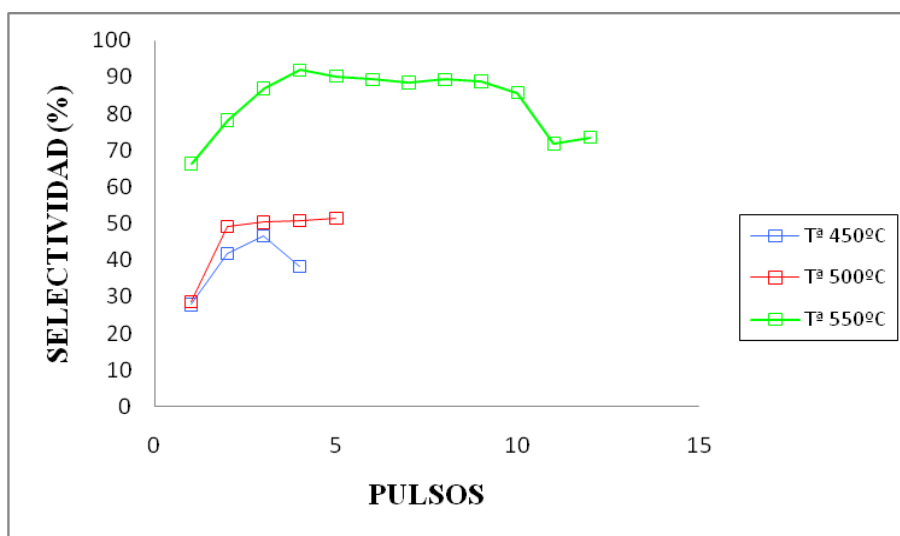


Figura 3.14: Selectividad a CO₂ producido en la combustión del coque.

En la figura 3.13, se observa un consumo total de O₂ en los primeros pulsos, apreciándose un mayor consumo de O₂ conforme aumenta la temperatura.

Parte del O₂ consumido se emplea en quemar el coque formado en la deshidrogenación (produciéndose CO₂ y CO) y una vez que el coque se ha quemado, todo el O₂ se utiliza para oxidar el catalizador:

En la figura 3.14 se representa la selectividad a CO₂ para las tres temperaturas. En esta gráfica se aprecia que en los primeros pulsos se produce poco CO₂, sobre todo a temperaturas de 450°C y 500°C, por lo que mayoritariamente se produce CO en la combustión de coque. Posteriormente aumenta la selectividad a CO₂, disminuyendo la de CO.

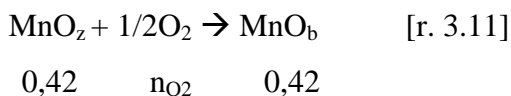
Para el cálculo de la cantidad de oxígeno consumido durante la reacción se ha procedido de igual modo que en el caso del hidrógeno (véase ecs. 3.1 a 3.3).

Para el cálculo de la cantidad de coque quemado a CO y CO₂ se procede de modo similar a como se calculó en el apartado 3.1.5, obteniéndose los datos de la tabla 3.15, donde se aprecia que a medida que aumenta la temperatura también lo hace la cantidad de O₂ que se consume, del mismo modo ocurre con el coque formado.

Tabla 3.15: Consumo de reactivos (O₂ y coque) y productos generados (CO₂ y CO) en función de la temperatura por cada 0,5 gramos de catalizador.

	T (°C)		
	450	500	550
mmol O₂ consumidos totales	0,16	0,19	0,26
mmol CO₂ aparecen (combustión coque)	0,013	0,011	0,072
mmol CO aparecen (combustión coque)	0,022	0,012	0,013
mg coque quemados	0,42	0,27	1,01

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de O₂ de la siguiente manera:



Planteando un balance de átomos al oxígeno se puede averiguar el estado de oxidación después de pasar los 50 pulsos de oxígeno.

$$\text{Átomos iniciales de O} = \text{Átomos finales de O}$$

$$0,42 \cdot z + n_{O_2} \cdot 1 = 0,42 \cdot b \quad [\text{ec. 3.11}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde $n_{O_2} = 0,14$ (tabla 3.15) y $z = 1,73$ (tabla 3.13).

$$b = 1,73 + \frac{0,14}{0,42} = 2,06$$

El estado de oxidación pasa de 3,45 a 4,12, es decir, de $V^{3,45+}$ a $V^{4,12+}$.

Sustituyendo en la ecuación 3.11 se obtienen el resto de valores mostrados en la tabla 3.16, apreciándose que el índice de oxidación final del Mn coincide aproximadamente con el inicial (IV).

Tabla 3.16: mmol O_2 consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol O_2 consumidos (oxidar cat.)	b	Estado de oxidación después de pasar O_2
450	0,14	2,06	4,12
500	0,17	2,11	4,22
550	0,18	2,01	4,01

3.2.6. Resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 3.17: Consumo (mmoles) de los diferentes reactivos en las distintas reacciones por cada 0,5 gramos de catalizador ($\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$) a distintas temperaturas.

Reacción	Reactivo	T (°C)		
		450	500	550
Reducción	H_2	0,15	0,17	0,25
Oxidación	CO_2	0,041	0,054	0,065
Deshidrogenación	EB	0,0063	0,015	0,021
Reoxidación/Gasificación	CO_2	-	-	0,032
Combustión de coque	O_2	0,16	0,19	0,26

Tabla 3.18: Estados de oxidación del Mn en el catalizador $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$ después de las distintas reacciones y a tres temperaturas diferentes.

		Inicial	Reducción	Oxidación	Deshidrogenación	Reoxidación/ Gasificación	Combustión de coque
T (°C)	450	4	3,29	3,48	3,45	3,45	4,12
	500	4	3,21	3,46	3,39	3,39	4,22
	550	4	2,82	3,14	3,04	3,15	4,01

Tabla 3.19: Reactividad del coque depositado en el catalizador $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$

T(°C)	mg coque gasificados	mg coque quemados a CO_2	mg coque quemados a CO	mg coque total
450	-	0,16	0,26	0,42
500	-	0,13	0,14	0,27
550	0,10	0,86	0,15	1,11

3.3. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR V-TiO₂.

3.3.1. Ensayos de reducción con H₂.

Se han realizado tres ensayos de reducción con hidrógeno a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C), cuyos resultados se muestran en la figura 3.15. En esta figura se representa el porcentaje de hidrógeno consumido en la reducción del catalizador para los 50 pulsos alimentados al reactor.

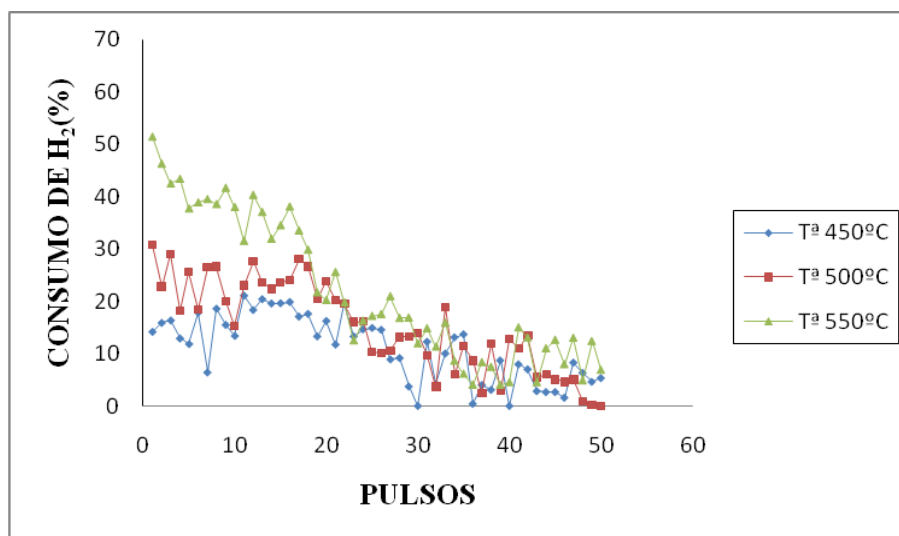


Figura 3.15: Consumo de H₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando V-TiO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{H_2}{He} : \frac{1}{1}$).

En la figura 3.15 se puede observar como en ninguno de los pulsos se consume totalmente el hidrógeno alimentado, es decir nunca se alcanzan conversiones del 100%. También se observa que dicho consumo, al igual que ocurría en los casos anteriores, disminuye con el número de pulsos debido a la saturación del catalizador.

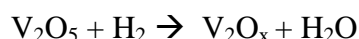
Con respecto a la temperatura también se aprecia que a medida que aumenta, también lo hace el consumo de hidrógeno. La caída del consumo de hidrógeno también es mayor cuando se trabaja a mayores temperaturas, lo que indica que la reacción de reducción se ve favorecida por la temperatura, produciéndose más rápidamente a 550°C.

Estos valores se contradicen con los encontrados por Li y cols. [26] que obtienen una máxima reducción a 428 °C.

El cálculo de la cantidad de hidrógeno consumida y estado de oxidación se realiza de la misma forma que para los anteriores catalizadores (véase apartados 3.1.1 y 3.2.1).

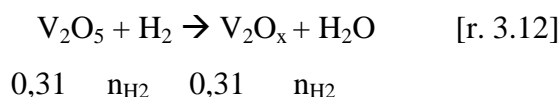
Los datos de partida para el cálculo del estado de oxidación son 3,0564 g V en 48,0824 g V-TiO₂. A partir de estos valores se calcula la cantidad de V en un gramo de catalizador, seguidamente se divide entre su peso molecular y se obtienen los moles de V en un gramo de catalizador.

En este catalizador se presentan tres especies distintas de vanadio [26], pero para simplificar los cálculos se ha considerado que todo está inicialmente en forma V₂O₅.



$$\frac{3,0564 \text{ gramos}_V}{48,0824 \text{ gramos}_V - \text{TiO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol}_V}{50,94 \text{ gramos}_V} \cdot \frac{1000 \text{ mmol}_V}{1 \text{ mol}_V} = 1,25 \text{ mmol}_V$$

Como estequiométricamente los moles V₂O₅ son la mitad que los de V, se tendrá 0,624 mmoles de V₂O₅ por cada gramo de catalizador, y como consecuencia 0,31 mmoles de V₂O₅ en la muestra de 0,5 gramos



Planteando un balance de átomos al oxígeno:

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,31 \cdot 5 = 0,31 \cdot x + n_{\text{H}_2} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.12}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde el consumo de H₂ es de n_{H2} = 0,11 mmoles (tabla 3.20), sustituyendo en la ec. 3.12, se obtiene:

$$x = 5 - \frac{0,11}{0,31} = 4,64$$

El estado de oxidación pasa de 5 a 4,64, es decir, de V^{5+} a $V^{4,64+}$.

Sustituyendo en la [ec. 3.12] se obtienen el resto de valores para las distintas temperaturas (tabla 3.20), donde se aprecia un mayor poder de reducción cuanto mayor es la temperatura.

Tabla 3.20: mmol H_2 consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado final de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol H_2 consumidos	Estado de oxidación
450	0,11	4,64
500	0,15	4,50
550	0,22	4,30

3.3.2. Ensayos de oxidación con CO₂.

En la figura 3.16 se muestran los tres ensayos de oxidación con dióxido de carbono realizados a las siguientes temperaturas (450°C, 500°C y 550°C). En dicha figura se representa el porcentaje de dióxido de carbono absorbido para los 15 pulsos enviados a través del reactor.

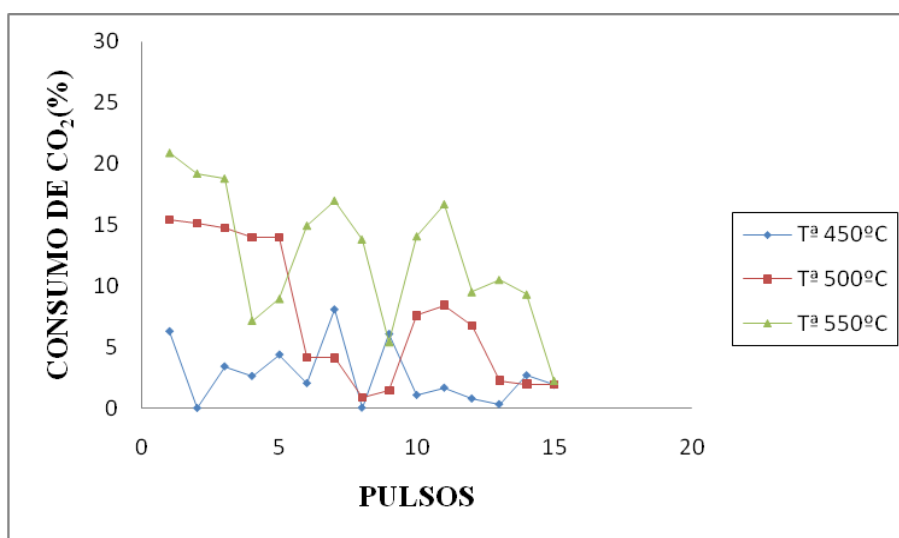
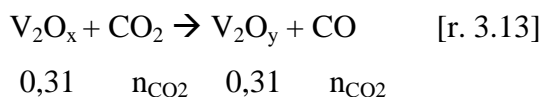


Figura 3.16: Consumo de CO₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando V-TiO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

En la figura 3.16 no se aprecia apenas consumo de CO₂ a bajas temperaturas (450°C), al aumentar la temperatura de reacción se consiguen alcanzar unos valores de consumo que alcanzan unos máximos de aproximadamente 15 % en el caso de 500°C y de 20% en el caso de 550°C. La tendencia con la temperatura es similar que en el caso de reducción con hidrógeno, aumentando el consumo a medida que lo hace la temperatura de reacción. También se puede apreciar en la figura un descenso del consumo a lo largo del tiempo de operación (número de pulsos).

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de CO₂ utilizando la estequiometría de la reacción de oxidación y cálculos similares al apartado 3.1.2:



Planteando un balance de átomos al oxígeno,

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,31 \cdot x + n_{\text{CO}_2} \cdot 2 = 0,31 \cdot y + n_{\text{CO}_2} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.13}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde el $n_{\text{CO}_2} = 0,0054$ mmol (tabla 3.21) y $x = 4,64$ (tabla 3.20).

$$y = 4,64 + \frac{0,0054}{0,31} = 4,65$$

El estado de oxidación pasa de 4,64 a 4,65, es decir, de $\text{V}^{4,64+}$ a $\text{V}^{4,65+}$.

Sustituyendo en la [ec. 3.13] se obtiene la tabla 3.21, donde no se aprecia apenas variación de índice de oxidación con los pulsos de CO_2 , sobre todo a 450°C.

Tabla 3.21: mmol CO_2 consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol CO_2 consumidos	Estado de oxidación después de pasar CO_2
450	0,0054	4,65
500	0,023	4,58
550	0,038	4,42

3.3.3. Ensayos de deshidrogenación de etilbenceno.

En la figura 3.17, se representa la conversión de etilbenceno para los 25 pulsos de etilbenceno enviados por el reactor, a las distintas temperaturas de reacción (450°C, 500°C y 550°C) a las que se han realizado los tres ensayos de reacción con etilbenceno.

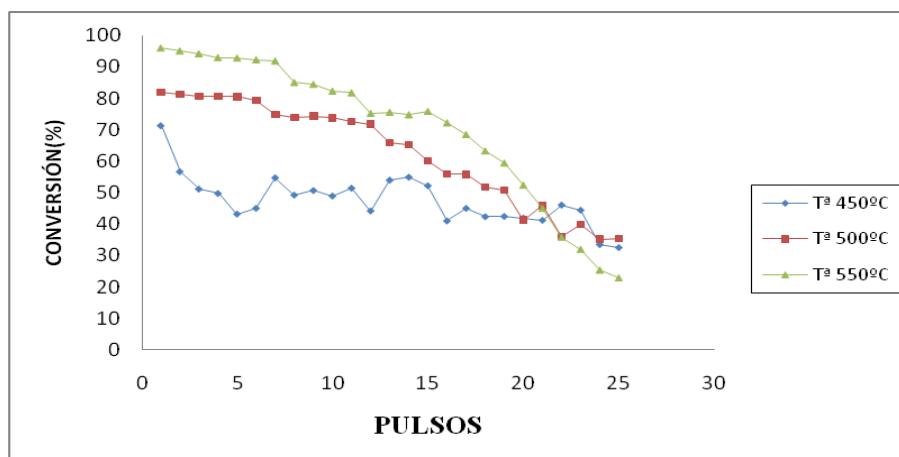
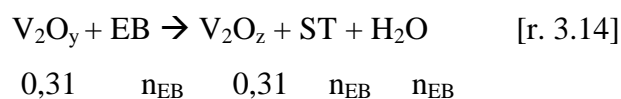


Figura 3.17: Conversión de etilbenceno frente al número de pulsos alimentados utilizando V-TiO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{He}{EB} : \frac{37}{1}$).

Se observa que a medida que la temperatura de reacción aumenta se tiene una conversión mayor. Se puede apreciar cierta desactivación del catalizador, más acusada en el caso de trabajar a 550°C, probablemente debido a una mayor deposición de coque.

Para realizar el cálculo del estado de oxidación, se plantea un balance de átomos de oxígeno como en apartados anteriores.



Donde n_{EB} son los mmoles de etilbenceno que reaccionan, coinciden con los mmoles que aparecen de estireno y de agua.

$$\text{Átomos iniciales de O} = \text{Átomos finales de O}$$

$$0,31 \cdot y = 0,31 \cdot z + n_{EB} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.14}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde los mmoles de etilbenceno consumidos son $n_{EB} = 0,0091$ (tabla 3.22) y el estado de oxidación del catalizador es $y = 4,65$ (tabla 3.21):

$$z = 4,65 - \frac{0,0091}{0,31} = 4,63$$

El estado de oxidación pasa de 4,65 a 4,63, es decir, de $V^{4,65+}$ a $V^{4,63+}$.

Sustituyendo en la [ec. 3.14] para las demás temperaturas se obtienen los valores de la tabla 3.22, donde se aprecia un mayor consumo de etilbenceno cuando aumenta la temperatura y como consecuencia una mayor reducción del catalizador.

Tabla 3.22: mmol EB consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol EB consumidos	Después de reacción con EB
450	0,0091	4,63
500	0,0079	4,55
550	0,017	4,37

3.3.4. Ensayos de reoxidación/gasificación.

En la figura 3.18 se representa el porcentaje de consumo de CO₂ para los 10 pulsos enviados al reactor a las distintas temperaturas de trabajo (450°C, 500°C y 550°C).

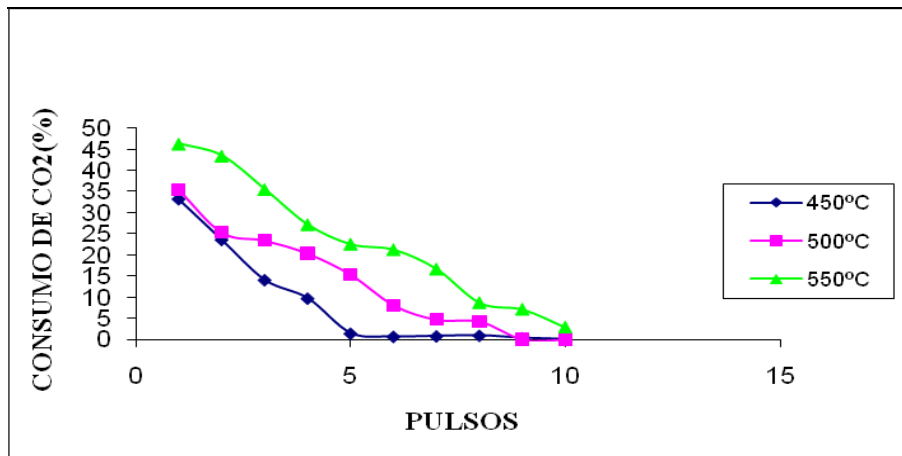


Figura 3.18: Consumo de CO₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando V-TiO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

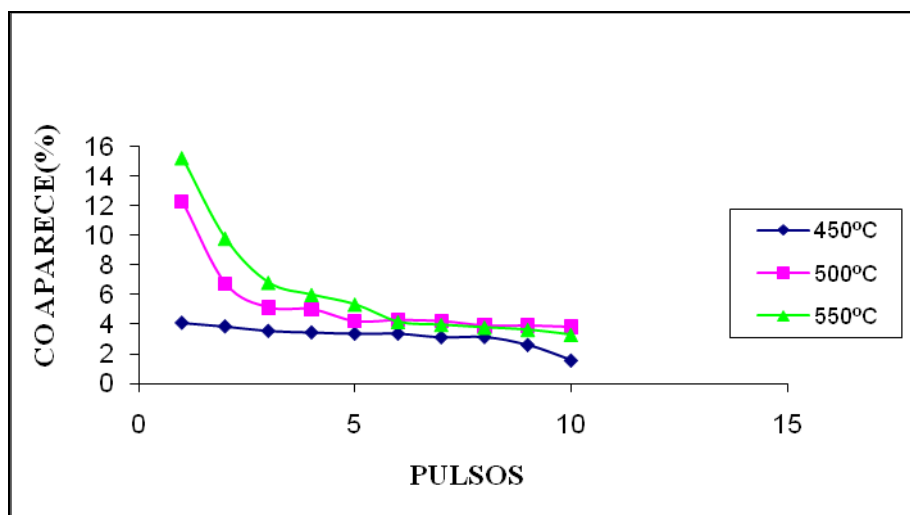


Figura 3.19: CO producido frente al número de pulsos alimentados utilizando V-TiO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

En el caso del catalizador V-TiO₂ se observan consumos medios de CO₂, gas que en parte se destina a gasificar el coque producido y otra parte se emplea en reoxidar el catalizador reducido en la deshidrogenación.

El consumo de CO₂ aumenta al incrementarse la temperatura, disminuyendo en todos los casos con el número de pulsos.

Una evolución similar se encuentra para el CO que procede de la gasificación (figura 3.19).

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de CO₂ utilizando la ecuación 3.13 del apartado 3.3.2.

Así, por ejemplo a 450°C, donde $n_{\text{CO}_2} = 0,011$ (tabla 3.23) y $x = 4,63$ (tabla 3.22), sustituyendo en la ec. 3.13.

$$y = 4,63 + \frac{0,011}{0,31} = 4,66$$

El estado de oxidación pasa de 4,63 a 4,66, es decir, de V^{4,63+} a V^{4,66+}.

Sustituyendo en esta fórmula se obtiene la tabla 3.23.

Tabla 3.23: Consumo de reactivos (CO₂ y coque), cantidad de productos (CO) y estado de oxidación final por cada 0,5 gr. de catalizador, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol CO aparecen	mmol CO ₂ consumidos			Estado de oxidación	mg coque gasificados
		totales	en gasificación	en oxidación		
450	0,012	0,017	0,0064	0,011	4,66	0,077
500	0,021	0,028	0,011	0,017	4,61	0,13
550	0,025	0,047	0,012	0,035	4,48	0,15

De los valores que se muestran en la tabla 3.23 se desprende que la mayor parte del CO₂ (60-70 %) se invierte en oxidar el catalizador, mientras que el resto se emplea en gasificar el coque.

3.3.5. Ensayos de combustión de coque.

En la figura 3.20 y 3.21 se muestran los tres ensayos de combustión de coque realizados a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C).

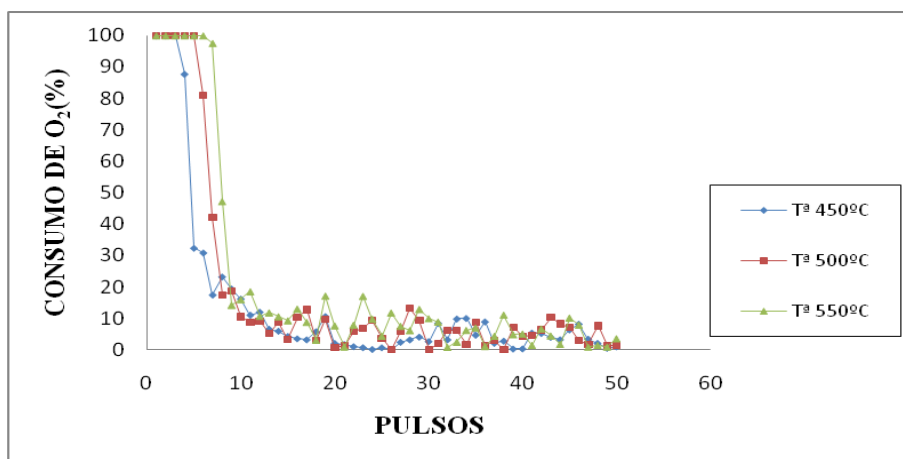


Figura 3.20: Consumo de O₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando V-TiO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{O_2}{He} : \frac{1}{1}$).

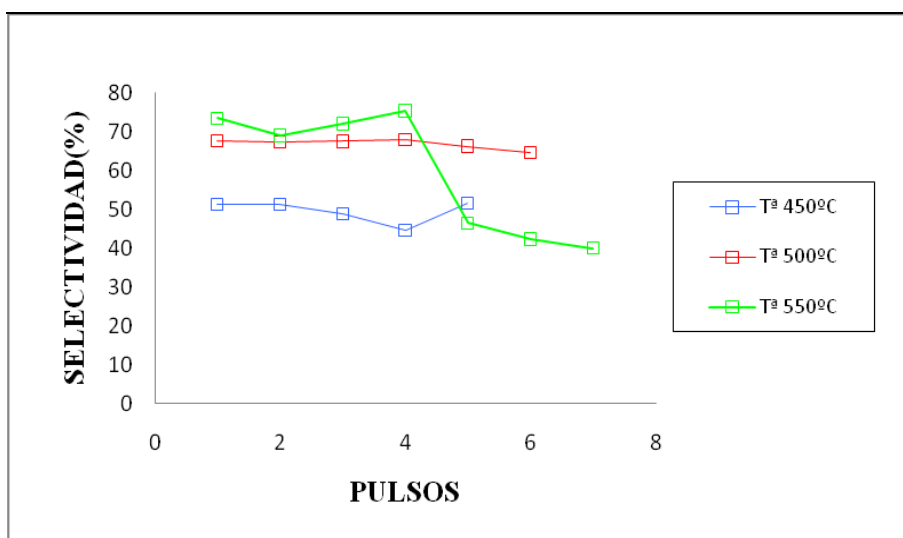


Figura 3.21: Selectividad a CO₂ producido en la combustión del coque.

En la figura 3.20 se aprecia un mayor consumo de O₂ conforme aumenta la temperatura. Así para 450°C se consumen totalmente 3 pulsos, mientras que para 500°C y 550°C son 5 y 6 respectivamente los pulsos consumidos en su totalidad.

Al enviar pulsos de O₂, se observa la aparición de CO₂ y CO, procedentes de la combustión del coque formado anteriormente y una vez que éste se ha quemado, todo el O₂ se utiliza para oxidar el catalizador.

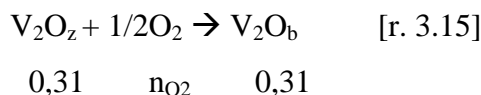
A través del espectrómetro de masas se siguieron las cantidades de CO₂ y CO producidas (masas 44 y 28 respectivamente), representándose en la figura 3.21 la selectividad a CO₂ para las tres temperaturas. En esta gráfica se aprecia que en los primeros pulsos se produce bastante CO₂ en la combustión de coque, disminuyendo posteriormente.

Para el cálculo de la cantidad de oxígeno consumido durante la reacción se ha procedido de igual modo que en el apartado 3.1.5, obteniéndose la tabla 3.24, aumentando la cantidad de oxígeno con la temperatura.

Tabla 3.24: Consumo de reactivos (O₂ y coque) y productos generados (CO₂ y CO) en función de la temperatura, por cada 0,5 gramos de catalizador.

	T (°C)		
	450	500	550
mmol O₂ consumidos totales	0,14	0,18	0,21
mmol CO₂ aparecen (combustión coque)	0,0093	0,013	0,029
mmol CO aparecen (combustión coque)	0,0094	0,0063	0,0098
mg coque quemados	0,22	0,23	0,47

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de O₂ de la siguiente manera:



Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,31 \cdot z + n_{\text{O}_2} \cdot 1 = 0,31 \cdot b \quad [\text{ec. 3.15}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde $n_{\text{O}_2} = 0,13$ (tabla 3.24) y $z = 4,66$ (tabla 3.23):

$$b = 4,66 + \frac{0,13}{0,31} = 5,07$$

El estado de oxidación pasa de 4,66 a 5,07, es decir, de $V^{4,66+}$ a $V^{5,07+}$.

Sustituyendo en la ecuación 3.15 se obtienen el resto de valores mostrados en la tabla 3.25, donde se aprecia que el estado de oxidación final del catalizador coincide con el del catalizador fresco, es decir 5. Las discrepancias pueden ser debidas a errores experimentales.

Tabla 3.25: mmol O_2 consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol O_2 consumidos (oxidar catalizador)	Estado de oxidación después de pasar O_2
450	0,13	5,07
500	0,16	5,13
550	0,18	5,05

3.3.6. Resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 3.26: Consumo (mmoles) de los diferentes reactivos en las distintas reacciones por cada 0,5 gramos de catalizador (V- TiO_2) a distintas temperaturas.

Reacción	Reactivo	T (°C)		
		450	500	550
Reducción	H_2	0,11	0,15	0,22
Oxidación	CO_2	0,0054	0,023	0,038
Deshidrogenación	EB	0,0091	0,0079	0,017
Reoxidación/Gasificación	CO_2	0,017	0,028	0,047
Combustión de coque	O_2	0,14	0,18	0,21

Tabla 3.27: Estados de oxidación del V en el catalizador V-TiO₂ después de las distintas reacciones y a tres temperaturas diferentes.

		Inicial	Reducción	Oxidación	Deshidrogenación	Reoxidación/ Gasificación	Combustión de coque
T (°C)	450	5	4,64	4,65	4,63	4,66	5,07
	500	5	4,5	4,58	4,55	4,61	5,13
	550	5	4,3	4,42	4,37	4,48	5,05

Tabla 3.28: Reactividad del coque depositado en el catalizador V-TiO₂.

T(°C)	mg coque gasificados	mg coque quemados a CO₂	mg coque quemados a CO	mg coque total
450	0,077	0,11	0,11	0,23
500	0,13	0,15	0,076	0,36
550	0,15	0,35	0,12	0,62

3.4. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR V_2O_5 - CeO_2/TiO_2 - ZrO_2 .

3.4.1. Ensayos de reducción con H_2 .

En la figura 3.22 se representa el consumo de hidrógeno en la reacción de reducción a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C) frente al número de pulsos enviados al reactor a lo largo del tiempo.

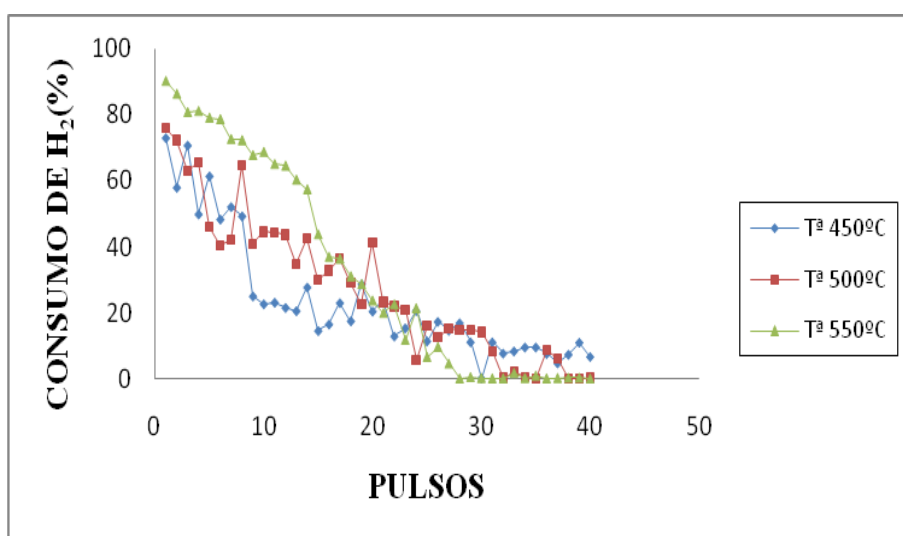
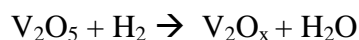


Figura 3.22: Consumo de H_2 frente al número de pulsos alimentados utilizando V_2O_5 - CeO_2/TiO_2 - ZrO_2 como catalizador (Relación molar $\frac{H_2}{He} : \frac{1}{1}$).

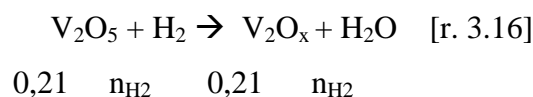
Se aprecia un comportamiento similar a otros catalizadores de V, ya que ningún pulso de hidrógeno se consume totalmente. El consumo descende a medida que avanza el tiempo (número de pulsos), y a grandes rasgos el consumo de hidrógeno aumenta respecto a la temperatura. Resultados similares describen Reddy y cols. [29] ya que obtienen un pico de reducción máximo a 598 °C.

En este catalizador, a las temperaturas de trabajo sólo se reduce el vanadio [47-49], ya que para que el cerio se redujera de Ce (IV) a Ce (III) se tendría que trabajar a temperaturas superiores a 700 °C [48], y por lo tanto se realizan los cálculos de variación en el estado de oxidación a partir de la cantidad inicial de V_2O_5 .

Siguiendo los mismos pasos que para otros catalizadores, se calcula el índice de oxidación del V después de la reducción y para ello se parte de 0,07779 g V_2O_5 en 1 gramo de catalizador, que dividido entre su peso molecular y entre 2 se obtienen los moles (mmoles) de V_2O_5 en la muestra utilizada.



$$\frac{0,07779 \text{ gramos } V_2O_5}{181,884 \frac{\text{gramos } V_2O_5}{\text{mol}}} \cdot \frac{1000 \text{ mmol } V_2O_5}{1 \text{ mol } V_2O_5} = 0,42 \frac{\text{mmol } V_2O_5}{\text{g } \text{catalizador}} \rightarrow 0,21 \text{ mmol } V_2O_5$$



Planteando un balance de átomos al oxígeno,

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,21 \cdot 5 = 0,21 \cdot x + n_{H_2} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.16}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde el consumo de H_2 es de $n_{H_2} = 0,19$ mmoles, sustituyendo en la ecuación 3.16, se obtiene

$$x = 5 - \frac{0,19}{0,21} = 4,10$$

El estado de oxidación pasa de 5 a 4,10, es decir, de V^{5+} a $V^{4,10+}$.

Sustituyendo en la [ec. 3.16] se obtienen el resto de valores para las distintas temperaturas (tabla 3.29).

Tabla 3.29: mmol H₂ consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol H ₂ consumidos	Estado de oxidación
450	0,19	4,10
500	0,22	3,96
550	0,27	3,75

3.4.2. Ensayos de oxidación con CO₂.

Se han realizado tres ensayos de oxidación con dióxido de carbono a distintas temperaturas (450°C, 500°C y 550°C), cuyos resultados se muestran en la figura 3.23. En esta figura se representa el porcentaje de dióxido de carbono consumido en la oxidación del catalizador para los 15 pulsos alimentados al reactor.

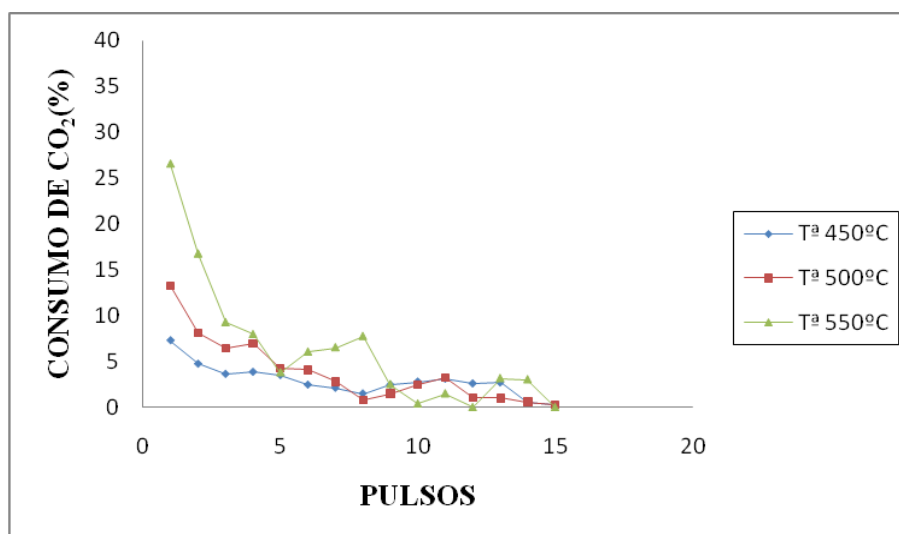
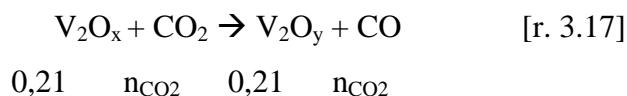


Figura 3.23: Consumo de CO₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

Respecto al consumo de dióxido de carbono, se observa que a medida que la temperatura de reacción aumenta el consumo también lo hace, pero al igual que en el resto de catalizadores el cambio en el estado de oxidación que sufre el catalizador no es muy significativo.

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de CO₂ de la siguiente manera:



Planteando un balance de átomos al oxígeno,

Átomos iniciales de O = Átomos finales de O

$$0,21 \cdot x + n_{\text{CO}_2} \cdot 2 = 0,21 \cdot y + n_{\text{CO}_2} \cdot 1 \quad [\text{ec. 3.17}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde $x = 4,10$ (tabla 3.29) y $n_{\text{CO}_2} = 0,089$ (tabla 3.30)

$$y = 4,10 + \frac{0,0089}{0,21} = 4,14$$

El estado de oxidación pasa de 4,10 a 4,14, es decir, de V^{4,10+} a V^{4,14+}.

Sustituyendo en la [ec. 3.17] se obtiene la tabla 3.30, donde se aprecia un mayor consumo de dióxido de carbono al aumentar la temperatura de reacción y una ligera variación de índice de oxidación, más apreciable en el caso de trabajar a temperaturas de reacción altas.

Tabla 3.30: mmol CO₂ consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol CO ₂ consumidos	Estado de oxidación después de pasar CO ₂
450	0,0089	4,14
500	0,012	4,02
550	0,019	3,84

3.4.3. Ensayos de deshidrogenación de etilbenceno.

En la figura 3.24, se representa la conversión de etilbenceno para cada uno de los 25 pulsos enviados al reactor, a distintas temperaturas de trabajo.

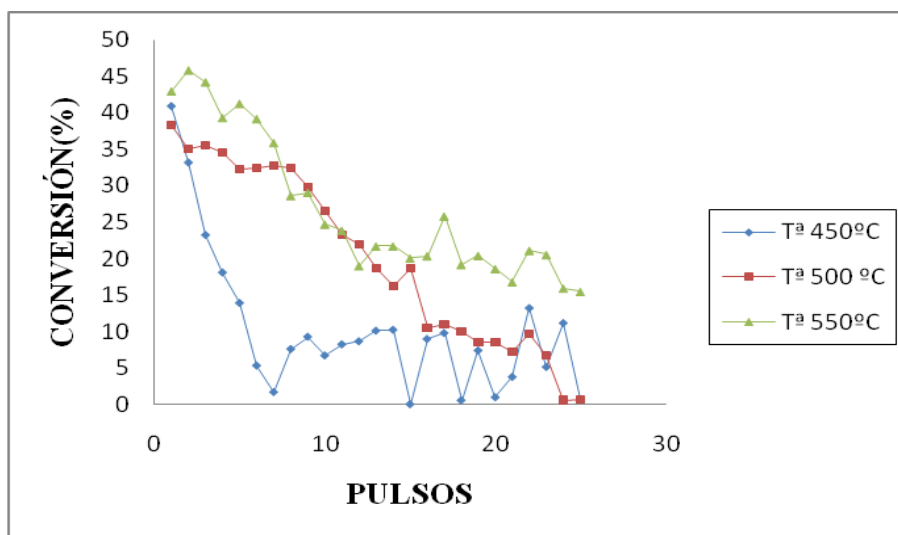
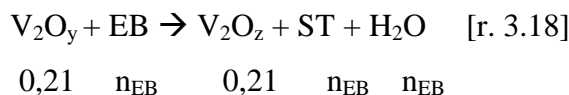


Figura 3.24: Conversión de etilbenceno frente al número de pulsos alimentados utilizando V_2O_5 - CeO_2 / TiO_2 - ZrO_2 como catalizador (Relación molar $\frac{He}{EB} : \frac{37}{1}$).

Se puede apreciar en la figura 3.24, que a medida que la temperatura de reacción aumenta se tiene una conversión mayor, en la que se puede apreciar cierta desactivación del catalizador.

Para el cálculo del índice de oxidación se plantea la reacción 3.18:



Planteando un balance de átomos al oxígeno, se tiene la ecuación 3.17.

$$0,21 \cdot y = 0,21 \cdot z + n_{EB} \cdot 1 \quad \text{[ec. 3.18]}$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde los mmoles de etilbenceno consumidos son $n_{EB} = 0,0027$ (tabla 3.31) y el estado de oxidación del catalizador es $y = 4,14$ (tabla 3.30):

$$z = 4,14 - \frac{0,0027}{0,21} = 4,13$$

El estado de oxidación pasa de 4,14 a 4,13, es decir, de $V^{4,14+}$ a $V^{4,13+}$.

Sustituyendo en la [ec. 3.18] para las demás temperaturas se obtienen los valores de la tabla 3.31, donde se aprecia un mayor consumo de etilbenceno cuando aumenta la temperatura. Respecto a la reducción del catalizador se puede apreciar que a la temperatura de 450°C, el catalizador apenas sufre variación en su estado de oxidación, mientras que a 500 y 550 °C, el cambio es un poco más significativo.

Tabla 3.31: mmol EB consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol EB consumidos	Después de reacción con EB
450	0,0027	4,13
500	0,0054	3,99
550	0,0071	3,80

3.4.4. Ensayos de reoxidación/gasificación.

Se han realizado tres ensayos a tres temperaturas distintas (450 °C, 500°C y 550 °C), para comprobar la cantidad de coque que ha sido gasificado. Para ello se han enviado 10 pulsos al reactor, en la figura 3.25 se representa el porcentaje de consumo de CO₂ para los 10 pulsos enviados al reactor.

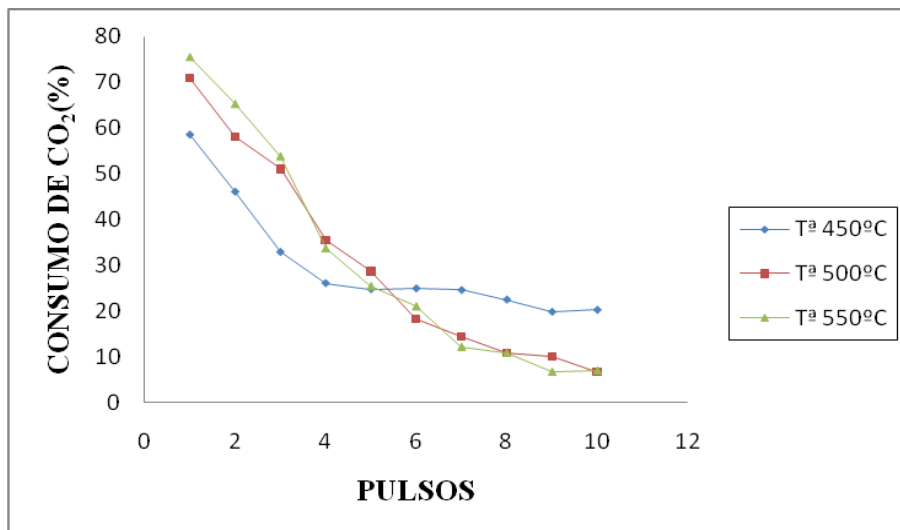


Figura 3.25: Consumo de CO₂ frente al número de pulsos alimentados utilizando V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

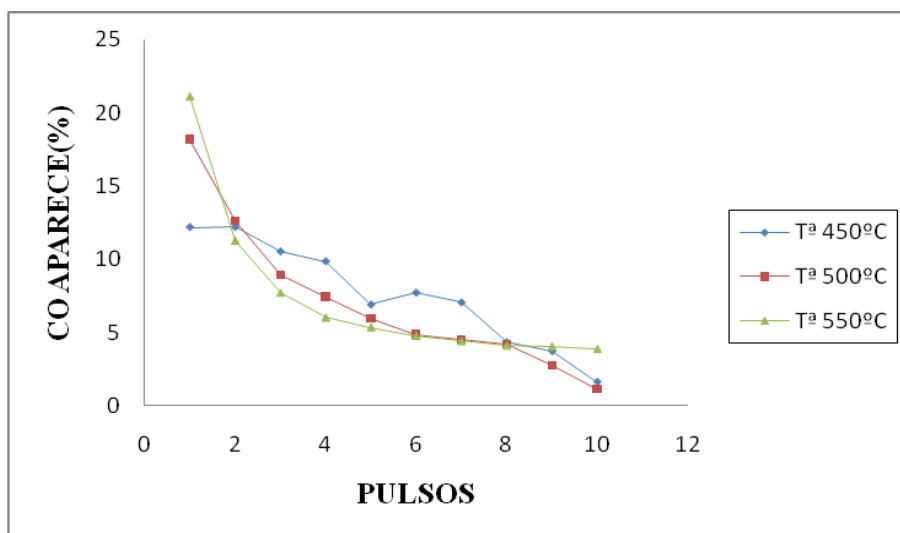


Figura 3.26: CO que aparece frente al número de pulsos alimentados utilizando V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂ como catalizador (Relación molar $\frac{CO_2}{He} : \frac{1}{1}$).

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de CO_2 utilizando la ecuación 3.17 del apartado 3.4.2.

Así, por ejemplo a 450°C , donde $n_{\text{CO}_2} = 0,046$ (tabla 3.32) y $x = 4,13$ (tabla 3.31), sustituyendo en la ec. 3.17, se obtiene:

$$y = 4,13 + \frac{0,046}{0,21} = 4,34$$

El estado de oxidación pasa de 4,13 a 4,34, es decir, de $\text{V}^{4,13+}$ a $\text{V}^{4,34+}$.

Sustituyendo para el resto de las temperaturas, en la ecuación 3.17, se obtiene la tabla 3.32, donde se desprende que, la mayor parte del CO_2 (75-77 %) se invierte en oxidar el catalizador, mientras que el resto se emplea en gasificar el coque.

Tabla 3.32: Consumo de reactivos (CO_2 y coque), cantidad de productos (CO) y estado de oxidación final por cada 0,5 gr. de catalizador, en función de la temperatura.

T (° C)	mmol CO aparecen	mmol CO_2 consumidos			Estado de oxidación	mg coque gasificados
		totales	en gasificación	en oxidación		
450	0,030	0,061	0,015	0,046	4,34	0,18
500	0,028	0,062	0,014	0,048	4,21	0,17
550	0,029	0,064	0,014	0,049	4,03	0,17

3.4.5. Ensayos de combustión de coque.

Para finalizar, se realizaron 3 ensayos de combustión de coque, a tres temperaturas diferentes (450 °C, 500 °C y 550°C), para cuantificar la cantidad de coque producido y verificar si el estado final de oxidación del catalizador coincide con el estado de oxidación del catalizador fresco. Estos ensayos están representados en las figuras 3.27 y 3.28.

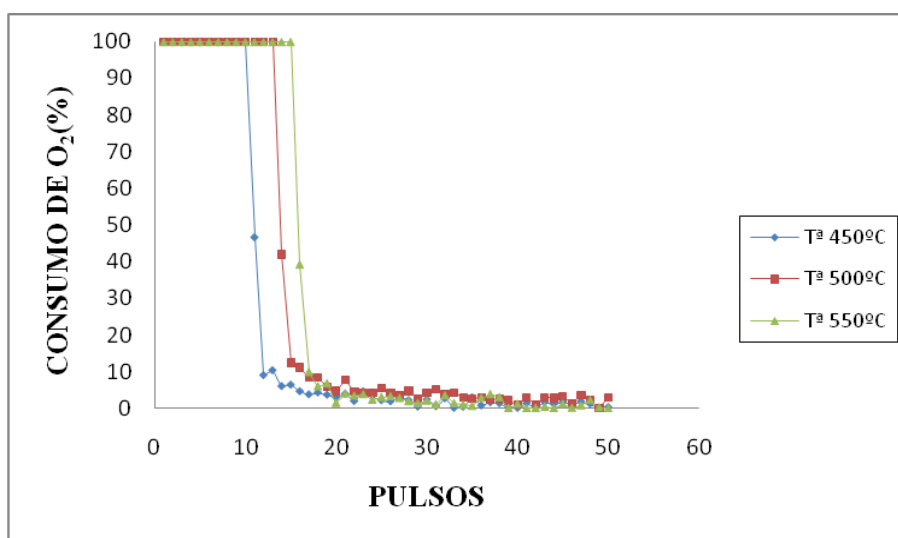


Figura 3.27: Consumo de O_2 frente al número de pulsos alimentados utilizando V_2O_5 - CeO_2/TiO_2 - ZrO_2 como catalizador (Relación molar $\frac{O_2}{He} : \frac{1}{1}$).

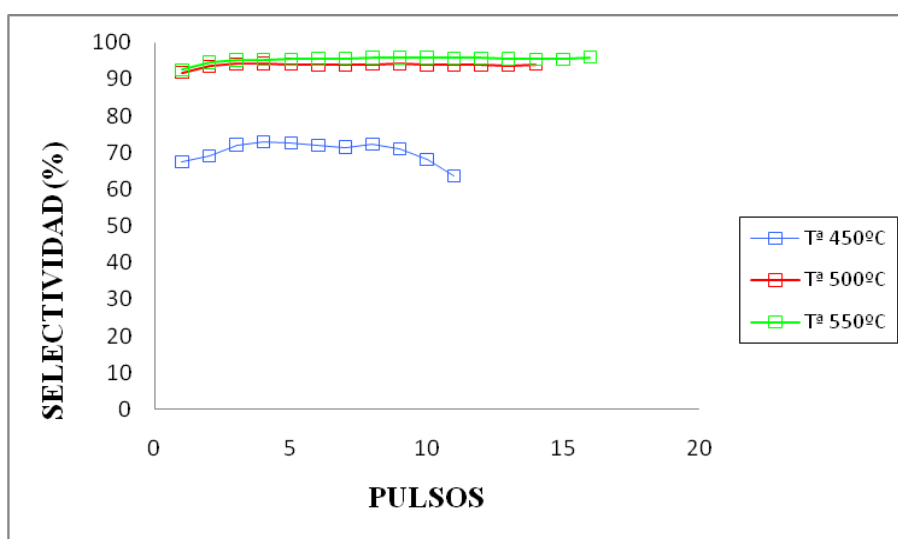


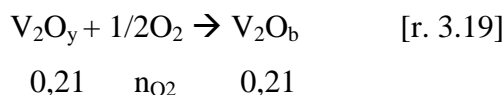
Figura 3.28: Selectividad a CO_2 producido en la combustión del coque.

Al pasar oxígeno diluido tras la reacción con el etilbenceno y la posterior gasificación con dióxido de carbono, se observa que se consumen 10, 13 y 15 pulsos completos a 450, 500 y 550 °C respectivamente. Mediante el seguimiento del CO₂ y del CO se comprueba que parte de este oxígeno consumido es para la combustión de coque formado.

Tabla 3.33: Consumo de reactivos (O₂ y coque) y productos generados (CO₂ y CO) en función de la temperatura, por cada 0,5 gramos de catalizador.

	T (°C)		
	450	500	550
mmol O₂ consumidos totales	0,23	0,30	0,33
mmol CO₂ aparecen (combustión coque)	0,12	0,15	0,20
mmol CO aparecen (combustión coque)	0,048	0,0096	0,0095
mg coque quemados	1,96	1,89	2,53

El cálculo del estado de oxidación se realiza a partir del consumo de O₂ en la reacción 3.19 y haciendo un balance de átomos (ec. 3.19),



$$0,21 \cdot y + n_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot b \quad [\text{ec. 3.19}]$$

Así, por ejemplo a 450°C, donde $n_{\text{O}_2} = 0,094$ (tabla 3.33) y $y = 4,34$ (tabla 3.32):

$$b = 4,34 + \frac{0,094}{0,21} = 4,78$$

El estado de oxidación pasa de 4,34 a 4,78, es decir, de V^{4,34+} a V^{4,78+}.

Sustituyendo en la ecuación 3.19 se obtienen el resto de valores mostrados en la tabla 3.34.

Tabla 3.34: mmol O₂ consumidos por cada 0,5 gramos de catalizador y estado de oxidación, en función de la temperatura.

T (°C)	mmol O₂ consumidos (oxidar cat.)	Estado de oxidación después de pasar O₂
450	0,094	4,78
500	0,15	4,93
550	0,12	4,59

3.4.6. Resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 3.35: Consumo de los diferentes reactivos en las distintas reacciones por cada 0,5 gramos de catalizador (V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂) a distintas temperaturas.

		T (°C)		
Reacción	Reactivo	450	500	550
Reducción	H₂	0,19	0,22	0,27
Oxidación	CO₂	0,0089	0,012	0,019
Deshidrogenación	EB	0,0027	0,0054	0,0071
Reoxidación/Gasificación	CO₂	0,061	0,062	0,064
Combustión de coque	O₂	0,23	0,3	0,33

Tabla 3.36: Estados de oxidación del V en el catalizador V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂ después de las distintas reacciones y a tres temperaturas diferentes.

		Inicial	Reducción	Oxidación	Deshidrogenación	Reoxidación/ Gasificación	Combustión de coque
T (°C)	450	5	4,1	4,14	4,13	4,34	4,78
	500	5	3,96	4,02	3,99	4,21	4,93
	550	5	3,75	3,84	3,8	4,03	4,59

Tabla 3.37: Reactividad del coque depositado en el catalizador V_2O_5 - CeO_2 / TiO_2 - ZrO_2 .

T(°C)	mg coque gasificados	mg coque quemados a CO₂	mg coque quemados a CO	mg coque total
450	0,18	1,39	0,58	2,14
500	0,17	1,77	0,11	2,06
550	0,17	2,41	0,11	2,70

4. COMPARATIVA DE CATALIZADORES.

4.1. REDUCCIÓN CON H_2 .

En el apartado 3 de los resultados se ha calculado el consumo de H_2 en la reducción de los distintos catalizadores estudiados, representándose en la figura 4.1.

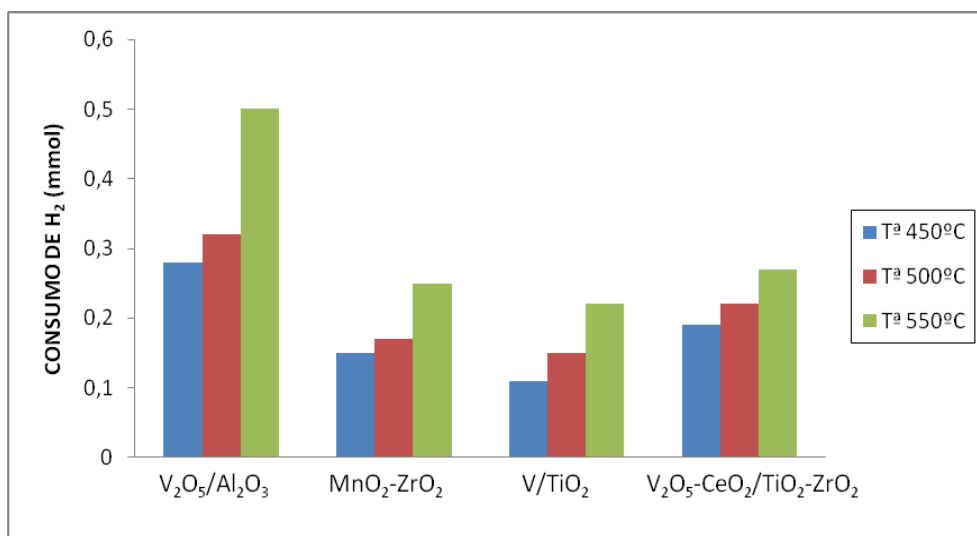


Figura 4.1: Consumos de H_2 a diferentes temperaturas, para cada uno de los cuatro catalizadores, por cada 0,5 gramos de catalizador.

Se puede apreciar que el consumo de hidrógeno aumenta al hacerlo la temperatura de reacción, acción que ocurre en todos los casos. Por tanto, la reacción de reducción se ve favorecida por la temperatura.

Con respecto a los catalizadores, es el V_2O_5/Al_2O_3 el que sufre una mayor reducción, y como consecuencia el que más hidrógeno consume, conclusión que se puede adoptar para las tres temperaturas de trabajo. Esto puede ser debido a que es el que mayor contenido de metal activo tiene (1,5 mmol de V por gramo de catalizador), y a su elevada superficie específica en comparación con los demás catalizadores.

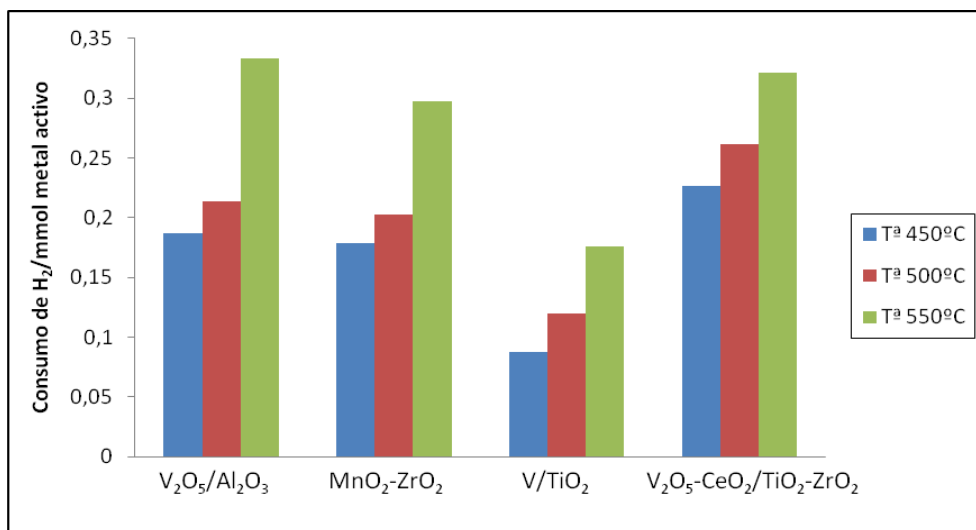


Figura 4.2: Consumos de H₂ en función de la concentración de metal activo a diferentes temperaturas, para cada uno de los cuatro catalizadores, por cada gramos de catalizador.

Para determinar si es la concentración de metal activo lo que hace que un catalizador tenga una mayor capacidad de reducción, se ha representado en la figura 4.2 el cociente entre la cantidad de hidrógeno consumido y la concentración de metal activo para cada uno de los catalizadores, apreciándose una amortiguación del poder reductor del V₂O₅/Al₂O₃, de forma que los catalizadores tienen un comportamiento similar, a excepción del V-TiO₂ que presenta un bajo consumo de hidrógeno.

Algunos autores indican que la adición de cerio promueve la reducción de V₂O₅ [37], observándose esta mejora al comparar V/TiO₂ con V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂.

4.2. OXIDACIÓN CON CO_2 .

En la figura 4.3 se representa el consumo de CO_2 en la oxidación de los distintos catalizadores estudiados.

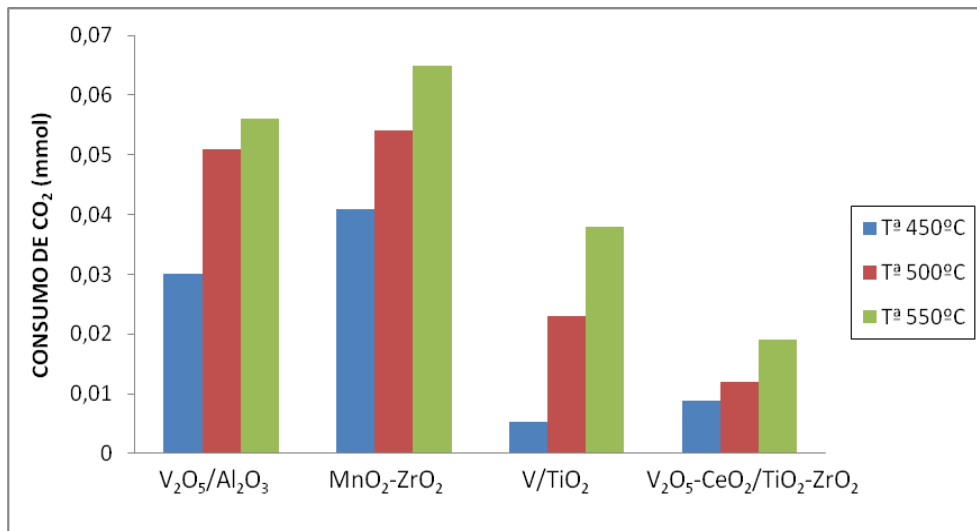


Figura 4.3: Consumos de CO_2 a diferentes temperaturas, para cada uno de los cuatro catalizadores, por cada 0,5 gramos de catalizador.

Del mismo modo que ocurría en el caso del hidrógeno, se observa que el consumo de reactivo, en este caso dióxido de carbono, aumenta con la temperatura de reacción, pero sin llegar a alcanzar los consumos que se producían en el caso del hidrógeno (figura 4.1).

En este caso, el catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene un consumo elevado, en comparación con el resto de catalizadores, pero sin llegar a alcanzar los valores obtenidos con el catalizador $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$.

Si se tiene en cuenta la carga de metal activo, y se representa el cociente de CO_2 consumido y la concentración de metal (V y Mn respectivamente) se obtiene la figura 4.4, donde se aprecia que el catalizador $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$ tiene una mayor capacidad relativa de absorción de CO_2 , mientras que los catalizadores basados en vanadio, tienen una capacidad mucho menor.

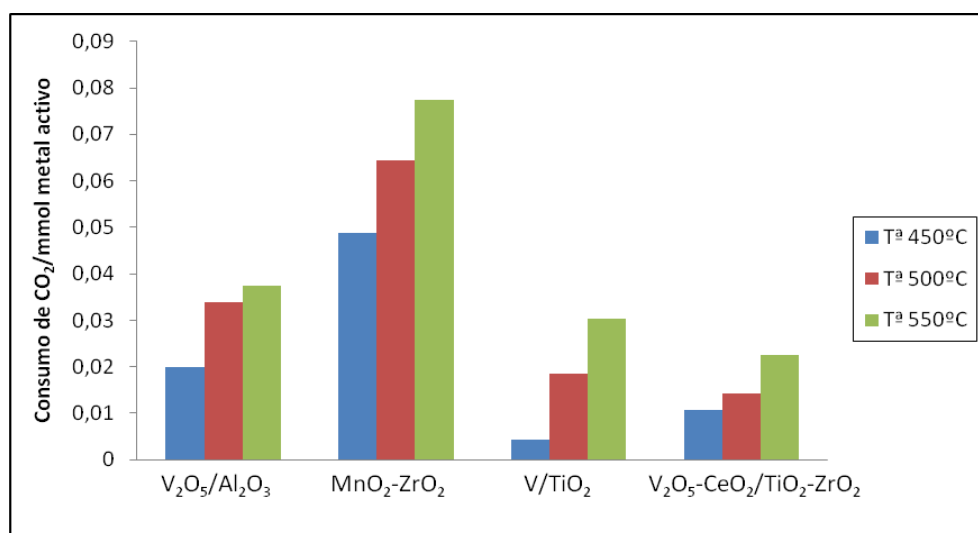


Figura 4.4: Consumos de CO₂ en función de la concentración de metal activo a diferentes temperaturas, para cada uno de los cuatro catalizadores, por cada gramos de catalizador.

4.3. DESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO.

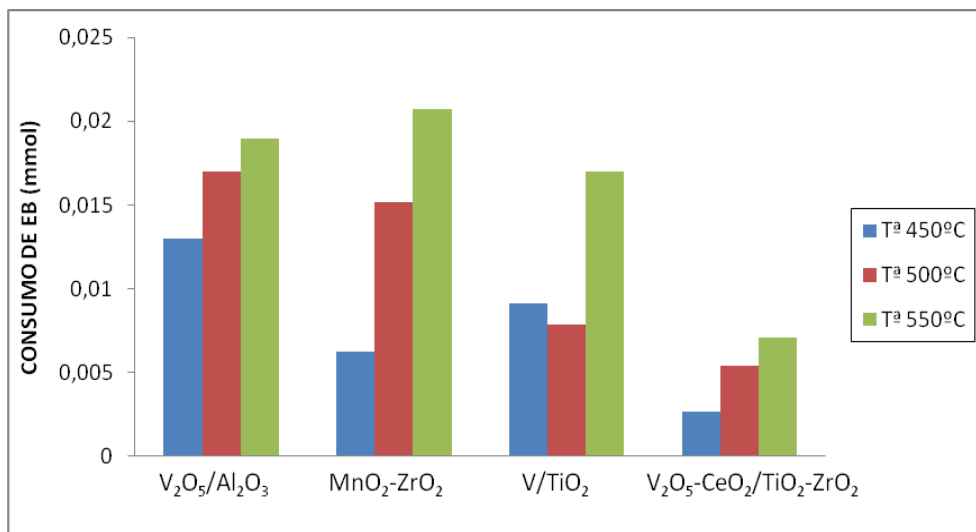


Figura 4.5: Consumos de EB a diferentes temperaturas, para cada uno de los cuatro catalizadores, por cada 0,5 gramos de catalizador.

En la figura 4.5, se puede apreciar que en todos los casos el consumo de etilbenceno es muy bajo. Dicho consumo aumenta con la temperatura. La excepción se encuentra para V/TiO₂ a 500 °C, aunque podría ser debido a errores experimentales.

Los consumos de EB son similares para todos los catalizadores, excepto para V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂ que presentan conversiones más bajas, contrariamente a lo que indican Reddy y cols. [29] que afirman que el CeO₂ ayuda a prevenir la desactivación del catalizador y mantener una alta actividad.

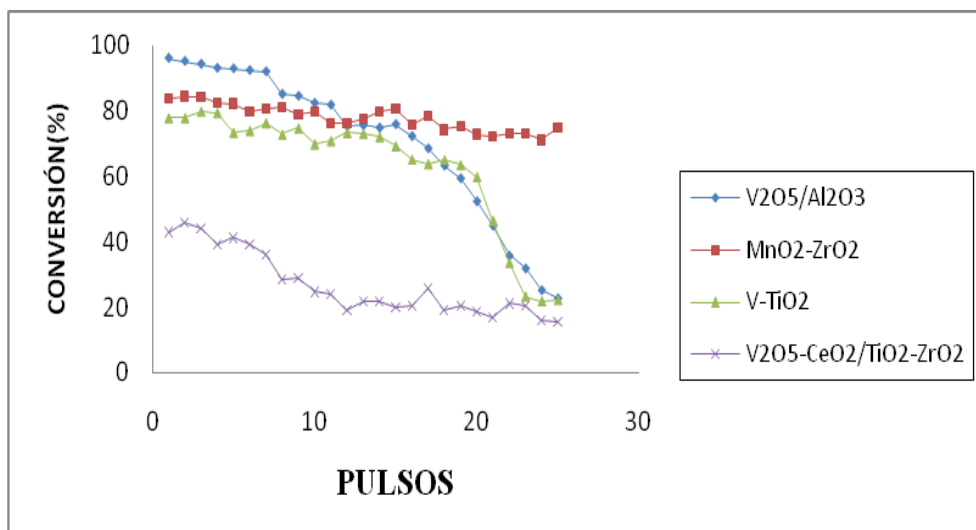


Figura 4.6: Conversión de etilbenceno a 550 °C para cada uno de los cuatro catalizadores.

Con respecto a las conversiones (figura 4.6), se aprecia que en el caso del catalizador V_2O_5/Al_2O_3 las conversiones alcanzadas son mayores que en el resto de catalizadores, pero sufre una rápida desactivación del catalizador, al igual que con el $V-TiO_2$, aunque en este caso las conversiones iniciales no son tan elevadas. Sin embargo con el catalizador MnO_2-ZrO_2 , aunque no se alcanzan unas conversiones tan altas, se mantienen casi constantes a lo largo del tiempo (nº de pulsos), con un ligero descenso que implica una mínima desactivación del catalizador. Finalmente, el catalizador $V_2O_5-CeO_2/TiO_2-ZrO_2$ presenta unos valores de conversión muy bajos desde el principio y con el paso del tiempo, observándose una clara desactivación del catalizador, aunque menos acusada que en el caso de los catalizadores V_2O_5/Al_2O_3 y $V-TiO_2$.

A temperaturas inferiores (450 °C y 500 °C) se obtienen conversiones inferiores para todos los catalizadores, pero la tendencia a la desactivación se mantiene.

4.4. REOXIDACIÓN/GASIFICACIÓN.

En la figura 4.7 se representa la cantidad de CO_2 que se consume por un lado en gasificar el coque formado y, por otro lado, el consumido en oxidar el catalizador. Se muestra una comparativa a una temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ ya que es la que tienen en común los tres catalizadores.

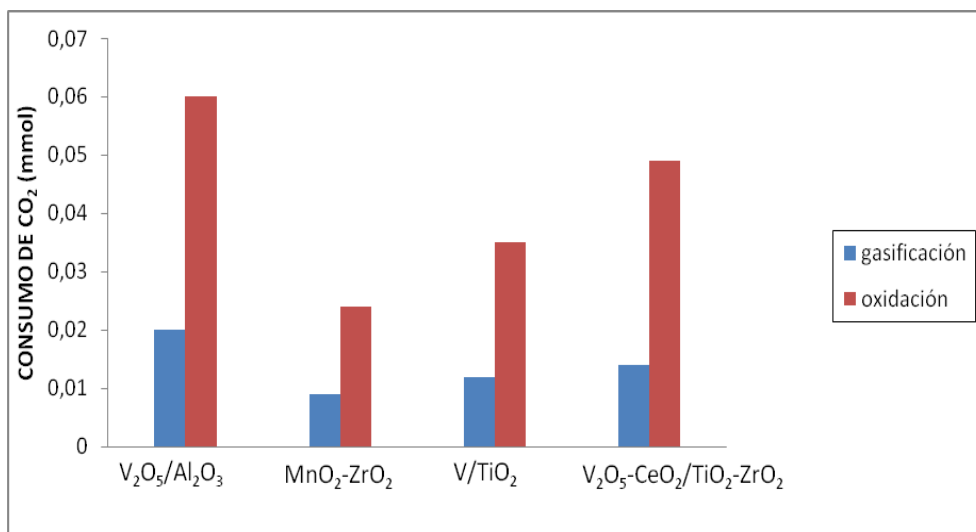


Figura 4.7: Cantidad de CO_2 destinada a gasificar y oxidar el catalizador a $550\text{ }^\circ\text{C}$, para cada uno de los cuatro catalizadores, por cada 0,5 gramos de catalizador.

Se puede apreciar en la figura 4.7, que en todos los catalizadores mas de las 2/3 partes de dióxido de carbono que se consume, va destinada a oxidar el catalizador, ya que el CO_2 tiene un poder gasificante limitado en comparación con el O_2 y el H_2O [7].

4.5. COMBUSTIÓN DE COQUE.

Para cuantificar la cantidad de coque depositado se han realizado ensayos de combustión a distintas temperaturas, midiéndose la cantidad de O_2 consumido (figura 4.8).

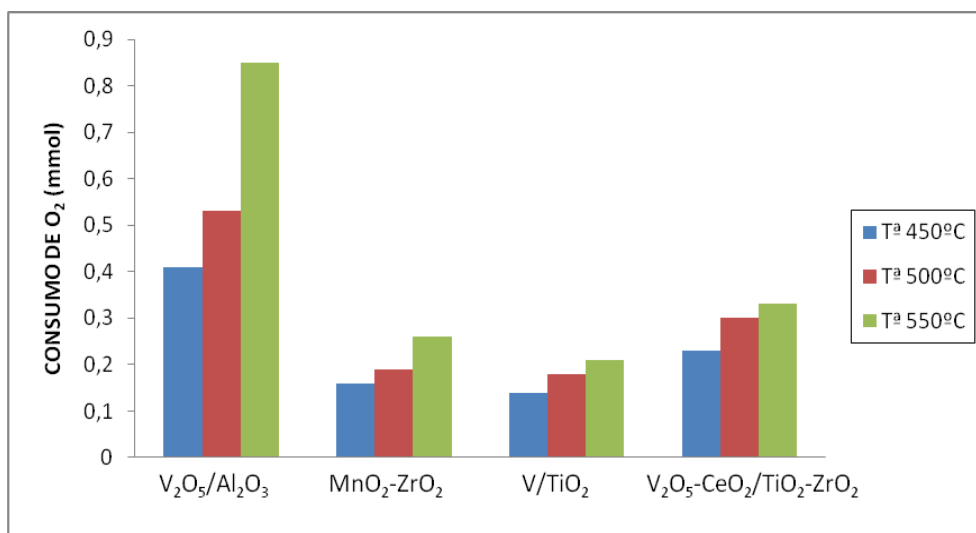


Figura 4.8: Consumos de O_2 a diferentes temperaturas, para cada uno de los cuatro catalizadores, por cada 0,5 gramos de catalizador.

El consumo de oxígeno aumenta con la temperatura, lo que parece indicar que se ha producido una mayor deposición de coque. El catalizador V_2O_5/Al_2O_3 es, en teoría, el que más coque produce ya que consume más oxígeno; el resto de catalizadores tienen valores más bajos y bastante similares entre sí.

Sin embargo, no todo el O_2 se consume en quemar el coque depositado, sino que parte de él se invierte en reoxidar el catalizador hasta su estado de oxidación inicial, es decir V^{5+} y Mn^{4+} . Una comparativa de las fracciones de O_2 que se invierten en oxidar el catalizador y en quemar el coque a 550 °C se muestra en la figura 4.9.

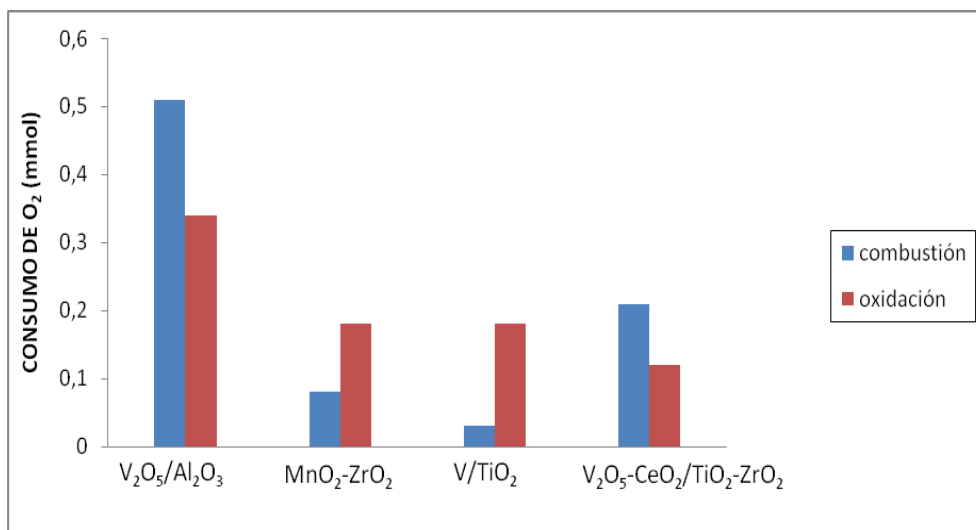


Figura 4.9: Cantidad de O_2 destinada a oxidar el catalizador y a quemar el coque, a 550 °C, para cada uno de los cuatro catalizadores, por cada 0,5 gramos de catalizador.

En esta gráfica se aprecia que efectivamente es el V_2O_5/Al_2O_3 el que más se desactiva por deposición de coque, seguido del $V_2O_5-CeO_2/TiO_2-ZrO_2$. El que menos se desactiva es el V_2O_5 dopado con titanio ($V-TiO_2$), seguido de cerca por el MnO_2-ZrO_2 .

A la misma conclusión se llega a través de la figura 4.10, donde además se aprecia la gran influencia de la temperatura en la producción de coque

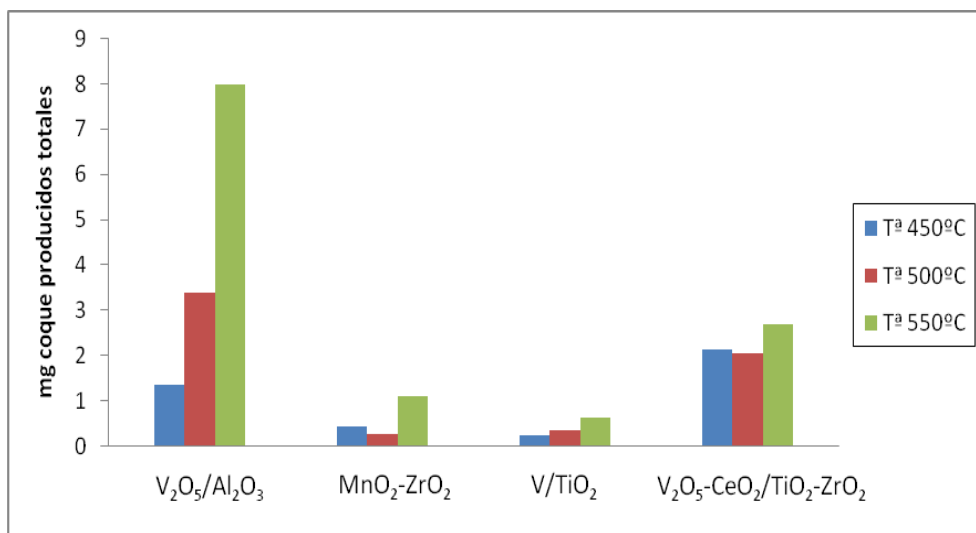


Figura 4.10: Cantidad de coque producido total, por cada 0,5 gramos de catalizador, a cada una de las tres temperaturas de reacción.

Con respecto a la reoxidación del catalizador, se aprecia que también es el V_2O_5/Al_2O_3 el que ha absorbido más O_2 para oxidarse, lo que implica que se encontraba

muy reducido después de la deshidrogenación de EB. Valores similares se encuentran para el resto de catalizadores.

4.6. VARIACIÓN DEL ÍNDICE DE OXIDACIÓN.

El comportamiento redox de los catalizadores estudiados se puede apreciar en la figura 4.11.

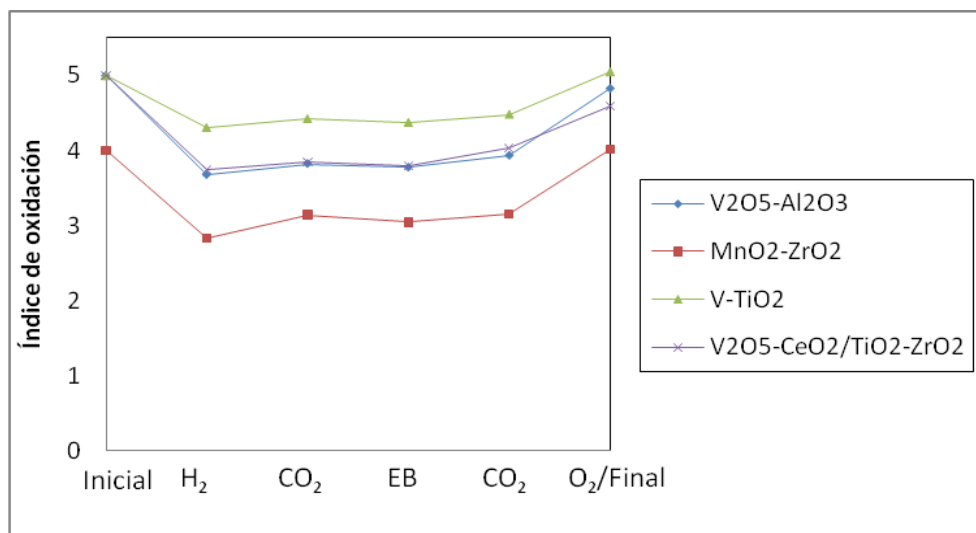


Figura 4.11: Variación en el índice de oxidación después de la introducción de cada uno de los distintos reactivos, a una temperatura de 550°C y por cada 0,5 gramos de catalizador, para cada uno de los cuatro catalizadores.

Las conclusiones que se pueden sacar, a partir de esta gráfica, son que el catalizador V-TiO₂ es el que tiene un peor comportamiento red-ox, ya que tiene una baja reducibilidad. En cuanto al resto de catalizadores, el comportamiento es muy similar.

5. CONCLUSIONES.

Las conclusiones que se han ido extrayendo a lo largo de este trabajo, se pueden resumir en las siguientes:

1.- Con respecto a la reducción con H_2 .

El catalizador V_2O_5/Al_2O_3 es el que más H_2 consume, alcanzándose valores de hasta 1 mmol/gr. de catalizador. Esto es debido a que es el que mayor contenido de metal activo presenta (1,5 mmol de V por gramo de catalizador) y a su elevada superficie específica.

Si se homogeneiza el contenido de metal activo, el comportamiento de todos los catalizadores es similar, a excepción de V- TiO_2 que tiene un consumo inferior.

2.- Con respecto a la reoxidación con CO_2 .

Se detectan consumos de CO_2 muy inferiores al caso del H_2 . Los mejores resultados se obtienen para MnO_2-ZrO_2 con consumos que oscilan entre 82 (450 °C) y 130 (550 °C) $\mu\text{mol/gr.}$ de catalizador. Este comportamiento se acentúa más en el caso de homogeneizar con la concentración de metal activo, alcanzándose valores de 80 μmol por mmol de metal activo para el caso de MnO_2-ZrO_2 .

3.- Con respecto a la deshidrogenación de etilbenceno.

Alcanzándose conversiones del 96 %, en el primer pulso, para el caso de V_2O_5/Al_2O_3 , se podría decir que es el catalizador que presenta una mayor actividad, pero sufre una rápida desactivación bajando las conversiones hasta valores en torno al 23 %.

Esta rápida desactivación también se aprecia para los otros catalizadores de vanadio, es decir V-TiO₂ y V₂O₅-CeO₂/TiO₂-ZrO₂.

El único catalizador en el que la desactivación es más lenta es el MnO₂-ZrO₂, pero las conversiones obtenidas no son altas (< 83 %).

4.- Con respecto a la reoxidación/gasificación con CO₂.

En este estudio la conclusión que se puede sacar es clara, ya que en todos los casos la mayor parte del dióxido de carbono consumido (75 – 77%) se ha destinado a oxidar el catalizador. Se puede afirmar, que la causa principal de que suceda esto, es que el CO₂ tiene un poder gasificante limitado en comparación con el O₂ y el H₂O.

5.- Con respecto a la combustión de coque.

La rápida desactivación que se detecta en el catalizador V₂O₅/Al₂O₃ es debida a la alta formación de coque que sufre este catalizador, alcanzándose valores de 16 mg de coque por gramo de catalizador, muy superiores a los obtenidos en los demás catalizadores.

Esto implica un alto consumo de O₂ que se invierte no sólo en quemar el coque, sino también en reoxidar el catalizador a su estado inicial.

Por el contrario, los catalizadores que menos se desactivan son V-TiO₂ y MnO₂-ZrO₂ que experimentan muy baja deposición de coque (< 2 mg coque por gramo de catalizador).

6.- Con respecto a la variación del índice de oxidación.

Todos los catalizadores, a excepción del V-TiO₂, tienen un comportamiento redox muy similar, debido sobre todo a su baja reducibilidad.

Como **conclusión final** se podría decir que es el $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$ el catalizador que mejor comportamiento presenta en la deshidrogenación oxidativa de EB debido a las siguientes características:

- 1) Tiene una suficiente capacidad de reducción con H_2 y una buena re-oxidación con CO_2 , lo que implica un adecuado comportamiento red-ox.
- 2) Aunque los valores de conversión iniciales no son excesivamente altos, no sufre una rápida desactivación.
- 3) Apenas se forma coque, causante principal de la desactivación.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 1998, Electronic release. Wiley-VCH. Germany.
- [2] Rivero M. J. "Diseño del proceso de purificación de estireno mediante adsorción en alúmina". Julio 2002. www.tesisenred.net/TDR-1215105-172016. Universidad de Cantabria.
- [3] <http://www.plastemart.com/upload/literature/growth-in-styrene-slowed-2008-until-2013.asp>. Portal para la compra/venta de productos plásticos (consultado enero 2011).
- [4] Cavani F. ; Trifiro F., "Alternative processes for production of styrene". Appl. Catal. A: Gen.133 (1995) 219-239.
- [5] <http://www.textoscientificos.com/polimeros/abs/estireno> Apuntes relativos a química, física, ecología,...(consultada octubre 2010).
- [6] Lee E.H,"Iron oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of steam".Catal. Rev. Sci. Eng. 8 (1974) 285-305.
- [7] Reddy B. M.; Han D. -S.; Jiang N.; Park S. -E., "Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene with carbon dioxide over ZrO₂-based composite oxide catalyst". Catal. Surv. Asia 12 (2008) 56-69.
- [8] Mimura N.; Takahara I.; Saito M.; Hattori T.; Ohkuma K.; Ando M., "Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide". Catal. Today 45 (1998) 61-64.
- [9] Chang J. -S.; Hong D. -Y.; Vislovskiy V. P.; Park S. -E., "An overview of the dehydrogenation of alkylbenzenes with carbon dioxide over supported vanadium-antimony oxide catalysts". Catal. Surv. Asia 11 (2007) 59-69.

- [10] Tagiyev D. B.; Gasimov G. O.; Rustamov M. I. "Carbon deposits on the surface of CaO/SiO_2 as active catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene". *Catal. Today* 102-103 (2005) 197-202.
- [11] Oganowski W.; Hanuza J.; Kepiski L. "Catalytic properties of $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2\text{-MgO}$ system in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene". *Appl. Catal. A-Gen.* 171 (1998) 145-154.
- [12] Xu J.; Wang L. C.; Liu Y. M.; Cao Y.; He H. Y.; Fan K. N. "Mesostructured CeO_2 as an effective catalyst for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene". *Catal. Lett.* 133 (2009) 307-313.
- [13] Delgado. J. J.; Su D. S.; Rebmann G.; Keller N.; Gajovic A.; Schlögl R. J. "Immobilized carbon nanofibers as industrial catalyst for ODH reactions". *Catal.* 244 (2006) 126-129.
- [14] Cadus L. E.; Gorriz. O. F.; Rivarola J. B. "Nature of active coke in the oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene". *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1143-1146.
- [15] Shiju N. R.; Anilkumar M.; Mirajkar S. P.; Gopinath C. S.; Rao B. S; Satyanarayana C. V .V. "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: structure-activity relationship". *Catal.* 230 (2005) 484-492.
- [16] Adams C.R.; Jennings T.J."Catalytic oxidations with sulfur dioxide: 2. Alkylaromatics". *Journal of Catalysis*, vol 17, Issue 2 (1970) 157-177.
- [17] Badstube T; Papp H; Kustrowski P; Dziembaj R."Oxydative dehydrogenation of ethylbencene with carbon dioxide on alkali-promoted Fe/active carbon catalysts". (1998) *Catal Lett* 55:169-172.

- [18] Sun AL; Qin ZF; Chen SW; Wang JG.” Role of carbon dioxide in the ethylbenzene dehydrogenation coupled with reverse water–gas shift”. (2004) *J Mol Catal A: Chem* 210, pages 189-195.
- [19] Vislovskiy V. P; Chang JS; Park MS; Park SE. ”Ethylbenzene into Styrene with Carbon Dioxide over modified vanadia- alumina catalysts”. (2002) *Catal Commun* 3:227-231.
- [20] Sakurai Y.; Suzaki T.; Nakagawa K.; Ikenaga N.; Aota H.; Suzuki T.”Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadium Oxide-loaded MgO catalyst: promoting effect of carbon dioxide”. (2002) *J Catal* 209:16.
- [21] Park MS.; Vislovskiy VP.; Chang JS.; Shul YG.; Yoo JS.; Park SE. ”Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide: promotional effect of antimony in supported vanadium-antimony oxide catalyst”. (2003) *Catal Today* 87:205-212.
- [22] Park S. –E.; Han S. –C.”Catalytic dehydrogenation of alkylaromatics with carbon dioxide a soft oxidant”. *J. Ind. Eng. Chem. Vol 10, issue 7* (2004) 1257-1269.
- [23] Batista A. H. M.; de Sousa F. F.; Honorato S. B.; Ayala A. P.; Filho J. M.; de Sousa F. W.; Pinheiro A. N.; de Araujo J.C.S.; Nacimiento R. F.; Valentini A.; Oliveira A. C.”Ethylbenzene to chemicals : catalytic conversion of ethlbenzene into styrene over metal-containing MCM-41”. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 315 (2010) 86-98.
- [24] Braga P. T.; Pinheiro A. N.; Teixeira. C. V.; Valentini A. “Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂ using a catalyst syntherized by polymeric precursor method”. *Appl. Catal. A-Gen.* 366 (2009) 193-200.
- [25] Burri D. R.; Choi K. M.; Han D. S.; Koo J. B.; Park S. E. “CO₂ utilization as an oxidant in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over MnO₂-ZrO₂ catalysts”. *Catal. Today* 115 (2006) 242-247.

- [26] Li W.; Li X.; Feng J. "Behaviors of V-doped titanium mixed oxides in the catalytic dehydrogenation of Ethylbenzene". *Catal. Lett.* 130 (2009) 575-582.
- [27] Jiang N.; Han D. S.; Park S. E. "Direct synthesis of mesoporous silicalite-1 supported $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ for the dehydrogenation of EB to ST with CO_2 ". *Catal. Today* 141 (2009) 344-348.
- [28] Chen S.; Quin Z.; Xu X.; Wang J. "Structure and properties of the alumina-supported vanadia catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide". *Applied Catalysis A: General*, Volume 302, Issue 2, 11 April 2006, Pages 185-192.
- [29] Reddy B.M; Lee S.C; Han D.S; Park. S.E. "Utilization of carbon dioxide as soft oxidant for oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene over $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 87, Issues 3-4, (2009), 230-238.
- [30] Qiao Y.; Miao Ch.; Yue Y.; Xie Z.; Yang W.; Hua W.; Gao Z. "Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as new catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene with CO_2 ". *Microporous and mesoporous materials*, vol. 119, (2009) pag 150-157.
- [31] Mamedov E. A; Cortes Corberan V. "Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks". *Applied Catalysis A: General*, 127 (1995) 1-40.
- [32] Araujo J. C. S; Sousa C. B. A; Oliveira A. C; Freire F. N. A; Ayala A. P; Oliveira A. C, "Dehydrogenation of ethylbenzene with CO_2 to produce styrene over Fe-containing ceramic composites". *Applied. Catalysis A: General* 377 (2010) 55-63.
- [33] Burri D. R; Choi K. M; Han D. S; Sujandi; Jang N.; Burri A.; Park S. E. "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO_2 over $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide nanocomposite catalysts". *Catalysis today* 131 (2008) 173-178.

- [34] Sakurai Y.; Suzaki T.; Ikenaga N. O.; Suzuki T. "Dehydrogenation of ethylbenzene with and activated carbon-supported vanadium catalyst". *Applied catalysis A: General* 192 (2000) 281-288.
- [35] Mimura N.; Saito M. "Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over $\text{F}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the presence of carbon dioxide". *Catalysis today*, 55, (2000), 173-178.
- [36] Xiang B.; Yu Ch.; Xu H.; Li W. "Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 over V catalysts supported on nano-sized alumina". *Catal. Lett.* (2008) 125: 90-96.
- [37] Rao K. N.; Reddy B. M.; Abhishek B.; Seo Y. H.; Jiang N.; Park S. E. "Effect of ceria on the structure and catalytic activity of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ for oxidehydrogenation of ethylbenzene to styrene utilizing CO_2 as soft oxidant". *Applied catalysis B: Environmental* 91 (2009) 649-656.
- [38] Ji M.; Chen G.; Wang J.; Wang X.; Zhang T. "Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO_2 over iron oxide-based catalysts". *Catalysis today* 158 (2010) 464-469.
- [39] Wang Ch.; Fan W. B.; Liu Z. T.; Lu J.; Liu Z. W.; Qin Z. F.; Wang J. G. "The dehydrogenation of ethylbenzene with CO_2 over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ prepared with different methods". *Journal of molecular catalysis A: Chemical*, 329 (2010) 64-70.
- [40] Saito K.; Kazumi O.; Ikenaga N-O; Miyake T.; Suzuki T. "Role of lattice oxygen of metal oxides in the dehydrogenation of ethylbenzene under a carbon dioxide atmosphere". *J. Phys. Chem. A* 114; (2010) 3845-3854.
- [41] Reddy B.M.; Rao K.N.; Reddy G.K.; Khan A.; Park S.-E., "Structural characterization and oxidehydrogenation activity of $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts". *Chem. C* 111 (2007) 18751-18758."

- [42] Sato S, Ohhara M, Sodesawa T, Nozaki F. "Combination of Ethylbenzene dehydrogenation and carbon dioxide shift-reaction over a sodium oxide/alumina catalyst". (1988) *Appl Catal* 37:207-215.
- [43] Wang S.; Zhu Z. H. "Catalytic conversion of alkanes to olefins by carbon dioxide dehydrogenation-A Reviews" *Energy & Fuels*, vol 18. (2004), 1126-1139
- [44] Chang J. S.; Park S. E.; Park M. S. "Beneficial effect of carbon dioxide in dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over zeolite-supported iron oxide catalyst". *Chemistry letters*, 11, (1997) 1123-1124.
- [45] Saito, M.; Kimura, H.; Mimura, N.; Wu, J.; Murata, K. "Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂ over on alumina-supported iron oxide catalyst". *Applied catalysis A-General*, 239, Iss. 1-2, (2003) 71-77
- [46] Sugino, M. O.; Shhimada, H.; Turuda, T.; Miura, H.; Ikenaga, N.; Suzuki, T. "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon-dioxide". *Appl. Catal. A*.121, (1995) 125-137.
- [47] Gu X.; Ge J.; Zhang H.; Auroax A.; Shen J. "Structural, redox and acid–base properties of V₂O₅/CeO₂ catalysts". *Thermochimica Acta* 45, Issues 1-2 (2006) 84–93.
- [48] Abi-aad E.; Matta J.; Courcot D.; Aboukais A. "EPR and TPR investigation of the redox properties of vanadia based ceria catalysts" *J. Mater Sci* 41 (2006) 1827-1833.
- [49] Puthiru SSR; Riisager A.; Fehrmann R. "The Effect of Acidic and Redox Properties of V₂O₅/CeO₂–ZrO₂ Catalysts in Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃" *Catal Lett* 133 (2009) 370-375.