



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

ESTUDIO DE CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE PROPANO

Autor: Marta Godia Ramiz.

Directores: Eva Francés/ Jaime Soler.

Especialidad: Química Industrial.

Convocatoria: Febrero 2013.

INDICE

1. INTRODUCCION.....	7
1.1. OXIDACION SELECTIVA DE HIDROCARBUROS LIGEROS.....	7
1.2. EL ACIDO ACRILICO.....	8
1.2.1. Reacciones	9
1.2.2. Aplicaciones.....	11
1.2.3. Proceso de producción	14
1.2.3.1. Procesos en desuso:.....	14
1.2.3.2. Proceso actual: Oxidación de propileno.....	15
1.2.3.3. Procesos emergentes.	16
1.3.1. Propano frente a propileno.	18
1.3.2. Cinética y esquema reaccionante.....	20
1.3.3. Catalizadores.....	23
1.4. CATALIZADORES BASADOS EN OXIDOS METALICOS MIXTOS (OMM)....	27
1.4.1. Preparación de catalizadores OMM	28
1.4.2. Esquemas reaccionantes para oxidación de propano con catalizadores OMM.....	29
1.5. CATALIZADORES BASADOS EN FOSFATO DE VANADIO (VPO).....	32
1.5.1. Esquema reaccionante para la oxidación de propano con catalizadores VPO.....	32
1.5.2. Preparación de catalizadores VPO.....	33
2. DESARROLLO DE LA EXPERIMENTACION.....	34
2.1. INTRODUCCION Y CONDICIONES DE PROCESO.....	34
2.2. DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.....	35
2.2.1. Reactor (R).	35
2.2.2. Controladores de flujo másico (M1 a M4).	37
2.2.3. Placas calefactoras (P) y controladores de temperatura.....	37
2.2.4. Ordenador.	38
2.2.5. Espectrómetro de masas (MS).....	38
2.3. PREPARACION DE CATALIZADORES.....	41
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	42
2.4.1. SEM.	42
2.4.1.1. Análisis morfológico de las muestras.....	44
2.4.1.2. Análisis cuantitativo.....	49
2.4.2. Técnica XRD.....	58
2.4.3. Técnica BET.	60
2.5. DESCRIPCION DEL MÉTODO EXPERIMENTAL.....	62
2.6. CALCULOS REALIZADOS.....	64
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	66
3.1. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR MoVSBnBO.....	67
3.1.1. Ensayos tipo A	68
3.1.2. Ensayos tipo B.	71
3.1.3. Ensayos tipo C.....	75
3.2. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR VPO.....	79
3.2.1. Ensayos tipo A.	80
3.2.2. Ensayos tipo B.	83
3.2.3. Ensayo tipo C.....	87
3.2.4. Ensayos tipo D.....	90

4. COMPARATIVA DE CATALIZADORES.....	94
4.1. CON RESPECTO AL C₃H₈ CONSUMIDO.....	94
4.2. CON RESPECTO AL C₃H₆ PRODUCIDO.....	96
5. CONCLUSIONES.....	98
6. BIBLIOGRAFÍA	100

RESUMEN

La oxidación selectiva de propano es el proceso más representativo para la obtención de ácido acrílico, ya que es un alcano ligero que puede servir como materia prima en sustitución de las olefinas (propileno en este caso), cuya demanda actual las hace costosas y los procesos de producción contaminantes.

El presente proyecto fin de carrera muestra un estudio sobre la oxidación selectiva de propano usando catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de vanadio y molibdeno, cuya síntesis se ha realizado en esta investigación, comparándose los resultados con los obtenidos mediante el uso de catalizadores comerciales VPO. Dichos ensayos se han realizado en un reactor de pulsos.

Por otro lado se ha estudiado el efecto de distintas variables en la conversión y la selectividad a los productos obtenidos, como son el porcentaje de vapor de agua, la temperatura de reacción, el tipo de catalizador y la presencia o no de oxígeno en la reacción.

Las propiedades químico-físicas de los materiales obtenidos se han determinado mediante el empleo combinado de diversas técnicas de microscopía electrónica (SEM), XRD y BET.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este proyecto consiste en el estudio de distintos catalizadores para la oxidación selectiva de propano. Este estudio se ha llevado a cabo en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías de Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, dentro del grupo de investigación CREG (*‘Catalysis, Molecular Separation and Reactor Engineering Group’*).

Los objetivos concretos son:

1. Preparación de catalizadores para la oxidación selectiva de propano.
2. Caracterización de los catalizadores sintetizados y comerciales mediante: técnicas SEM, XRD y BET.
3. Uso de un reactor de pulsos en el que se van a probar ambos catalizadores, evaluándose los rendimientos de las distintas reacciones.
4. Estudio de distintas variables en la distribución de productos, como el porcentaje de vapor de agua, temperatura de reacción y la presencia de oxígeno molecular.
5. Estudio de la desactivación de uno de los catalizadores por el efecto de la deposición de coque.
6. Selección del catalizador óptimo para la oxidación selectiva de propano.

1. INTRODUCCION.

1.1. OXIDACION SELECTIVA DE HIDROCARBUROS LIGEROS.

Una de las tecnologías más destacada en la Industria Química actual son los procesos de oxidación selectiva. Durante las últimas décadas, una de las aplicaciones más importantes de estas reacciones ha sido la funcionalización de olefinas e hidrocarburos aromáticos para transformarlos en monómeros de gran interés en la industria de polímeros. Estos procesos resultan imprescindibles en la actualidad, ya que a partir de ellos se produce alrededor del 25% de los compuestos orgánicos más usados en la producción industrial de bienes de consumo[1]. Entre estos compuestos se incluyen: óxido de etileno, óxido de propileno, acrilonitrilo, ácido acrílico, acroleína, ácido metacrílico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, 1,2.dicloroetano, ciclohexanol, ciclohexanona, fenol y MTBE (metilterti-butil éter). La mayoría de estos procesos se llevan a cabo en fase heterogénea, aunque todavía existe un número considerable de procesos de catálisis homogénea.

En los procesos de oxidación catalítica heterogénea, las olefinas han sido, hasta el momento, la materia prima más empleada. La obtención relativamente fácil a partir de petróleo, junto a su alta reactividad, han hecho de las olefinas una de las materias primas básicas en la industria petroquímica. Así en 2009 se produjeron 126,7 millones de toneladas/año de etileno y 65 millones de toneladas/año de propileno[1].

Sin embargo, la gran demanda actual y la dificultad de aumentar la producción mundial con los medios existentes, junto a motivos medioambientales (alto consumo de energía y tasas de CO₂ relativamente altas), justifican el desarrollo de nuevos métodos de producción de olefinas y/o la sustitución de olefinas por otras materias primas más accesibles, baratas y menos contaminantes. En este sentido, los alcanos ligeros (etano, propano o n-butano, además de metano) parecen materias primas adecuadas.

Es por estos motivos que, en los últimos veinte años, se ha estudiado intensamente tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado, la síntesis de nuevos materiales para ser empleados como catalizadores en procesos de oxidación parcial de alcanos.

1.2. EL ACIDO ACRILICO.

En el presente trabajo se desea obtener ácido acrílico, utilizando como materia prima propano. Es por ello que se va a realizar una breve presentación del mismo.

El ácido acrílico es un ácido carboxílico con formula $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ [2] cuya estructura se muestra en la figura 1.1. Es incoloro, inflamable, volátil y medianamente tóxico. Es miscible con agua, alcoholes, éteres y cloroformo. Otras propiedades se muestran en la tabla 1.1.

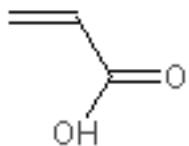


Figura 1.1: Esquema de la estructura del ácido acrílico.

El ácido acrílico está disponible comercialmente en dos calidades: calidad técnica (94% en peso) que se usa para esterificación, y calidad glacial (98-99.5% en peso y un máximo de 0.3% de peso en agua) cuyo uso principal es para polimerización.

Actualmente, la producción mundial es de 2.400.000 toneladas anuales [3] y se prevé que crezca en un 4,8% anual durante 2010-2015, impulsado por el crecimiento en los polímeros superabsorbentes en el 5,6% del ácido de calidad glacial y esteres de acrilato en el 4,3% del ácido de calidad técnica.

El mayor productor de acido acrílico es BASF, cuya producción se extiende a múltiples localizaciones con una capacidad total de producción de 730.000 toneladas anuales.

Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas del ácido acrílico [4].

Formula molecular	C ₃ H ₄ O ₂
Masa molar	72,06 g mol ⁻¹
Aspecto	Limpio, líquido incoloro
Densidad	1,051 g/mL
Punto de fusión	14°C, 287K, 57°F
Punto de ebullición	141°C, 414K, 286°F
Solubilidad en agua	Miscible
Acidez (pK _a)	4.35
Viscosidad	1.3 cP a 20°C (68°F)
Temperatura autoignición	412°C
Presión de vapor (20°C)	3 mm Hg
Punto de congelación	13°C
Presión crítica	56 atm
Temperatura crítica	342 °C
Calor de combustión a 25°C	1376 kJ/ g mol
Calor de fusión	11,1 kJ/ g mol
Calor de polimerización	77,5 kJ/ g mol
Calor de neutralización	58,2 kJ/ g mol
Calor de vaporización a 27°C	27,8 kJ/ g mol
Calor específico a 25 °C	2,09 kJ/ kg.mol
Conductividad térmica a 20°C	0,159 W/ m /K
Índice de refracción a 25 °C	1,4185

1.2.1.Reacciones.

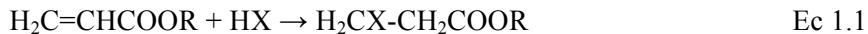
-Reacciones de polimerización

El ácido acrílico polimeriza muy fácil. La polimerización es catalizada con calor, luz y peróxidos e inhibida por estabilizadores, como el éter monometilo de hidroquinona o la hidroquinona. Estos inhibidores fenólicos solo son efectivos en presencia de oxígeno. La alta exotermicidad y la espontánea polimerización de ácido acrílico hacen que la reacción sea extremadamente violenta.

A parte de la polimerización, el ácido acrílico puede sufrir otras reacciones:

-Reacciones de adición

El ácido acrílico combina rápidamente con sustancias como el hidrógeno o el cianuro de hidrógeno, que habitualmente se añade a las olefinas, como se indica en la ecuación 1.1:



Donde R=H, alquilo o arilo, y X=H, halogenuro o CN.

La adición de sustancias orgánicas ocurre con la presencia de catalizadores básicos, como aminas terciarias, sales cuaternarias de amonio y óxidos alcalinos, como se puede observar en la ecuación 1.2.

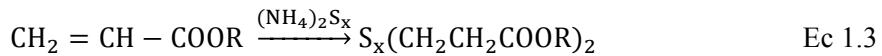


Donde R', R'' = alquilo o arilo

El amoniaco y las aminas son suficientemente básicos para reaccionar sin catalizador: donde X=NH₂, -NHR', -NR'R'', heterociclos -NR'COR'', ó -NHNR₂. La adición de una sola molécula de NH₃ puede obtenerse con una solución acuosa de amoniaco y carbonato de amonio[4].

La adición de aminas aromáticas ó amidas es más efectiva si se realiza con ácidos. Las aminas pueden atacar el vinilo y las funciones del carboxilo, pero los productos de ambas reacciones se descomponen para dar amidas N-sustituidas.

Los alcoholes, los fenoles, el sulfuro de hidrogeno y los tioles, también se añaden en condiciones básicas. El sulfuro de hidrogeno en presencia de sulfuro y polisulfuro de amonio ó catalizadores de amina da ácido politiodipropionico y esteres, como se observa en la ecuación 1.3:



Donde R=H, alquilo ó arilo.

Otros ejemplos de adición de HX al ácido acrílico o acrilatos se muestran en la ecuación 1.4:



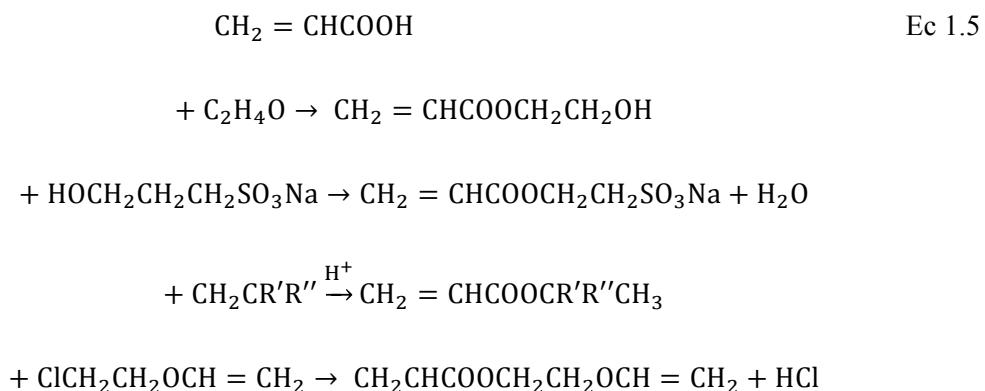
Donde X = -O₂SR', -SO₃Na, -OP(OR')₂ y R' = alquilo o arilo

La adición de hidrocarburos aromáticos se lleva a cabo más eficientemente por los ácidos de Lewis.

-Reacciones del grupo carboxilo

El ácido acrílico se transforma rápidamente en sus correspondientes sales, en anhídrido acrílico mediante la reacción con anhidro acético, o en cloruro ácido de acrílico por reacción con cloruro de benzoilo. La esterificación de ácido acrílico y la transesterificación de los esteres de acrilo son las reacciones más importantes económicamente.

Otros ejemplos se ven en la ecuación 1.5.



Donde R', R''= alquilo o arilo.

1.2.2.Aplicaciones.

El principal uso del ácido acrílico es como intermedio en la producción de acrilatos. Los polímeros del ácido y sus sales de sodio están aumentando su consumo en floculantes y dispersantes con las sales de sodio poliméricas, teniendo mayor importancia industrial.

En la tabla 1.2 se muestran los usos del ácido acrílico en EE.UU., Japón y el Oeste de Europa.

El ácido acrílico glacial se utiliza para producir polímeros súperabsorbentes, terpolímeros (polímero que consta de tres monómeros diferentes) utilizados como dispersantes y antiincrustantes para el tratamiento del agua.

Tabla 1.2: Porcentajes de los usos del ácido acrílico en 2009 [4].

	EE.UU.	Japón	Oeste de Europa
Revestimiento de superficies	42	34	35
Textiles	23	16	18
Fibras acrílicas	6	14	7
Adhesivos	5	20	15
Otros	24	16	25

En 2010, el consumo global de ácido acrílico glacial fue aproximadamente el 43% del consumo total de ácido acrílico [3], como se puede observar en la figura 1.2. Y de este 43% la mayoría se usó para la producción de polímeros súperabsorbentes seguida del uso para tratamiento de aguas y para detergente, como se aprecia en la figura 1.3.

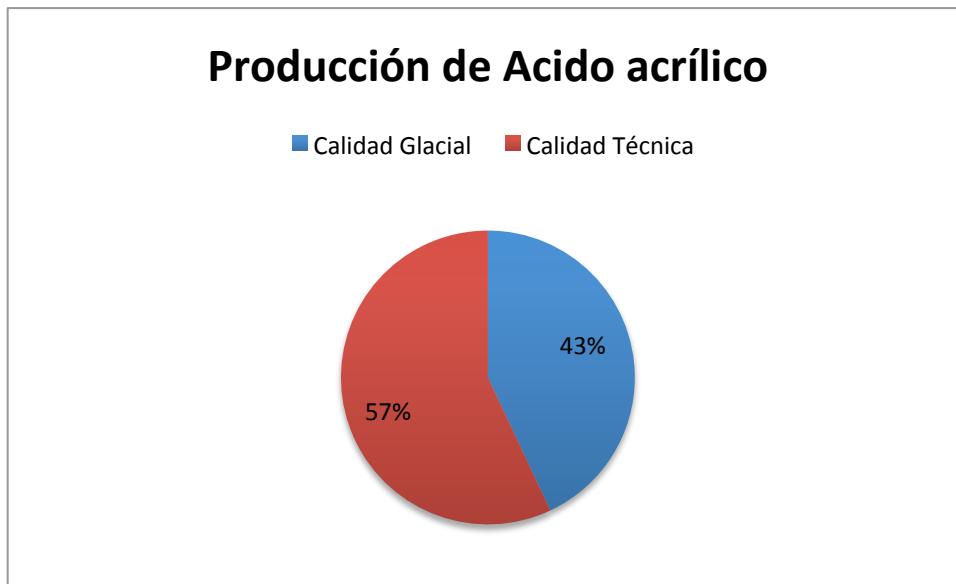


Figura 1.2: Producción de ácido acrílico [3].

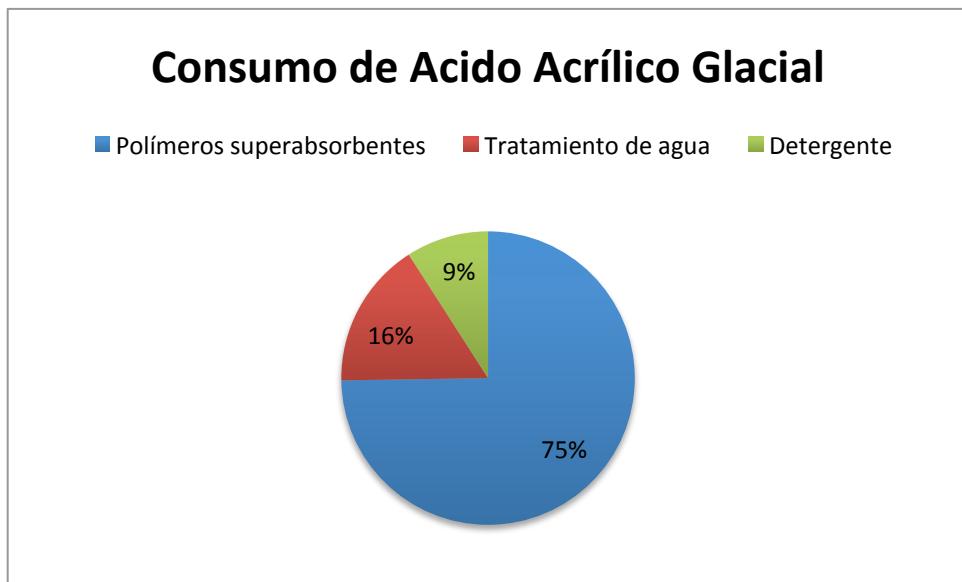


Figura 1.3: Consumo de ácido acrílico glacial [3].

Las principales aplicaciones de los polímeros súperabsorbentes incluyen el uso en desechables de higiene de corta vida, tales como pañales y productos de higiene femenina. Otras aplicaciones no desechables con más larga vida, suelen ser revestimientos protectores de cables eléctricos, envases de alimentos, adsorbentes de residuos médicos, adsorbentes del suelo, lubricantes, productos cosméticos y espesantes de pinturas.

Como se indica en la figura 1.4, el país que más ácido acrílico consumió en 2010 fue E.E.U.U. seguido de China, el Oeste de Europa y Japón.

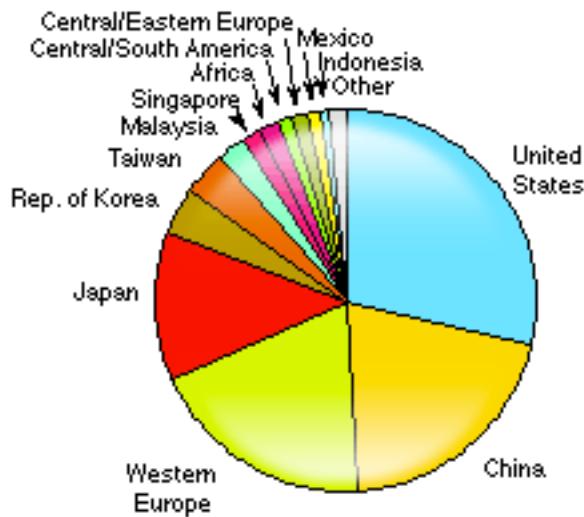


Figura 1.4 Consumo de ácido acrílico por países [3].

1.2.3. Proceso de producción.

1.2.3.1. Procesos en desuso:

Históricamente, se han desarrollado distintos métodos para la producción de ácido acrílico, pero se han ido abandonando por razones económicas o medioambientales como por ejemplo:

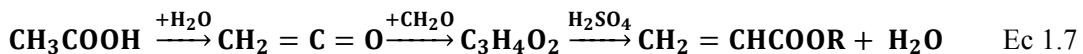
-Hidrólisis de acrilonitrilo:



La selectividad del éster de ácido acrílico es del 90%. Este método es económicamente poco atractivo y se generan grandes cantidades de residuos como $\text{NH}_4 \text{HSO}_4$.

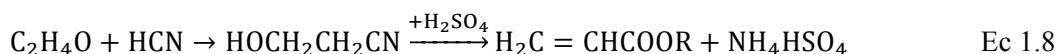
-Proceso de cetanos:

El ácido acético o la acetona son pirolizados a ceteno como se muestra en la ecuación 1.7. Los muchos pasos y la toxicidad de β -propiolactona son desventajas importantes.



-Proceso de etilencianhidrina:

En este proceso se hacía reaccionar óxido de etileno y cianhídrico catalizado alcalinamente a hidroxipropionitrilo como se observa en la ecuación 1.8, que se transformaba por alcohol o H_2O a cantidades estequiométricas de H_2SO_4 en el éster o el ácido libre.



-Proceso Reppe:

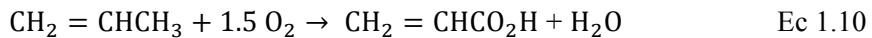
La reacción está basada en la carboxilación del acetileno en presencia de agua o alcoholes y proporcionando el ácido libre o el éster como se observa en la ecuación 1.9. Dicha reacción se realiza a 160-200°C y 40-55 bar.



Este proceso es el que fue comercializado por la mayor productora de ácido acrílico (BASF) desde 1950 hasta 1990.

1.2.3.2. Proceso actual: Oxidación de propileno.

Actualmente, el ácido acrílico se produce a partir de propileno que es un subproducto de la producción de gasolina y etileno. La reacción que tiene lugar se muestra en la ecuación 1.10.



La reacción consiste en la oxidación catalítica de propileno en fase vapor con aire para dar ácido acrílico y vapor de agua. Generalmente el producto que abandona el reactor es absorbido en agua y extraído con el solvente adecuado y finalmente es destilado para obtener la calidad del ácido acrílico glacial.

Las dos variantes para la producción de ácido acrílico a partir de propileno son:

-Proceso de un solo paso:

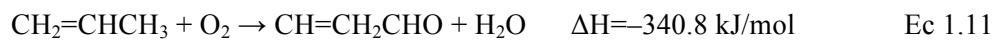
El propileno reacciona con aire o con oxígeno (a veces diluido con vapor de agua) entre 200-500°C y presión de 10 bares, dependiendo del catalizador, como se muestra en la ecuación 1.10. El catalizador multicomponente consiste principalmente en molibdatos de metal duro y generalmente contiene compuestos de teluro como promotores. La acroleína y el ácido acrílico se forman juntos.

El problema de este proceso es que su conversión es entre 50-60% y el limitado tiempo de vida del catalizador debido a la tendencia del óxido de teluro a sublimar.

-Proceso de dos pasos:

Requiere diferentes condiciones de reacción y catalizadores para mejorar la conversión y selectividad en cada paso. La oxidación de propileno a acroleína y la posterior oxidación de acroleína a ácido acrílico requiere catalizadores separados.

-Primer paso: consiste en la oxidación de propileno a acroleína como se puede ver en la ecuación 1.11, con catalizadores multicomponentes basados en óxidos metálicos mixtos como Mo-Bi-O, Fe-Sb-O ó Sn-Sb-O a una temperatura de 320-330°C. El rendimiento a acroleína es mayor del 85% [1].



-Segundo paso: La acroleína es oxidada a ácido acrílico (véase ecuación 1.12), a una temperatura entre 210-255°C. El catalizador tiene menos actividad incluso a altas temperaturas

y alcanzando rendimientos superiores al 97% de ácido acrílico [1]. Casi todos los catalizadores usados están compuestos principalmente por óxidos de molibdeno y vanadio y de varios óxidos como arsénico, cobre, aluminio, níquel.



Por lo tanto, el rendimiento global máximo a ácido acrílico mediante el proceso de dos etapas es alrededor del 80%, siendo ambas etapas fuertemente exotérmicas (ecuaciones 1.11 y 1.12)

En la figura 1.5 se puede observar el proceso de producción de ácido acrílico a partir de propileno hasta que es oxidado.

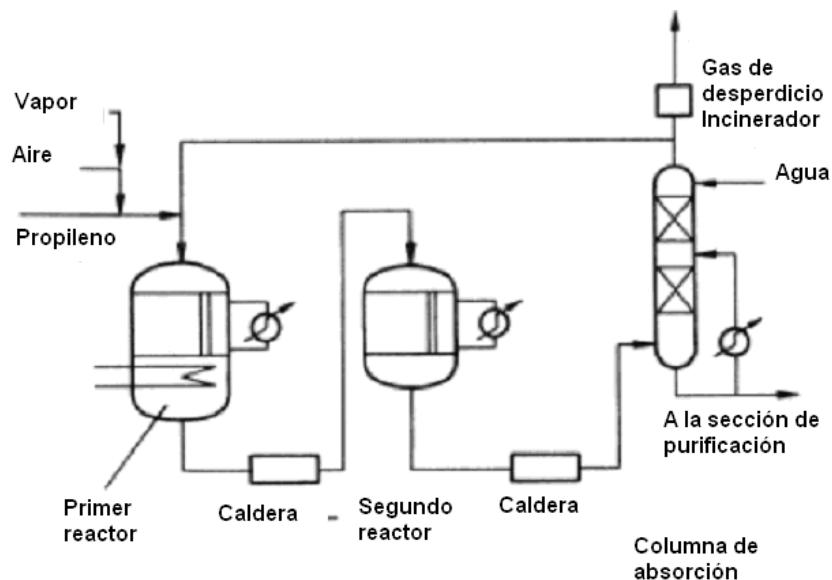


Figura 1.5. Proceso de producción de ácido acrílico (proceso de dos pasos).

1.2.3.3. Procesos emergentes.

-Oxidación de propano:

La oxidación directa de propano a ácido acrílico se produce de acuerdo a la reacción mostrada en la ecuación 1.13.



Que permite la formación del producto deseado en un solo paso [5]. El proceso se explica en mayor profundidad en el apartado 1.3.

-Método OPX:

Dow Chemical y su filial OPX Biotechnologies (OPXBIO) investigan la producción de ácido hidroxipropionico a partir de la fermentación de dextrosa o sacarosa y a partir de éste ácido acrílico. OPXBIO prevé la comercialización del ``*bioacrilico*'' en un plazo de 3 a 5 años [6].

1.3. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DE PROPANO.

1.3.1. Propano frente a propileno.

La sustitución de materias primas “tradicionales” en la Industria Química, representa un importante reto sobre la capacidad de flexibilidad de los procesos instalados o, en algunos casos, significa un cambio profundo en algunos de los conceptos básicos de los procesos de transformación industriales.

Los hidrocarburos saturados (alcanos) de cadena corta, principalmente propano y n-butano, son un excedente en las fracciones ligeras del petróleo (fracción LPG: *liquefied petroleum gas*). La gran abundancia y disponibilidad de la fracción LPG, determina el bajo precio de cada uno de sus componentes, y ha despertado el interés por el aprovechamiento de éstos como materias primas en la industria petroquímica [17].

A esto hay que sumarle el menor impacto ambiental derivado tanto de los procesos de obtención (a partir del gas natural, hace que la tasa de CO₂ asociada a este proceso sea despreciable) como de los calores de reacción, que son mayores en el caso de los alcanos (generando más energía que se puede aprovechar).

Por otro lado, los mayores calores de reacción de los alcanos, a priori, podrían considerarse una desventaja, ya que suponen una mayor inversión a nivel industrial en intercambiadores de calor, reactores, etc. Sin embargo, una vez hecha la inversión inicial en la infraestructura, supondrían un mayor ahorro energético de la planta industrial, convirtiéndose en una ventaja adicional [1].

Aunque, el uso de alcanos también presenta algún inconveniente, entre los que se incluyen su menor reactividad y la necesidad de un mayor número de etapas de reacción respecto a las necesarias a partir de las olefinas correspondientes. En los últimos años se han intentado solventar algunos de estos problemas mediante el desarrollo de catalizadores más activos, que puedan ser viables a nivel industrial.

En la Tabla 1.3 se recopilan algunos de los procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos ligeros saturados que están recibiendo una mayor atención, indicando tanto el producto derivado de su transformación como el nivel de desarrollo alcanzado en tales procesos.

Tabla 1.3: Estado de desarrollo de algunos procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos ligeros saturados [7].

	Materia Prima	Producto	Estado de desarrollo
C ₁	Metano	Metanol	Planta piloto
	Metano	CO/H ₂	Planta piloto
	Metano	Etileno	Planta piloto
C ₂	Etano	1,2-Dicloroetano	Planta piloto
	Etano	Acetaldehido	Investigación
	Etano	Ácido acético	Investigación
	Etano	Etileno	Investigación
C ₃	Propano	Acroleína	Investigación
	Propano	Ácido acrílico	Investigación
	Propano	Alcohol propílico	Investigación
	Propano	Acrilonitrilo	Planta demostrativa
	Propano	Propileno	Investigación
C ₄	n-Butano	Anhídrido maléico	Industrial
	n-Butano	Butadieno	Industrial, abandonado
	Isobutano	Ácido metacrílico	Investigación
	Isobutano	Isobuteno	Planta piloto
C ₅	n-Pentano	Anhídrido ftálico	Investigación

La molécula de propano es en la que más se ha focalizado la investigación de procesos catalizados mediante oxidación parcial y es, únicamente, la amoxidación para la obtención de acrilonitrilo, el proceso que se encuentra en una fase de desarrollo que permite entrever una implantación industrial a muy corto plazo.

El propano, que es fácilmente licuable a baja presión, es un hidrocarburo saturado de tres átomos de carbono; se extrae principalmente del Gas Natural, encontrándose en proporciones variables que oscilan entre el 0,2 y el 3,0% en volumen, dependiendo de su origen y procedencia; también se recupera propano de los gases “de cabeza” procedentes de la torre de destilación atmosférica en refinerías y de las unidades de proceso posteriores a ésta, aunque en estos casos no sólo se obtiene propano, sino que propileno y otros hidrocarburos insaturados lo acompañan.

Básicamente, la principal vía de consumo de propano, es como combustible doméstico e industrial; aunque también se usa como disolvente y agente propelente. Sin embargo, el propileno se encuentra entre los diez primeros compuestos químicos de mayor producción y a partir de esta molécula se sintetizan un importante número de compuestos químicos, entre los cuales el polipropileno es el más sintetizado, representando un 40% del total, y se emplea para la obtención de distintos materiales plásticos. Otros procesos de transformación del propano son la oxidación y amoxidación para la obtención de acrilonitrilo (14%), acroleína (1%) y ácido acrílico (5%).

La oxidación directa de propano en el caso concreto de la obtención de ácido acrílico con oxígeno es muy atractiva debido a distintas razones [8], [9]:

- Razones económicas, debido a la abundancia del propano en el gas natural y de menor precio que el propileno.
- El proceso se desarrolla en una sola etapa (en lugar de dos si se usa propileno).
- Impacto ambiental reducido.

Desgraciadamente hasta ahora, no se ha desarrollado un catalizador suficientemente activo y selectivo para sustituir al actual proceso industrial. Esto es debido a las altas temperaturas de reacción que se requieren para activar la parafina que se produce en las reacciones de oxidación.

1.3.2.Cinética y esquema reaccionante.

En todos los casos la reacción de oxidación de un hidrocarburo saturado, se inicia con la abstracción de un hidrógeno de la molécula de alcano. Esta etapa puede dar lugar a la formación de diferentes intermedios de reacción, dependiendo del tipo de alcano y de la naturaleza de los centros activos y/o entorno de los mismos. La abstracción de un segundo hidrógeno puede dar lugar a la formación de una olefina, la cual, dependiendo del medio de reacción y del catalizador empleado, puede dar lugar a la formación de compuestos oxigenados parcialmente oxidados y/o óxidos de carbono.

Así en el caso de que el hidrocarburo sea propano, se formaría en primer lugar propileno y, éste evoluciona hacia el producto de oxidación al que se orienta la síntesis: acroleína (CH_2CHCHO), acrilonitrilo (CH_2CHCN) o ácido acrílico (CH_2CHCOOH) (ver Figura 1.6). Como producto de la oxidación total se obtendrá CO_x . A modo de resumen explicativo en la Figura 1.7 se presenta un esquema general de los productos que pueden obtenerse por oxidación parcial de propano y de propileno.

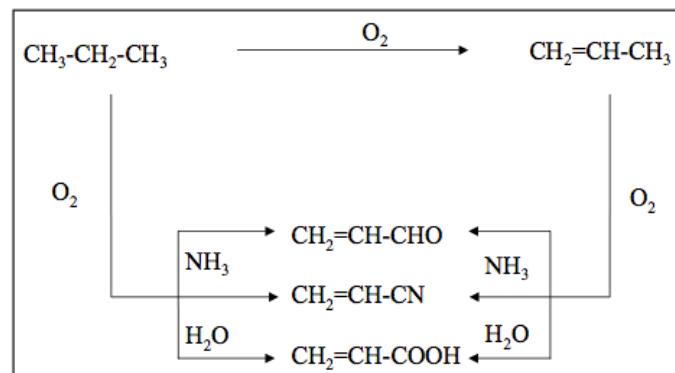


Figura 1.6: Rutas de revalorización de propano y propileno [7].

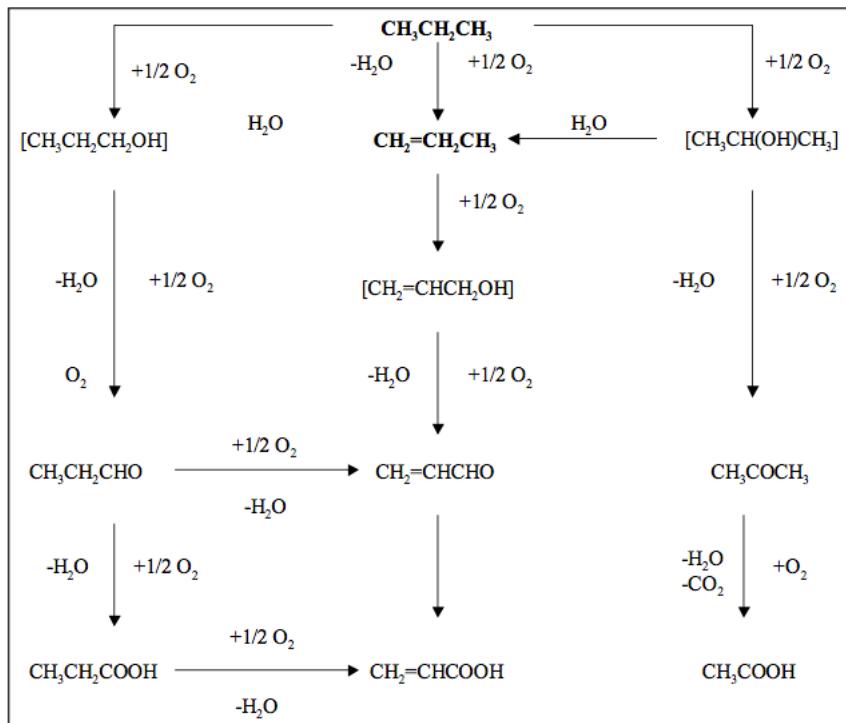


Figura 1.7: Principales productos oxigenados de la oxidación parcial de propano y propileno en fase gas [7].

El caso de la oxidación de propano a ácido acrílico, en un solo paso, se presenta la ecuación 1.13. (Capítulo 1.2.3.3.). Esta reacción es muy exotérmica, y presenta una entalpía

mayor que la suma de las entalpías de las dos etapas del proceso con propileno, dado que hay que incluir la deshidrogenación del alcano.

El propano es poco reactivo debido a que es un hidrocarburo saturado de cadena corta y es necesaria una alta temperatura para su activación. Esta baja reactividad está relacionada con su estructura molecular. Dada la naturaleza de los enlaces C-H, la cantidad de energía necesaria para activarlos de forma selectiva es mayor que la correspondiente a un carbono secundario y mayor que la necesaria para la rotura de un enlace entre dos carbonos, lo que facilita la transformación hacia productos de reacción con uno o dos átomos de carbono (C_1 ó C_2) frente a aquellos que mantienen los tres átomos de carbono (C_3).

La distribución de productos en la oxidación de propano depende de muchos factores, tales como, el catalizador (véase capítulo 3), la temperatura y la presencia o no de agua.

La selectividad en la oxidación de propano a ácido acrílico aumenta al disminuir la temperatura de la reacción [10], [17]. Por otro lado, la presencia de vapor de agua juega un papel importante [5,8,11] ya que incrementa la selectividad a ácido acrílico (despreciándose bajo condiciones de sequedad) y disminuye la conversión de propano.

Hay varias teorías de cómo el agua afecta al catalizador y a la distribución de productos. Una de ellas es que facilita la desorción de los compuestos oxigenados de la superficie del catalizador, que modifica la estructura del catalizador y que varía la velocidad de las reacciones [8]. Así en la tabla 1.3 se muestra como la presencia de agua en la alimentación afecta en la energía de activación de la reacción de desaparición de propano, pero no se ve afectada en la descomposición de oxígeno (utilizando catalizadores de óxidos mixtos Mo-V-Sn-Nb).

Tabla 1.3: Energía de activación aparente de la desaparición de propano u oxígeno según la concentración de agua [12].

Energía de activación (kJ/mol)		
Reactantes	[H ₂ O] = 0 % vol	[H ₂ O] = 25 % vol
Propano	68	50
Oxígeno	64	64

1.3.3. Catalizadores.

La reacción de oxidación de propano (Ec. 1.13) es difícil de llevar a cabo, ya que se necesita un catalizador efectivo que pueda realizar los siguientes pasos:

1. Activar el propano, rompiendo un enlace C-H, que es muy estable.
2. Insertar oxígenos de forma selectiva para que no se produzcan productos no deseados.
3. Bloquear la ruptura del enlace C-C para que no se formen CO_X.
4. Favorecer la desorción del ácido acrílico para que no siga oxidándose ya que es muy reactivo.

Como consecuencia de las dificultades hay que formar materiales sólidos con una estructura organizada y con una distribución de sitios activos tal que favorezca un control de las posibles múltiples reacciones que pueden tener lugar en la superficie catalítica durante el proceso de transformación de propano (figura 1.7). Básicamente, para este propósito se emplean materiales catalíticos basados en óxidos metálicos soportados, en los que hay una mejora en las propiedades debido a la incorporación de diferentes elementos.

Hasta el momento, los catalizadores que presentan los resultados más prometedores en las reacciones de oxidación parcial de alkanos ligeros, son aquellos basados en óxidos de metales de transición, con propiedades redox, que actúan de acuerdo con un mecanismo de oxidación reducción, propuesto inicialmente por Mars-Van Kreveelen[12], que se muestra simplificado en la figura 1.8, según la cual se producen dos pasos; en un primer paso se produce la reducción del catalizador que acepta el hidrógeno del alcano (propano) y se desorbe agua del catalizador, dejando huecos libres en el catalizador. El papel del oxígeno como acceptor de hidrógenos es la razón por la que la reacción es exotérmica [13] y energéticamente favorable en contraste con las reacciones de deshidrogenación. En un segundo paso se produce la reoxidación del catalizador, de forma que se llenan los huecos por oxígeno gaseoso a través de su difusión en la estructura del catalizador.

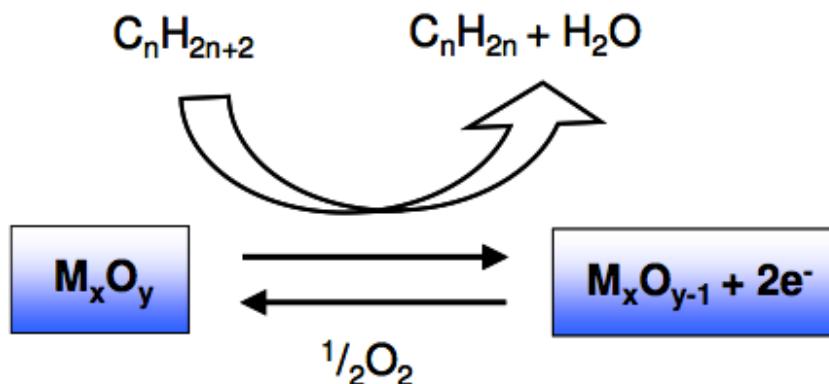


Figura 1.8. Mecanismo Mars-Van Krevelen simplificado, para una reacción de deshidrogenación oxidativa [1].

Por lo tanto, la capacidad de la superficie de los catalizadores para llevar a cabo este ciclo redox, dependerá de las propiedades redox de los átomos metálicos que formen el catalizador. En este sentido, los óxidos de metales de transición que resultan de interés como catalizadores de oxidación parcial, son aquellos que presentan esta condición como el vanadio, molibdeno, cromo, etc.

Los catalizadores basados en óxido de vanadio parecen presentar las propiedades más adecuadas para los procesos de oxidación parcial de alkanos ligeros. De hecho, el vanadio está presente en un buen número de catalizadores de oxidación parcial o deshidrogenación oxidativa de alkanos ligeros.

Los resultados obtenidos con los catalizadores en los que el vanadio aparece como elemento fundamental se han relacionado con la capacidad de los grupos V=O y/o V-O-V para activar enlaces C-H de los alkanos y, en algunos casos, a su capacidad de insertar átomos de oxígeno en moléculas activadas de hidrocarburo, transformando el intermedio de reacción en un compuesto parcialmente oxigenado.

Uno de los factores clave en la distribución de estos materiales, es el índice de coordinación de las especies de vanadio en el catalizador. En este sentido, se ha observado que cuanto mayor es el índice de coordinación, mayor es la capacidad del catalizador para insertar oxígenos en el intermedio de reacción del hidrocarburo; hecho que también está favorecido por la presencia de dobles enlaces V=O. Sin embargo, las especies de vanadio con bajo índice de coordinación favorecen las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alkanos para formar olefinas.

La fortaleza de los enlaces metal-oxígeno del catalizador es otro de los factores que se ha relacionado con la selectividad a compuestos oxigenados durante la oxidación de hidrocarburos. Así, en enlaces M-O débiles (M = metal de transición), el oxígeno puede ser fácilmente cedido al intermedio del hidrocarburo, favoreciendo la formación de productos oxigenados o productos de combustión, dependiendo del entorno del centro activo del catalizador.

También está relacionada con la reducibilidad del metal. Si un metal es fácilmente reducible, sus enlaces M-O serán relativamente débiles y el oxígeno de red tendrá un carácter nucleofílico.

En la reacción de oxidación de propano a ácido acrílico tiene lugar la transferencia de 8 electrones, lo que requiere de un catalizador con una estructura específica y una distribución adecuada de centros activos que realicen un esfuerzo coordinado. Además, el catalizador debe presentar un balance adecuado de las propiedades redox para poder llevar a cabo el ciclo catalítico de oxidación-reducción completo.

Hasta la fecha, los sistemas catalíticos[1, 5, 14, 17] más estudiados para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico han sido:

- Sistemas basados en fosfato de vanadio, en especial aquellos con pirofosfato de vanadilo (VPO). Cuya fórmula es $\text{VO}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Este catalizador se usa eficazmente en los procesos industriales de oxidación de n-butano a anhídrido maleico.
- Sistemas basados en heteropolíacidos o sus sales correspondientes (HPA), en especial aquellos que contienen oxoaniones de Mo y V.
- Sistemas multicomponentes basados en óxidos metálicos mixtos (OMM), en especial aquellos que contienen Mo y V. Estos catalizadores también se han utilizado en la amoxidación de propano.

Estos catalizadores tienen en común la presencia de vanadio, su carácter redox y su acidez.

En la tabla 1.4 se presentan los mejores resultados catalíticos publicados para los tres sistemas catalíticos estudiados en la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.

Dependiendo del catalizador utilizado se pueden obtener selectividades a ácido acrílico de hasta el 81%, para lo cual las conversiones deben ser bajas. Como se aprecia en la tabla 1.4, la temperatura de reacción más adecuada oscila entre los 380 y 430°C. A estas temperaturas los catalizadores con los que se obtienen mejores resultados son los óxidos metálicos mixtos (OMM), es por ello que se van a estudiar en este proyecto junto con el catalizador comercial VPO. Una descripción más detallada de ambos se muestra en los apartados 1.4 y 1.5.

Tabla 1.4: Catalizadores más representativos y eficientes de los tres sistemas catalíticos estudiados en bibliografía para la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico [1].

	Catalizador	Alimento	T^a (°C)	Conv. (%)	S_{AA} (%)	Y_{AA} (%)
VPO	VPO	C ₃ H ₈ /H ₂ O/N ₂	400	44	29	12.6
	VPZr _{0.5} O	C ₃ H ₈ /Air/H ₂ O	340	18	81	15
	Te-VPO	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O	390	31	34	11
HPA	H _{1.26} Cs _{2.5} Fe _{0.08} PVMO ₁₁ O ₄₀	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	380	47	28	13
	NbPMo ₁₁ Vpyr	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/He	380	9	31	3
	Mo-P-Sb-O	-	340	10	20	2
OMM	Mo-P-V-Ta-O	-	380	15	39	6
	MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.12}	C ₃ H ₈ /Aire/H ₂ O	380	84	63	53
	MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.12}	C ₃ H ₈ /Aire/H ₂ O	380	80	61	49
	MoV _{0.3} Te _{0.23} Nb _{0.12}	C ₃ H ₈ /Aire/H ₂ O/N ₂	380	63	76	48
	MoV _{0.3} Sb _{0.17} Nb _{0.07}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	430	55	62	34
	MoV _{0.3} Sb _{0.23} Nb _{0.12} K _{0.013}	C ₃ H ₈ /Aire/H ₂ O/N ₂	420	49	69	34
	MoV _{0.5} Te _{0.17}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	34	46	16
	MoV _{0.5} Te _{0.17}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	29	48	14
	MoV _{0.33} Sb _{0.17}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	29	26	8
	MoV _{0.33} Sb _{0.17}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	29	20	6
	MoV _{0.18} Sb _{0.15} K _{0.01}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	27	39	11
	MoV _{0.33} Sb _{0.17} K _{0.13}	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	380	20	58	12

1.4. CATALIZADORES BASADOS EN OXIDOS METALICOS MIXTOS (OMM).

A partir de 1978 se empezaron a usar los catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos de molibdeno y vanadio para la oxidación selectiva de alkanos, cuando investigadores de *Union Carbide* propusieron catalizadores basados en OMM de Mo-V-Nb, como materiales activos y selectivos en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno, a temperaturas relativamente moderadas (alrededor de 300°C), obteniendo rendimientos del 40%. Sin embargo, estos catalizadores presentaban una selectividad muy baja a productos de oxidación parcial cuando se empleaban con propano y otros alkanos superiores.

No fue hasta 1990, cuando investigadores de *Mitsubishi Kasei Company* mostraron cómo la incorporación de teluro (Te) en un material del tipo Mo-V-Nb-O, cambiaba las propiedades, dando lugar a un catalizador capaz de realizar la amoxidación de propano para obtener acrilonitrilo con un rendimiento en torno al 14%. En estos años, nuevas patentes de la misma compañía proponían el empleo de estos catalizadores para la oxidación de propano a ácido acrílico, en una sola etapa, con rendimientos alrededor del 48%. Recientemente, se ha sugerido que es posible alcanzar rendimientos superiores al 50% tanto para ácido acrílico como para acrilonitrilo.

A pesar de estos buenos resultados obtenidos con catalizadores Mo-V-Te-Nb-O, pensando en la implantación de un futuro proceso industrial basado en la obtención de ácido acrílico a partir de propano, la presencia de teluro en el catalizador podría, con el tiempo, ocasionar problemas técnicos en el sistema de producción. El teluro puede llegar a reducirse a teluro metálico a lo largo de sucesivos ciclos redox de la reacción catalítica, el cual, debido a su bajo punto de fusión (450°C) próximo a temperaturas a las que se lleva a cabo la reacción de oxidación parcial de propano, podría desprenderse provocando tanto la desactivación del catalizador, como la formación de depósitos de teluro metálico en las tuberías de conducción del sistema de producción, contaminando además el producto de reacción.

Para solucionar este problema, se pensó en sustituir el Te por otro elemento con un punto de fusión mayor, que ocupara las mismas posiciones de red en la estructura del catalizador y que tuviera propiedades similares en cuanto a la capacidad de insertar oxígeno en hidrocarburos ligeros; surgiendo el Sb como principal candidato. Al sustituir el Te por Sb en la síntesis de óxidos mixtos de Mo-V-Nb-Me en las condiciones adecuadas, se observó que se formaban materiales con la presencia de estructuras cristalinas similares a las observadas con los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O. Aunque los catalizadores con Sb tenían rendimientos inferiores a los de Te.

1.4.1. Preparación de catalizadores OMM.

En los últimos años se han desarrollado diversas estrategias para la obtención de catalizadores basados en óxidos metálicos mixtos (OMM) de Mo-V con Te o Sb, activos y selectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico. De modo general, los procedimientos de síntesis incluyen las siguientes etapas:

1. Preparación del gel de síntesis
2. Obtención de un precursor sólido
3. Activación térmica del precursor para obtener el catalizador final

La preparación del gel consiste en obtener una mezcla, en las condiciones adecuadas (concentración, pH, temperatura, etc...), de las diferentes disoluciones acuosas de las sales de cada uno de los elementos metálicos que se pretende que formen parte del catalizador. Últimamente, se ha propuesto el empleo de ultrasonidos como sistema de pre-tratamiento para mejorar la dispersión, la solubilidad y homogeneidad de los reactivos en el gel de síntesis, aunque no se observan mejoras apreciables en las propiedades catalíticas de los catalizadores finales.

Entre los métodos de síntesis del precursor más comúnmente empleados para este tipo de catalizadores se encuentran la síntesis hidrotermal y la síntesis de precipitación por evaporación. La síntesis termal se lleva a cabo mediante el método de síntesis hidrotermal que hace referencia a un sistema cerrado donde tienen lugar reacciones heterogéneas (disolución y cristalización) en medio acuoso a temperaturas (100-200 °C) y presiones (~ 1 bar) moderadas, por debajo del punto crítico del agua. Habitualmente la energía térmica en síntesis hidrotermal se provee mediante el uso de hornos eléctricos, aunque en los últimos años han aparecido procedimientos novedosos donde se emplean radiaciones de microondas para asistir este tipo de síntesis, que reducen los tiempos de preparación de varios días a horas. Sin embargo, todavía existen parámetros que no se controlan en la síntesis con microondas y de momento no se obtienen resultados reproducibles.

La síntesis hidrotermal presenta una serie de ventajas frente a los métodos de síntesis más convencionales, entre las que destaca un mayor poder solvente del agua, proporcionado por las condiciones de presión y temperatura, que aumenta la solubilidad de los reactivos. Las condiciones de síntesis hidrotermal favorecen las reacciones de transporte químico, permitiendo la formación de las llamadas fases de baja temperatura, difíciles de obtener por otros métodos ya que descomponen o se transforman a las temperaturas que serían necesarias para proveer la energía suficiente que dirija a su formación. Además, al ser un sistema cerrado, permite tener

una atmósfera de síntesis controlada donde es más sencilla la formación de especies con elementos en estados de oxidación concretos y difíciles de obtener por otros métodos.

Por otro lado, en la síntesis de precipitación por evaporación, el sólido precursor se obtiene por co-precipitación de las especies que están presentes en el gel de síntesis, mediante alguna técnica de evaporación. Normalmente, la evaporación se realiza mediante un sistema rotatorio de evaporación a vacío, lo que permite el empleo de temperaturas inferiores a la de ebullición del agua. Sin embargo, existen métodos más sofisticados como el secado a vacío por pulverización (*spray-drying*) y la liofilización (secado a vacío por congelación o *freeze-drying*), desarrollados con la intención de aumentar el área y la homogeneidad de las partículas, y obtener así mayor actividad catalítica. En general, la síntesis de precipitación por evaporación tiene lugar de un modo más descontrolado y se obtienen precursores más amorfos y heterogéneos respecto a los sólidos (más cristalinos) que se obtienen mediante el método hidrotermal. Una de las diferencias importantes a tener en cuenta entre ambos métodos es que con la síntesis de precipitación por evaporación se obtiene un precursor compuesto por la totalidad (la misma relación atómica) de los elementos presentes en el gel de síntesis (salvo los volátiles), mientras que con el método hidrotermal se obtiene/n la/s fase/s cristalina/s más estable/s bajo las condiciones de síntesis que se han establecido, con una composición elemental que no tiene porqué coincidir con la composición o relación atómica de los elementos en el gel de síntesis. Además, la síntesis hidrotermal tiene lugar en un sistema cerrado que no permite la posibilidad de observar ni intervenir durante la síntesis, mientras que el sistema de síntesis por co-precipitación es abierto, permitiendo la observación y el control más exhaustivo del medio de reacción, cuyas propiedades químico-físicas pueden ir variando durante el transcurso de la reacción.

Hasta el momento, los rendimientos más altos a ácido acrílico durante la oxidación de propano se han obtenido con catalizadores preparados mediante el método de precipitación por evaporación (52,5 %).

1.4.2. Esquemas reaccionantes para oxidación de propano con catalizadores OMM.

El hecho de que los catalizadores de MoVTe(Sb)NbO sean selectivos tanto en la oxidación como en la amoxidación, significa que existe una similitud entre ambos mecanismos. En la oxidación de propano, es importante comentar que tanto el esquema de reacción como la distribución de productos son muy sensibles al tipo de catalizador empleado. La mayoría de los estudios señalan que el propileno es el primer producto de oxidación que se forma, a partir del cual la reacción sigue por varios caminos como se observa en la figura 1.9, en el que se

proponen distintos caminos de reacción para distintos catalizadores. De hecho, en algunos casos, el estudio a bajas conversiones de propano muestra una selectividad a propileno cercana al 100%.

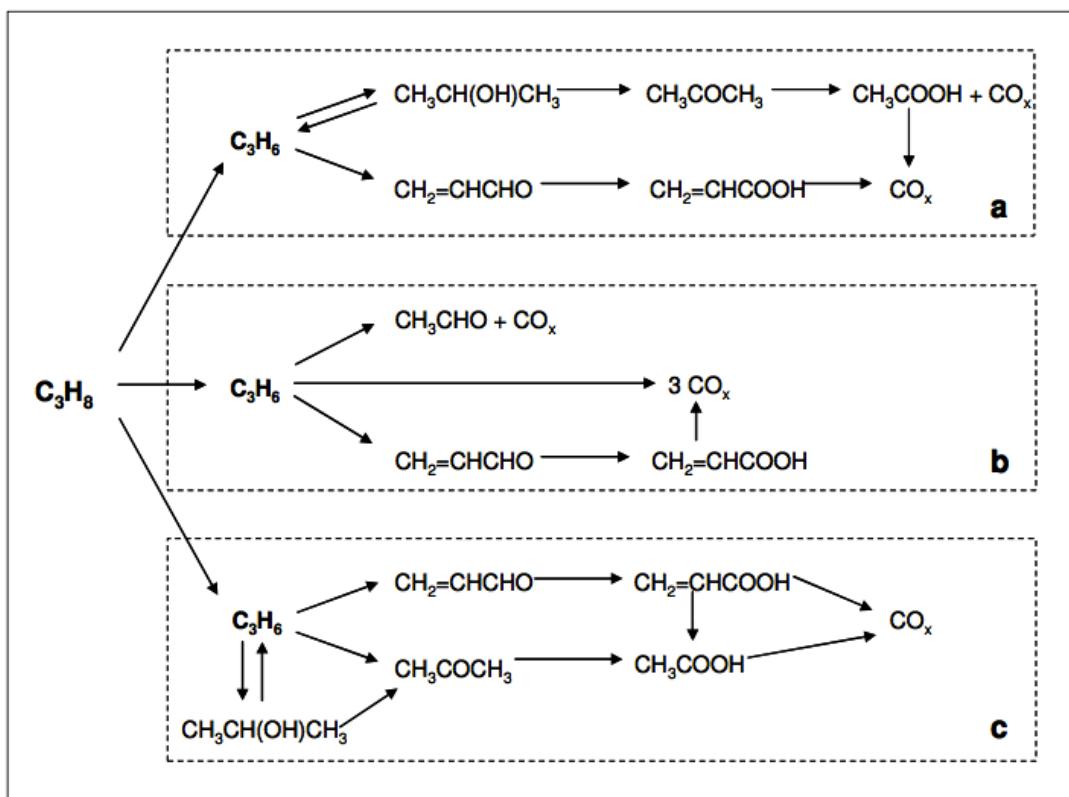


Figura 1.9: Esquemas de reacción propuestos para oxidación de propano a ácido acrílico sobre diferentes tipos de catalizadores: a) Te-VPO [10], b) Te-P/Ni-Mo-O [18], y c) Mo-V-Te-Nb-O [17].

Por otro lado, el esquema de reacción propuesto por Luo [19] que se puede observar en la figura 1.10, usa un catalizador $MoVTeNbO$ y las reacciones son muy similares a las de catalizador Te-VPO, de modo que a partir del intermedio de propileno surgen dos caminos de reacción: i) oxidación de propileno a ácido acrílico a través de acroleína; y ii) oxidación de propileno a acetona y a ácido acético. A diferencia del catalizador Te-VPO, se propone que la acetona pueda obtenerse, además de por oxidación directa del propano, por hidratación oxidativa a través de la formación de isopropanol.

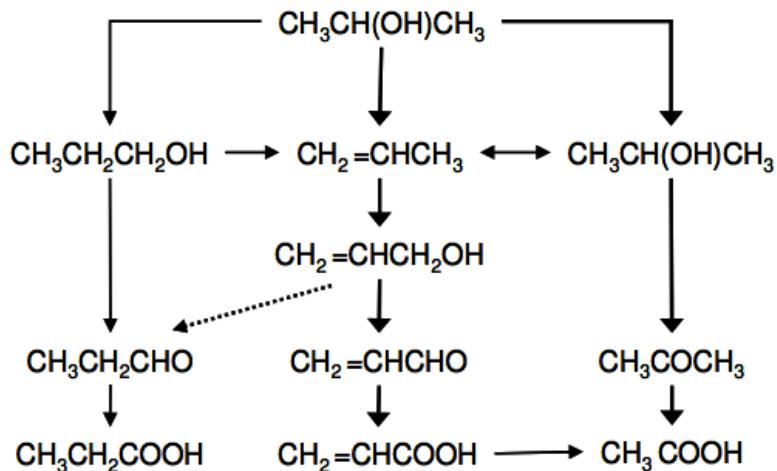


Figura 1.10: Esquema de reacción propuesto por Luo para la oxidación de propano sobre un catalizador $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_X$ [19].

Como los catalizadores MoVTe(Sb)NbO son los más efectivos en la oxidación de propano a ácido acrílico, el estudio de la reacción se va a centrar en este catalizador.

Diversos estudios cinéticos obtienen resultados experimentales que se ajustan con una reacción de primer orden con respecto al propano y de orden cero respecto al oxígeno, lo que sugiere que la etapa limitante de la velocidad de reacción de oxidación parcial de propano es la ruptura del enlace C-H del propano para formar propileno, y no la reoxidación del catalizador. También se sugiere que acroleína, ácido acrílico y el resto de subproductos se obtienen simultáneamente a partir de propileno, lo que significa que el ácido acético se puede formar directamente a partir de propileno además de a través de acroleína como se muestra en la figura 1.11. Sin embargo, la velocidad de transformación de la acroleína es tan rápida que se pueden fusionar ambas rutas sin perder precisión en el modelo cinético.

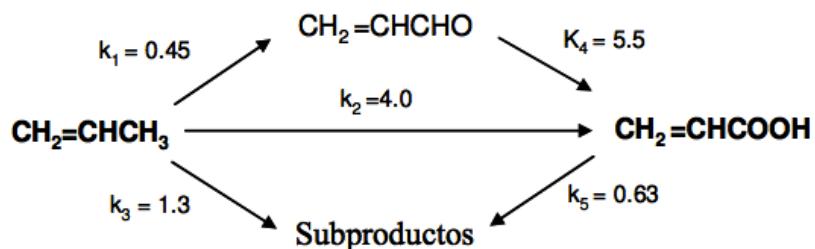


Figura 1.11: Esquema de reacción y constantes cinéticas, propuesto por Balcells y col. para la oxidación de propano sobre un catalizador $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_X$ [20].

1.5. CATALIZADORES BASADOS EN FOSFATO DE VANADIO (VPO).

Los catalizadores de pirofosfato de vanadio (VPO), cuya fórmula es $(VO)_2P_2O_7$ se han utilizado desde la década de los 70 para la producción de anhídrido maléico a partir de buteno. Gracias a este catalizador se podían alcanzar unos rendimientos a anhídrido maléico entre 45 y 61% y una conversión de n-buteno del 65 al 97% [17].

En la actualidad se investiga su uso en la producción de ácido acrílico, pero no llega a ser tan efectivo como en la producción de anhídrido maléico. Esto es debido a que el anhídrido maléico es un producto estable, mientras que la acroleína y el ácido acrílico no lo son y se siguen oxidando. Por todo ello se están estudiando modificaciones de la composición del catalizador con el objetivo de aumentar la selectividad a ácido acrílico.

1.5.1. Esquema reaccionante para la oxidación de propano con catalizadores VPO.

Por analogía con la oxidación de n-butano a anhídrido maléico, el esquema reaccionante propuesto por Ai [10] se muestra en la figura 1.9 (a).

Para el catalizador Te-VPO [10], se proponen dos caminos de reacción a partir del intermedio de propileno (figura 1.9): i) oxi-hidratación a acetona a través del intermedio isopropanol, para luego oxidarse a ácido acético y CO_x ; ii) oxidación a ácido acrílico a través de la acroleína como intermedio. Ambos caminos incluyen la posibilidad de la oxidación total de los acido a CO_x . A diferencia de estos dos catalizadores, con el catalizador Te-P/NiMoO no se observó la formación de acetona y/o ácido acético y a diferencia del resto, se obtiene acetaldehído como subproducto.

La reacción comienza con la deshidrogenación oxidativa de propano a propileno. Probablemente este paso sea el más corto, desapareciendo en gran medida por la presencia de agua [10]. Posteriormente, una parte de propileno se hidrata para producir 2-propanol (equilibrio rápido) y a partir de la deshidrogenación oxidativa de este se forma acetona que se descompone para producir ácido acético y CO. Por otro lado, parte del propileno se transforma en acroleína, que se oxida rápidamente a ácido acrílico. En esta última reacción, parece ser que el agua juega un papel fundamental ya que remueve el ácido acrílico producido de la superficie, especialmente en el caso de reacciones a baja temperatura [10]. Landi y Russo [9,14], por otro lado, demuestran que el agua incrementa la cristalinidad del catalizador VPO y suprime significativamente una fracción de centros ácidos de la superficie.

La relación P/V es importante para controlar las propiedades ácido-base y redox [10], encontrándose una relación optima P/V = 1,15 [17], con la que se obtiene una mayor selectividad para un amplio rango de conversiones. También se encontró que una pequeña cantidad de TeO₂ incrementa la selectividad y rendimiento a ácido acrílico, sin embargo estudios posteriores mostraron que no es estrictamente necesario el uso de teluro.

1.5.2. Preparación de catalizadores VPO.

El catalizador VPO puede estar soportado o no. En el caso de no estar soportado, este se produce mediante la actuación de un precursor a las condiciones de reacción durante cientos de horas [16]. Dicho precursor se puede preparar mediante tres vías:

- 1) Vía acuosa: reducción de V₂O₅ en solución acuosa de fuel.
- 2) Vía alcohólica: reducción y disolución de V₂O₅ mediante un alcohol. Este método es el que se utiliza para su preparación industrial.
- 3) Vía VPD: se prepara VOPO₄·H₂O a partir de V₂O₅ y H₃PO₄, reduciéndose posteriormente usando un alcohol.

Estas tres vías conducen a catalizadores con distintas áreas superficiales y distinta actividad catalítica.

Se pueden incluir promotores o dopar el catalizador con el objeto de mejorar la selectividad, para ello se utilizan óxidos metálicos (Fe, Cr, Ti, Co, Ni, Mo...). La composición más adecuada del promotor depende de las condiciones de operación, aunque en bibliografía se indica que el dopaje con cerio es el que mejores resultados presenta [17].

El catalizador puede estar soportado en distintos materiales como SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, materiales carbonosos procedentes de residuos de la biomasa,... El hecho de utilizar un soporte tiene las siguientes ventajas:

- 1) Mayor área superficial.
- 2) Mayor resistencia a la atrición.
- 3) Mayor estabilidad térmica.
- 4) Mayor selectividad.

2. DESARROLLO DE LA EXPERIMENTACION.

2.1. INTRODUCCION 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 procesado 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:

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

Las condiciones de operación en los ensayos son las siguientes:

- Catalizadores: óxidos metálicos de Mo-V-Sb-Nb y VPO.
- Masa de catalizador: oscila entre 1 gramo y 2,5 gramos dependiendo del experimento y catalizador utilizado.
- Temperatura de reacción= 375, 400 ó 425°C.
- Porcentaje de agua = 14,58 % ($T^a_{sat} = 57^\circ\text{C}$), 16,51 % ($T^a_{sat} = 65^\circ\text{C}$) ó 20,57 % ($T^a_{sat} = 73^\circ\text{C}$).
- Gas portador: He.
- Oxígeno: para las mismas condiciones de proceso, en unos experimentos se ha introducido oxígeno con la alimentación y en otros no, para comprobar cómo el oxígeno actúa frente a la oxidación de propano.
- Inerte: al catalizador se le ha añadido entre 1 y 2,5 gramos de inerte para aumentar el tiempo espacial con el objetivo de obtener mayor conversión. El compuesto inerte utilizado ha sido cuarzo triturado.

2.2. DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

La planta se encuentra esquematizada en las figuras 2.3 y 2.4. La principal diferencia entre ambas es la procedencia del helio que se utiliza para saturar el agua. En la figura 2.3 se usa helio de dilución y en la figura 2.4 se usa helio de Carrier. En ambas figuras destacan los siguientes equipos:

2.2.1. 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 entre 1 y 2,5 gramos dependiendo del 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).

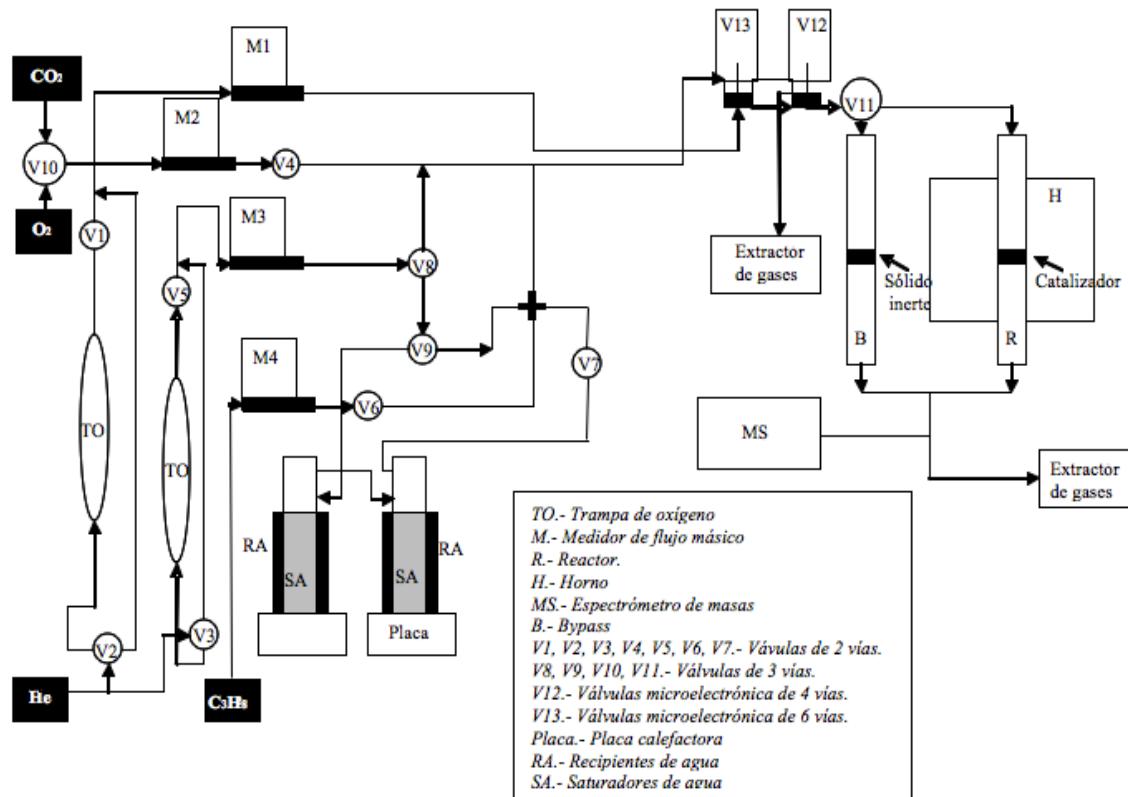


Figura 2.3: Esquema de la planta usando He de dilución para saturar el agua.

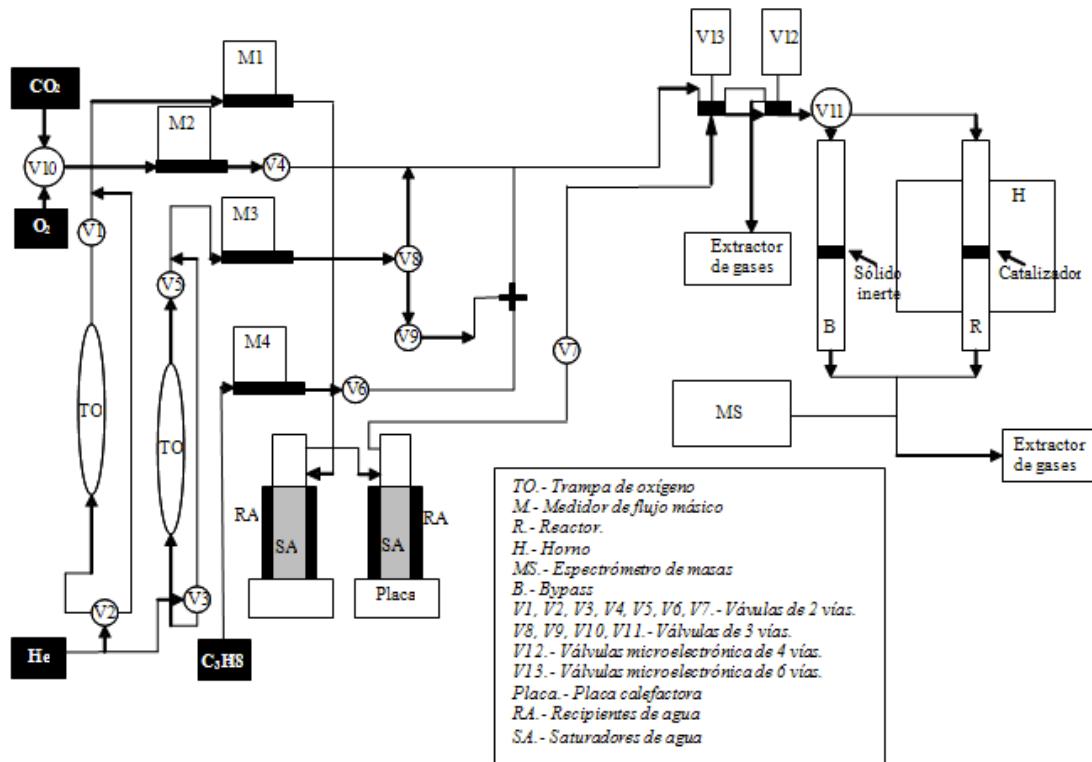


Figura 2.4: Esquema de la planta usando He de Carrier para saturar el agua.

2.2.2. Controladores de flujo másico (M1 a M4).

La planta esta acondicionada de cuatro controladores de gases (figura 2.5) de la línea de productos AlicatScientific, se caracteriza principalmente por la utilización de una válvula proporcional unida al caudalímetro. Los reguladores del flujo incluyen 30 calibraciones seleccionables del gas, un indicador digital dinámico que muestre simultáneamente todos los parámetros de proceso medidos y un interfaz del botón para la selección del punto de ajuste y el gas seleccionado. 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 2.5: Controlador de flujo másico térmico.

2.2.3. Placas calefactoras (P) y controladores de temperatura.

Dependiendo de la temperatura de saturación del agua variará el caudal del mismo, para ello se dispone de unas placas calefactoras (figura 2.6), del modelo CC162, que disponen de unos controladores SCT1 (figura 2.7), 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 vapor de agua unas resistencias para mantener la temperatura y evitar condensaciones recubriendose con papel de aluminio para que no haya muchas pérdidas de calor.

Tabla 2.1: Porcentaje de vapor de agua a distintas temperaturas.

T ^a Saturación agua	% de agua
57°C	12,73%
65°C	16,51%
73°C	20,57%



Figura 2.6: 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 2.7) se realiza a través del enchufe de la sonda DIN situado en la parte posterior de la placa (figura 2.6). El control de temperatura analógico está desactivado, lo que permitirá un ajuste preciso de la temperatura a través del controlador de temperatura. El LED de control encendido indicará la comunicación entre el controlador de temperatura SCT1 y la placa.



Figura 2.7: Vista delantera y trasera del controlador de temperatura SCT1.

2.2.4. Ordenador.

Cuenta con los programas informáticos: Thermo Gas Works, Pulsos V2, Microsoft Excel, Origin Pro 8.

2.2.5. Espectrómetro de masas (MS).

El análisis de las muestras se hace mediante un espectrómetro de masas marca ProlabThermoOnix (figura 2.8).

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 2.8: 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-ANNENCY 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 assignable a la sustancia o compuesto en cuestión.

La masa de los compuestos que se van a seguir en esta investigación se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Relación de compuestos y masas a analizar en el MS.

ELEMENTO	MASA
Helio	4
Monóxido de Carbono	28
Propano	29
Oxígeno	32
Propileno	41
Dióxido de Carbono	44
Acroleína	56
Acetona	58
Ácido Acético	60
Ácido Acrílico	72
Ácido Propiónico	74

2.3. PREPARACION DE CATALIZADORES.

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

- Catalizadores de óxidos mixtos Mo-V-Sb-Nb-O
- Catalizadores comerciales VPO

A continuación se pasa a hacer una breve descripción y se indica el método de preparación de dichos catalizadores.

- Catalizadores de Mo-V-Sb-Nb-O

El catalizador es preparado mediante un método de coprecipitación [9] que consiste en la preparación de un líquido que contenga las sales de cuatro metales: molibdato de amonio, metavanadato de amonio, trióxido de antimonio y oxalato de niobio. Inicialmente 0,6 g de metavanadato de amonio son disueltos en 15,4 ml de agua caliente y agitados, seguido de la adición de 0,5 g de trióxido de antimonio y 3,02 g de molibdato de amonio.

La suspensión se pone a reflujo a 90°C durante 12h; a continuación se enfriá a temperatura ambiente y se le añade una solución de oxalato de niobio formada por 0,37 g de oxalato y 10,3ml de agua. El líquido obtenido se agita vigorosamente durante 30 min y se seca a 120°C.

El precursor obtenido (4,4 g en total) se calcina a 600°C durante 2 horas en flujo de aire. Y por último la muestra se activa en el reactor a 500°C con una mezcla de 20% (O_2) en He (50 ml min^{-1}).

La caracterización del catalizador se indica en el apartado 2.4

- Catalizadores VPO

Catalizador comercial basado en pirofosfato de vanadilo y que ha sido suministrado por el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica de Montreal (Canadá)y cuya caracterización se muestra en el apartado 2.4.

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.

2.4.1. SEM.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Algunas de sus principales aplicaciones son:

- La caracterización microestructural de materiales.
- Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales.
- Composición de superficies y tamaño de grano.
- Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos.
- Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, etc.

El equipo que se usa se muestra en la figura 2.9 y tiene las siguientes características:

- Cañón de emisión de electrones por emisión de campo de punta caliente
- Permite observaciones de hasta 0.8nm de resolución espacial
- Voltajes de aceleración entre 0.02 y 30 kV
- Detectores de electrones secundarios y retrodispersados en la cámara y en la columna (in-lens).
- Detector EDS para Análisis de la Energía de los Rayos X dispersados INCA 350 de Oxford Instruments con resolución en energía de 127 eV a 5.9 KeV.

- Detector EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) para el registro y análisis de diagramas de Difracción de electrones retrodispersados y mapas de orientación cristalográfica.
- Detector STEM.
- Sistema de compensación de carga por inyección de nitrógeno. Este sistema permite la observación de muestras aislantes sin recubrir utilizando detectores de electrones de alto vacío.
- Sistema de limpieza por plasma (“plasma cleaner”) y por inyección de oxígeno.



Figura 2.9: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLINT™.

Mediante el análisis SEM se pueden obtener imágenes de las muestras a analizar, en este caso los catalizadores, a distintos aumentos, con el objeto de visualizar de forma correcta una misma muestra. Con estas imágenes se puede estudiar la forma de cada catalizador según el estado en el que se encuentre ya que se ha analizado catalizador fresco, calcinado, usado y con material inerte.

2.4.1.1. Análisis morfológico de las muestras.

- Catalizador Mo-V-Sb-Nb-O sin calcinar

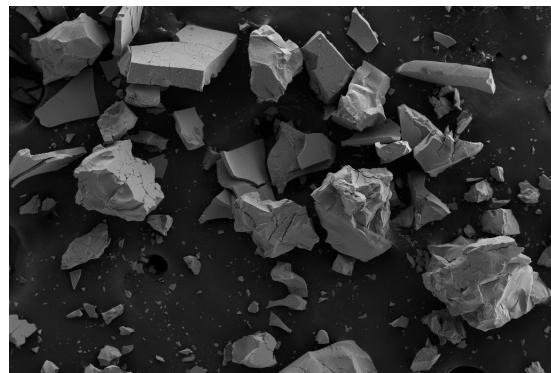


Figura 2.10: Vista general de la muestra a 100 aumentos.

En la figura 2.10 se observan las partículas de catalizador en forma de prisma. En principio para un reactor de lecho fijo, que es el que se utiliza en los experimentos, no tendría que influir la forma de las partículas de catalizador mientras que en el caso de un reactor de lecho fluidizado es preferible que las partículas tengan forma esférica.

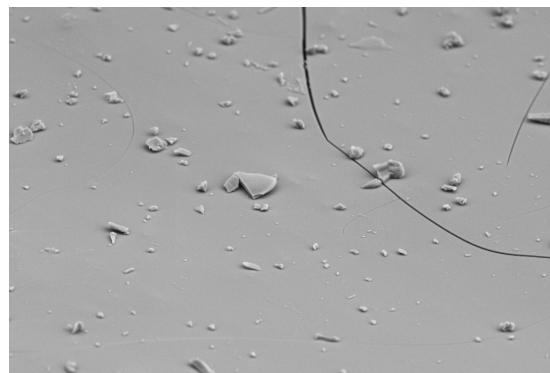


Figura 2.11: Vista de la muestra a 3000 aumentos.

En la figura 2.11 se visualiza la misma muestra de la figura 2.10, pero en esta ocasión a 3000 aumentos y se puede apreciar que en la superficie del catalizador hay partículas que corresponden a los precursores del catalizador ya que todavía no se han formado los cristales de óxidos mixtos que aparecen tras la calcinación.

- Catalizador Mo-V-Sb-Nb-O calcinado

Se observa en la figura 2.12 que al calcinar el catalizador este cambia totalmente de forma pasando a formas más redondeadas, aunque este cambio no afecta en el caso de utilizar lecho fijo.

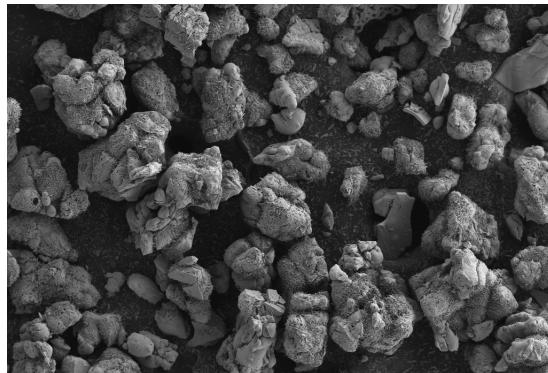


Figura 2.12: Vista general de la muestra a 100 aumentos.

- Catalizador Mo-V-Sb-Nb-O usado + inerte

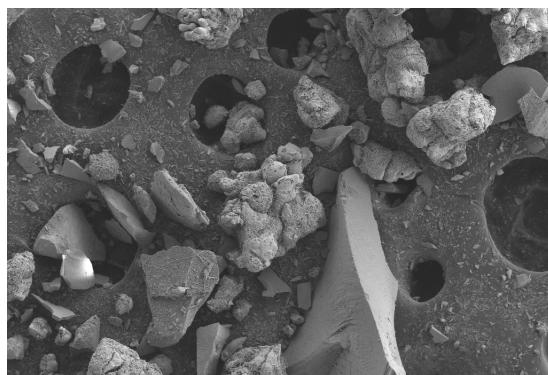


Figura 2.13: Vista general de la muestra a 100 aumentos.

En la figura 2.13 se muestra como tras la reacción las partículas de catalizador se aglomeran y se pueden distinguir prismas y bolas. Las bolas pertenecen al catalizador y los prismas al inerte (cuarzo).

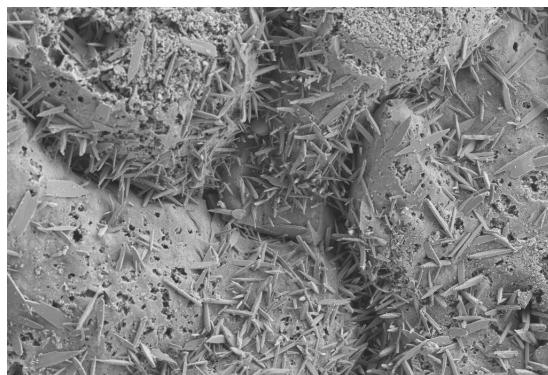


Figura 2.14: Vista general de la muestra a 1000 aumentos.

Se puede observar en la figura 2.14 como tras la reacción, todo el catalizador está recubierto de cristales de material inerte (Cuarzo).

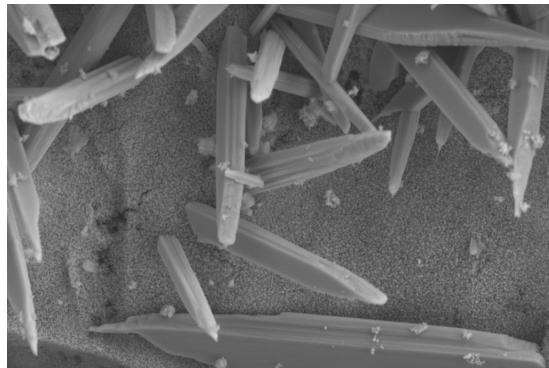


Figura 2.15: Vista de una partícula a 10000 aumentos.

En la figura 2.15 se puede ver que en la superficie del catalizador se encuentran adheridas partículas en forma de prisma que corresponden al inerte.

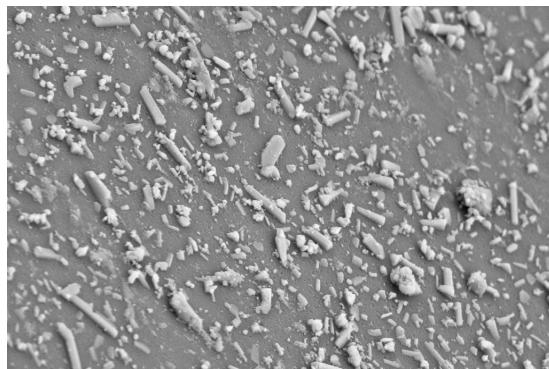


Figura 2.16: Vista de una partícula en forma de prisma a 10000 aumentos.

- Catalizador VPO fresco

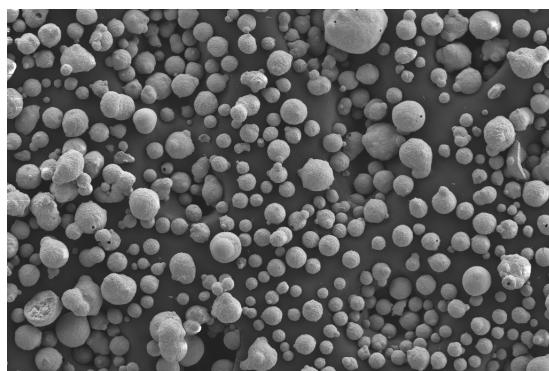


Figura 2.17: Vista general a 100 aumentos.

En la figura 2.17 se muestra que al ser un catalizador preparado todas las partículas de catalizador tiene forma de esfera y un tamaño muy parecido, ambas cosas facilitan la reacción. El catalizador VPO ya está calcinado y activado a 430°C con una mezcla propano/aire durante 18 horas, con lo que no es necesario calcinarlo en el laboratorio.

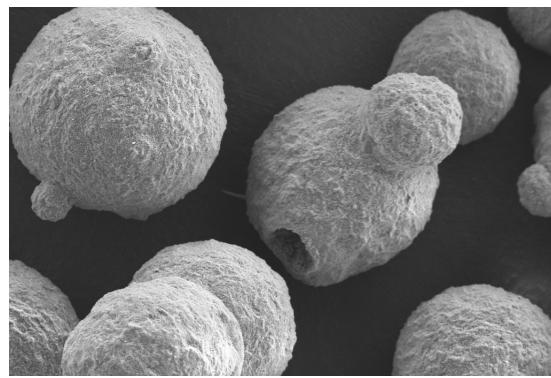


Figura 2.19: Vista cristales a 1000 aumentos.

Se pueden apreciar las formas casi perfectas de las partículas del catalizador.

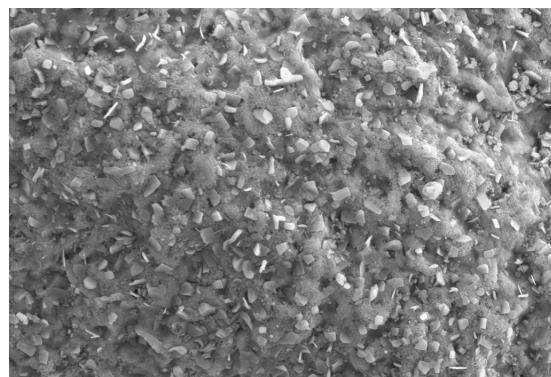


Figura 2.20: Vista cristales a 10000 aumentos.

En la figura 2.20, se distinguen perfectamente el catalizador y los cristales que son materia inerte.

- Catalizador VPO usado + inerte

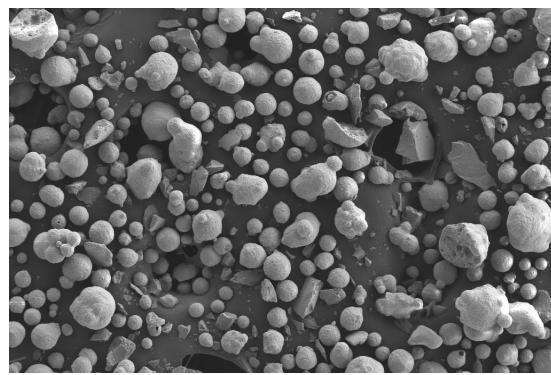


Figura 2.21: Vista general de la muestra a 100 aumentos.

En la figura 2.21 se observa que al reaccionar algunas partículas de catalizador VPO se fracturan.

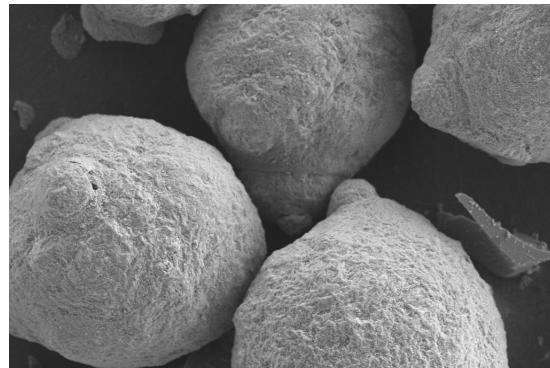


Figura 2.22: Vista de la muestra a 1000 aumentos.

Como se puede observar en la figura 2.22, hay partículas de catalizador que apenas sufren cambios y se observan trozos de las que se han fracturado.

- Inerte

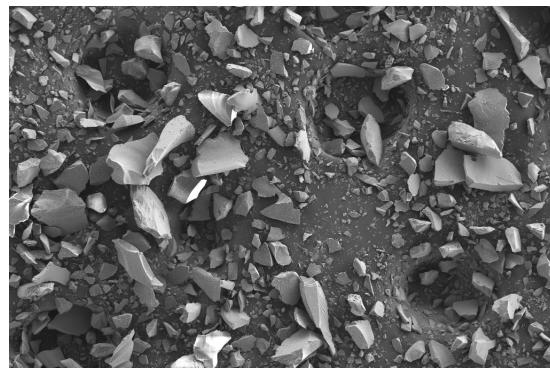


Figura 2.23: Vista general de la muestra a 100 aumentos.

En las figuras 2.23 y 2.24 se muestra que el material inerte tiene forma de prisma.

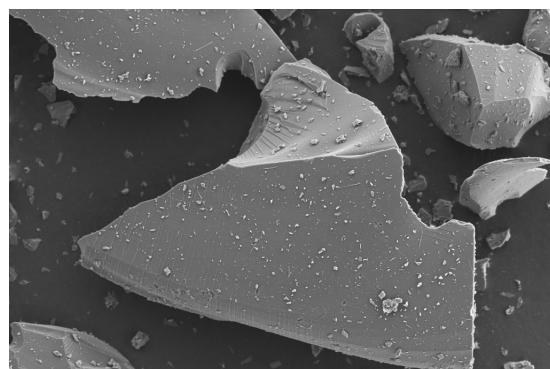


Figura 2.24: Vista de la muestra a 1000 aumentos.

2.4.1.2. Análisis cuantitativo.

A parte de estudiar la morfología, mediante el análisis SEM también se puede conocer la composición de la muestra analizada en porcentaje en peso o molar. Para este análisis se analiza tantas muestras como se quieran, a cada porción de muestra se le llama espectro y de esta manera se comprueba que los valores entre ambos espectros son parecidos cuando se trata de la misma muestra. En el caso de que haya catalizador e inerte mezclados, se analizarán el catalizador y el inerte por separado. Mediante el análisis cuantitativo se puede conocer la composición química de cada catalizador.

- Catalizador Mo-V-Sb-Nb-O sin calcinar

En la figura 2.25 se indican las dos muestras analizadas para el catalizador de óxidos mixtos sin calcinar, numeradas como espectros 1 y 2 cuya composición, tanto molar como en peso, se indica en la tabla 2.3.

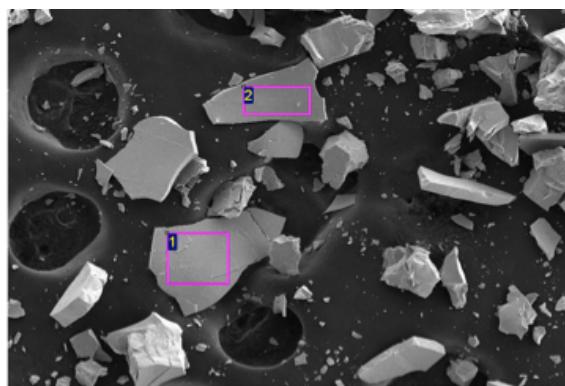


Figura 2.25: Vista de las muestras analizadas a 100 aumentos.

Tabla 2.3: Composición en peso y atómica de los distintos componentes de la muestra.

	O	Cl	V	Mo	Sb
Espectro 1(% peso)	41,98	0,63	5,21	41,20	10,98
Espectro 2 (% peso)	46,69	0,86	4,22	37,93	10,31
Espectro 1(% moles)	80,40	0,54	3,13	13,16	2,76
Espectro 2 (% moles)	83,25	0,69	2,36	11,28	2,42

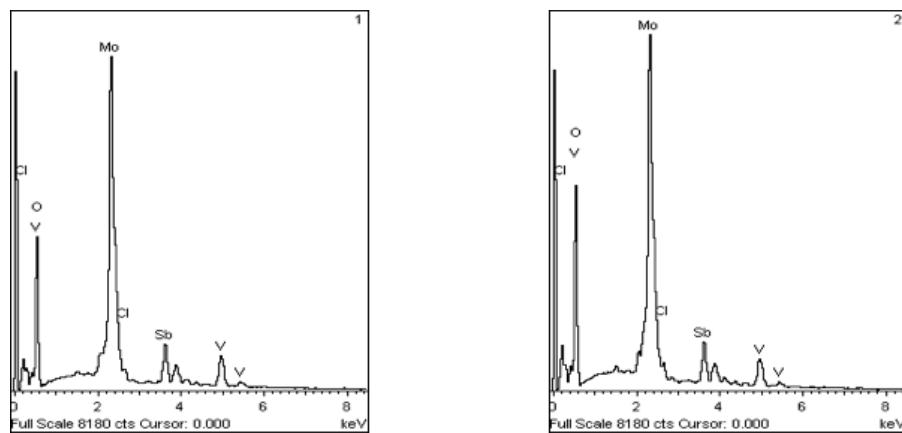


Figura 2.26: Representación de las intensidades de los distintos compuestos para el espectro 1 y 2.

- Catalizador Mo-V-Sb-Nb-O calcinado

En la figura 2.27 se indican las dos muestras que se han analizado para el catalizador de óxidos mixtos calcinados, numeradas como espectros 1 y 2. Su composición, tanto molar como en peso, se indica en la tabla 2.4.

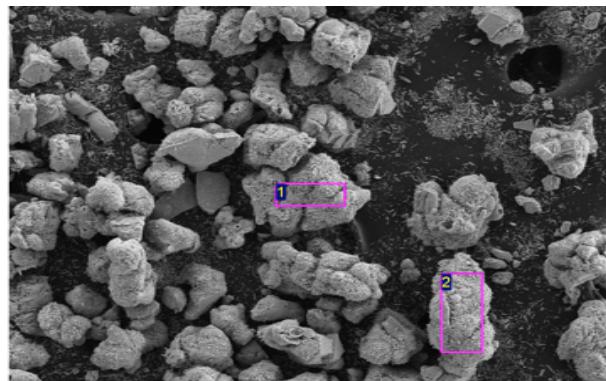


Figura 2.27: Vista de las muestras analizadas a 100 aumentos.

Comparando las composiciones de las tablas 2.3 y 2.4, se aprecia como en la caluminación se produce una pérdida de oxígeno, cloro y pequeñas cantidades de antimonio.

Tabla 2.4: Composición en peso y atómica de los distintos componentes de la muestra.

	O	V	Mo	Sb
Espectro 1(% peso)	30,70	6,34	53,84	9,12
Espectro 2 (% peso)	33,57	5,98	51,63	8,82
Espectro 1(%moles)	71,61	4,64	20,95	2,80
Espectro 2 (% moles)	74,25	4,15	19,04	2,56

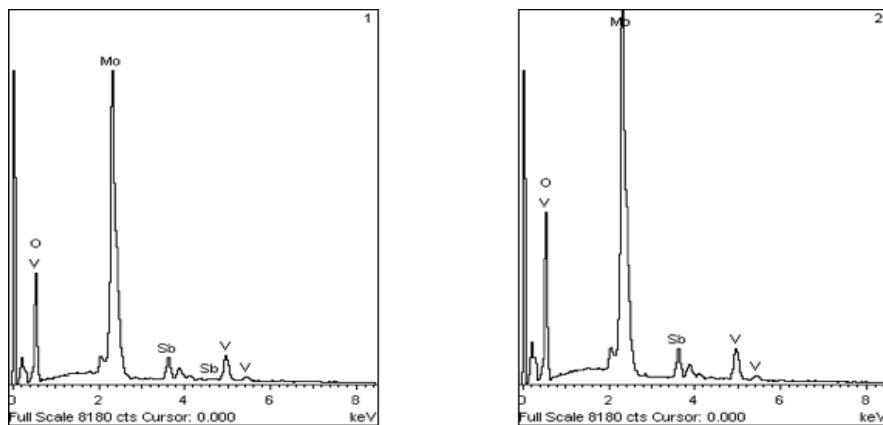


Figura 2.28: Representación de las intensidades de los distintos compuestos para el espectro 1 y 2.

- Catalizador Mo-V-Sb-Nb-O usado + inerte

En la figura 2.29 se indican las cuatro muestras analizadas para el catalizador de óxidos mixtos usados junto con el inerte, las muestras han sido numeradas como espectros 1, 2, 3, 4 y 5, y su composición se indica en la tabla 2.5.

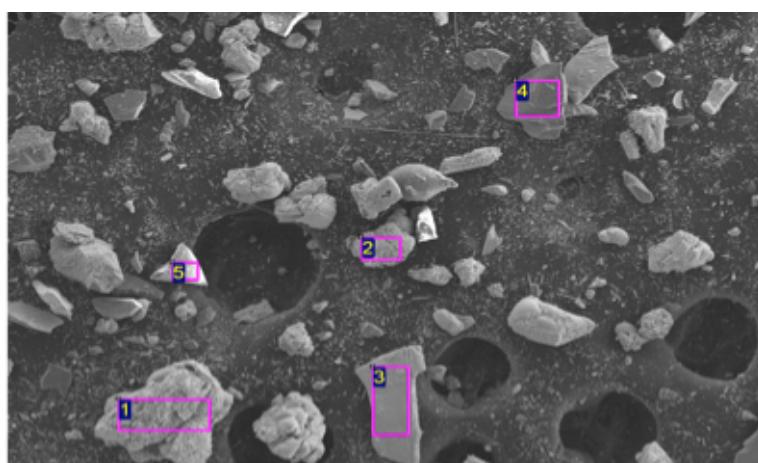


Figura 2.29: Vista de las muestras analizadas a 100 aumentos.

En la reacción se produce una reoxidación del catalizador como se aprecia en la tabla 2.5. Por otro lado se observa la adsorción de metales en el inerte, en su mayor parte molibdeno.

Tabla 2.5: Composición en peso y atómica de los distintos componentes de la muestra.

	O	Na	Al	Si	V	Mo	Sb
Espectro 1(% peso) Catalizador	39,41	-	-	-	5,53	46,19	8,87
Espectro 2 (% peso) Catalizador	43,74	-	-	-	5,07	42,01	9,18
Espectro 3(% peso) Catalizador	40,80	-	-	-	6,78	35,38	17,04
Espectro 4 (% peso) Inerte	67,83	2,70	0,79	25,62	0,26	2,80	-
Espectro 5 (% peso) Inerte	51,18	-	0,81	22,14	2,89	19,40	3,57
Espectro 1(% moles) Catalizador	78,79	-	-	-	3,47	15,40	2,33
Espectro 2 (% moles) Catalizador	81,69	-	-	-	2,97	13,08	2,25
Espectro 3(% moles) Catalizador	79,89	-	-	-	4,17	11,55	4,38
Espectro 4 (% moles) Inerte	79,50	2,20	0,55	17,11	0,10	0,55	-
Espectro 5 (% moles) Inerte	74,29	-	0,70	18,31	1,31	4,70	0,68

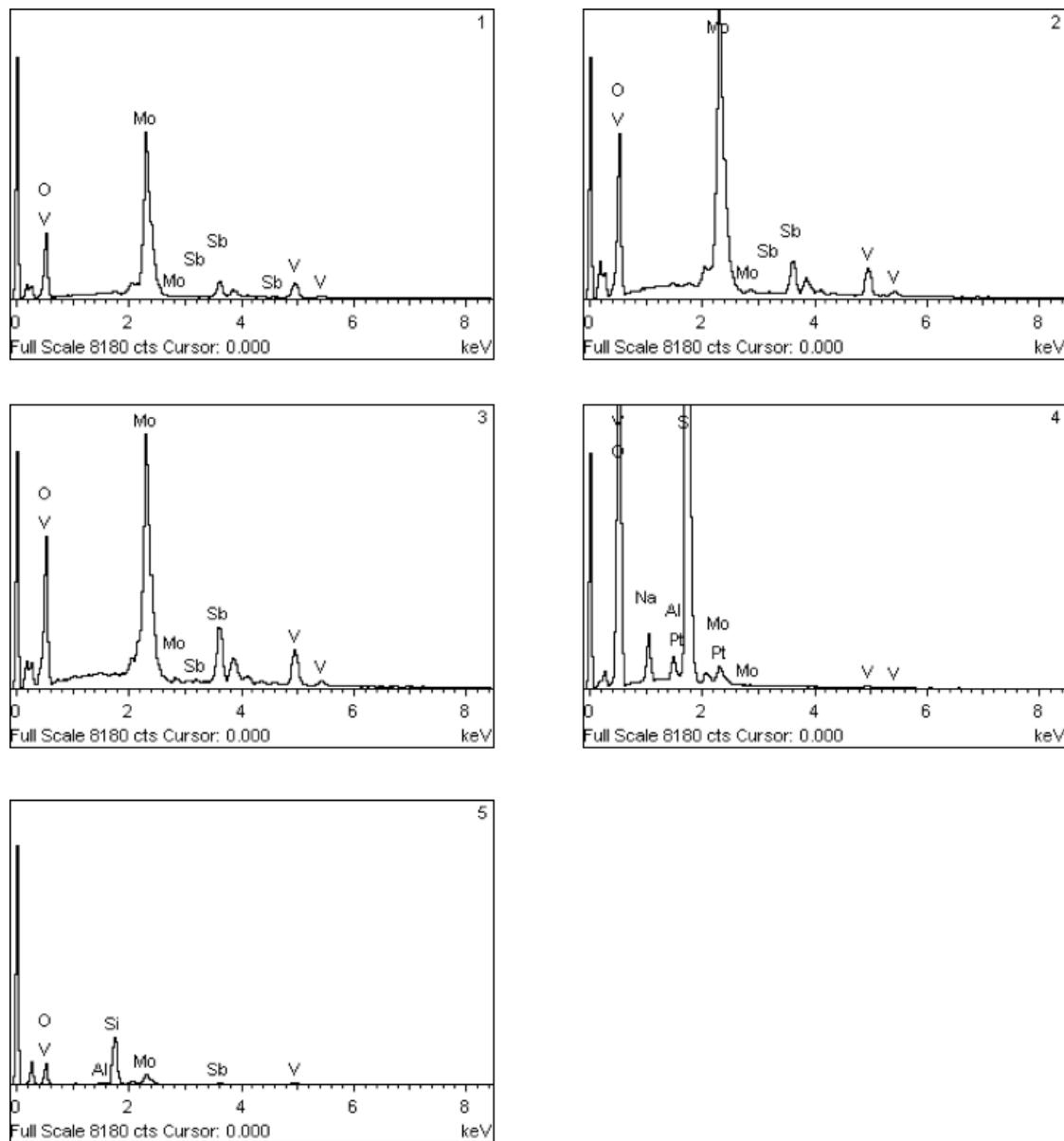


Figura 2.30: Representación de las intensidades de los distintos compuestos para el espectro 1, 2, 3, 4 y 5.

- Catalizador VPO fresco

En la figura 2.31 se indican las dos muestras analizadas para el catalizador de VPO fresco, numeradas como espectros 1 y 2 y cuya composición, tanto molar como en peso, se indica en la tabla 2.6.

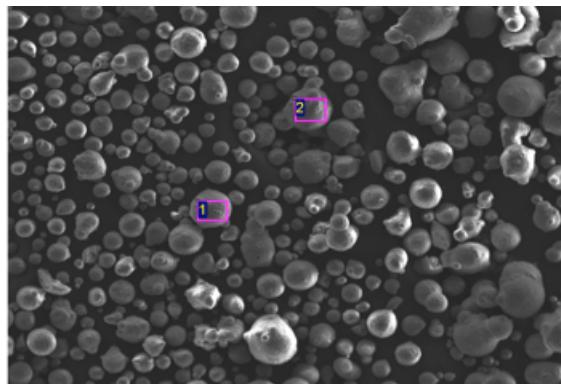


Figura2.31: Vista de las muestras analizadas a 100 aumentos.

Tabla 2.6: Composición en peso y atómica de los distintos componentes de la muestra.

	O	Si	P	V
Espectro 1 (% peso)	52,42	6,97	16,99	23,62
Espectro 2 (% peso)	55,88	6,86	14,52	22,74
Espectro 1 (% moles)	72,22	5,47	12,09	10,22
Espectro 2 (% moles)	75,07	5,25	10,08	9,60

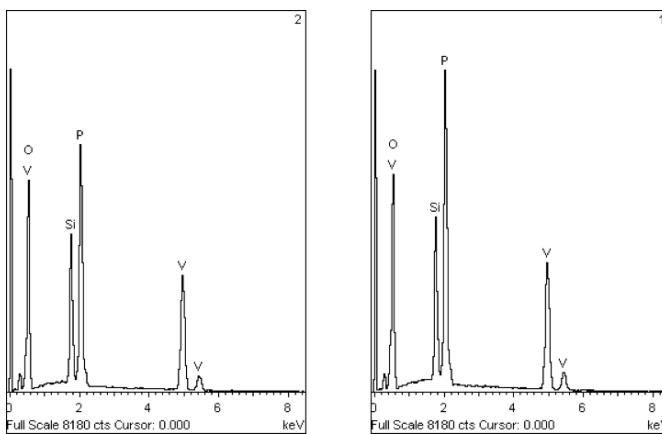


Figura2.32: Representación de las intensidades de los distintos compuestos para el espectro 1 y 2.

- Catalizador VPO usado + inerte

En la figura 2.33 se indican las cuatro muestras analizadas para el catalizador VPO usado junto con el inerte, se han numerado como espectros 1 y 2 las muestras de VPO y como 3 y 4 las muestras de inerte numeradas, cuya composición, tanto molar como en peso, se indica en la tabla 2.7.

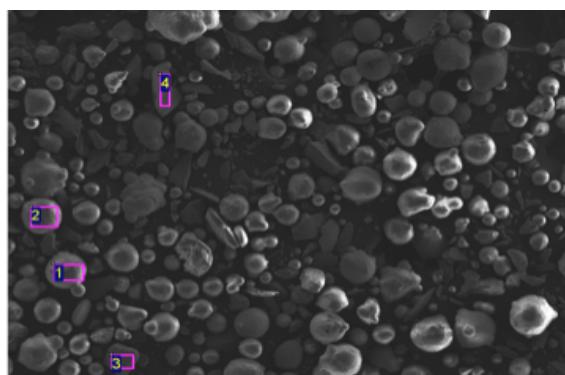


Figura 2.33: Vista de las muestras analizadas a 100 aumentos.

No se aprecia reoxidación del catalizador VPO en la reacción (tabla 2.7), pero si la transferencia de fósforo y vanadio al material utilizado como inerte (cuarzo).

Tabla 2.7: Composición en peso y atómica de los distintos componentes de la muestra.

	O	Na	Al	Si	P	V
Espectro 1 (% peso) Catalizador	52,99	-	-	7,41	16,44	23,16
Espectro 2 (% peso) Catalizador	50,99	-	-	8,34	16,30	24,37
Espectro 3 (% peso) Inerte	69,20	2,26	0,84	25,49	0,92	1,29
Espectro 4 (% peso) Inerte	64,61	1,05	0,73	21,16	5,12	7,33
Espectro 1 (% moles) Catalizador	72,61	-	-	5,79	11,64	9,97
Espectro 2 (% moles) Catalizador	71,01	-	-	6,62	11,72	10,66
Espectro 3 (% moles) Inerte	79,84	1,81	0,57	16,75	0,55	0,47
Espectro 4 (% moles) Inerte	78,05	0,88	0,53	14,56	3,19	2,78

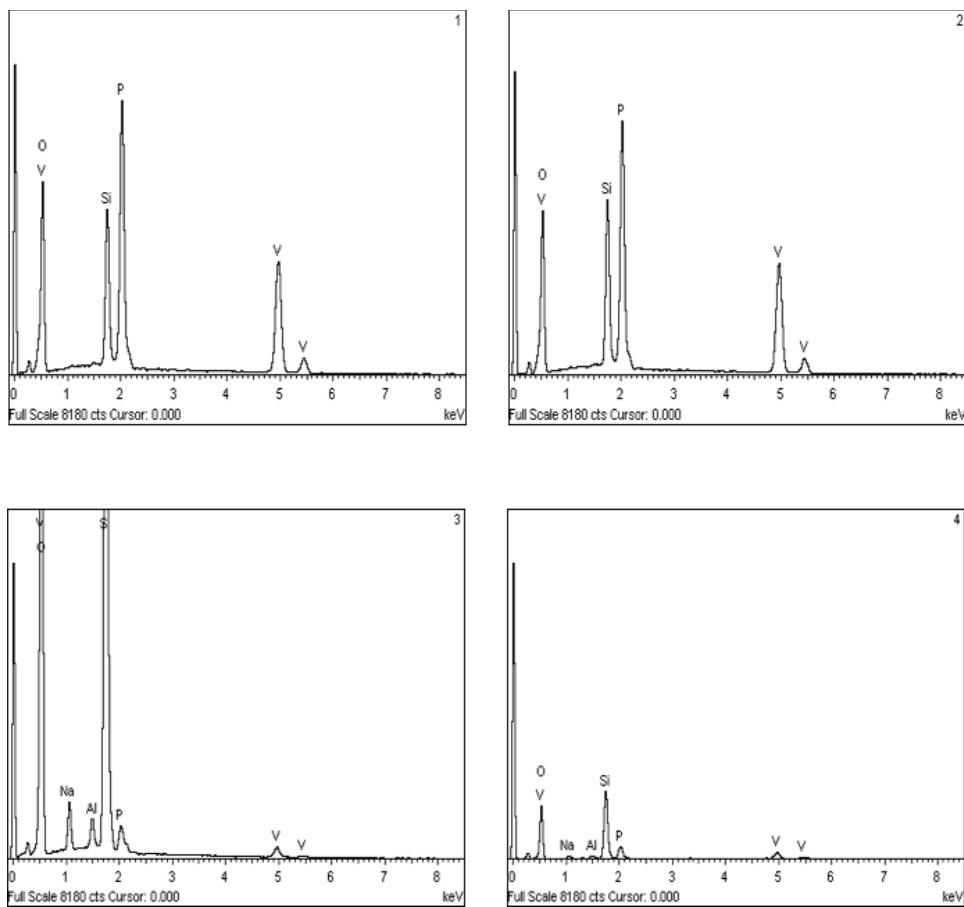


Figura 2.34: Representación de las intensidades de los distintos compuestos para el espectro 1, 2, 3 y 4.

- Inerte

En la figura 2.35 se indican las dos muestras analizadas para el material inerte, se han numerado como espectros 1 y 2 y su composición, tanto molar como en peso, se indica en la tabla 2.8.

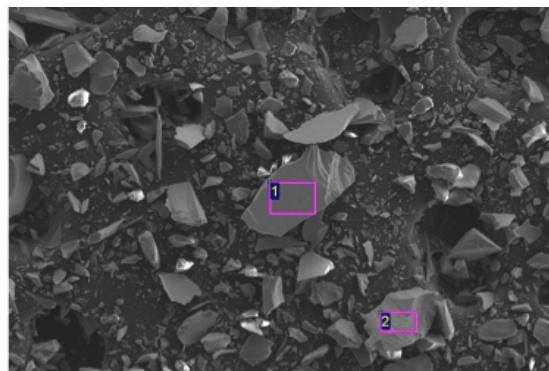


Figura 2.35: Vista de las muestras analizadas a 100 aumentos.

Tabla 2.8: Composición en peso y atómica de los distintos componentes de la muestra.

	O	Na	Al	Si
Espectro 1 (% peso)	64,19	2,72	0,92	32,16
Espectro 2 (% peso)	71,41	2,45	0,90	25,24
Espectro 1 (% moles)	75,76	2,23	0,64	21,56
Espectro 2 (% moles)	81,12	1,94	0,61	16,33

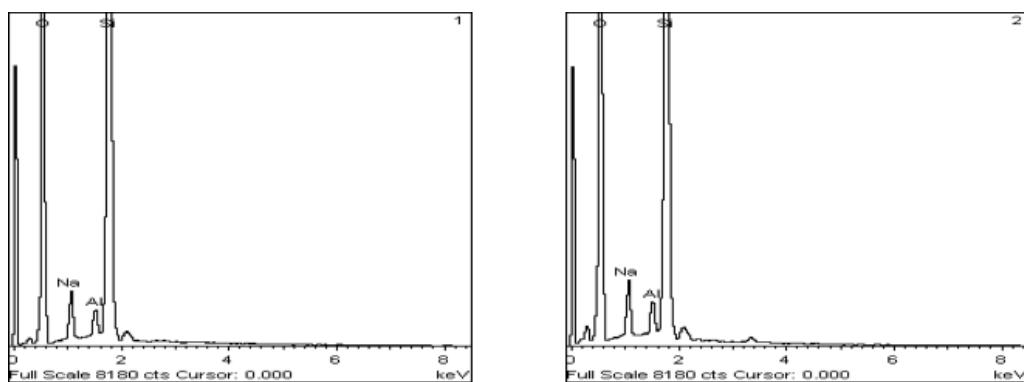


Figura 2.36: Representación de las intensidades de los distintos compuestos para el espectro 1 y 2.

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 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 Mo-V-Sb-Nb-O

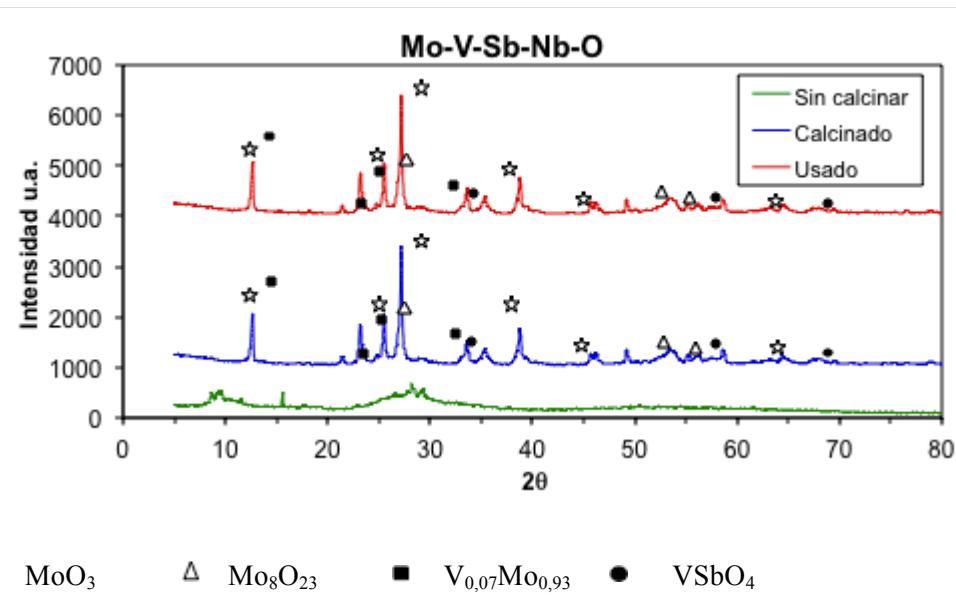


Figura 2.37: Espectro XRD para el catalizador Mo-V-Sb-Nb-O.

En la figura 2.37, la fase principal es MoO_3 seguido de $\text{V}_{0,07}\text{Mo}_{0,93}$. La calcinación del catalizador no produce un cambio en el área o en la distribución del catalizador. Se aprecia que al calcinar aparecen los distintos óxidos correspondientes al catalizador.

- Catalizador VPO

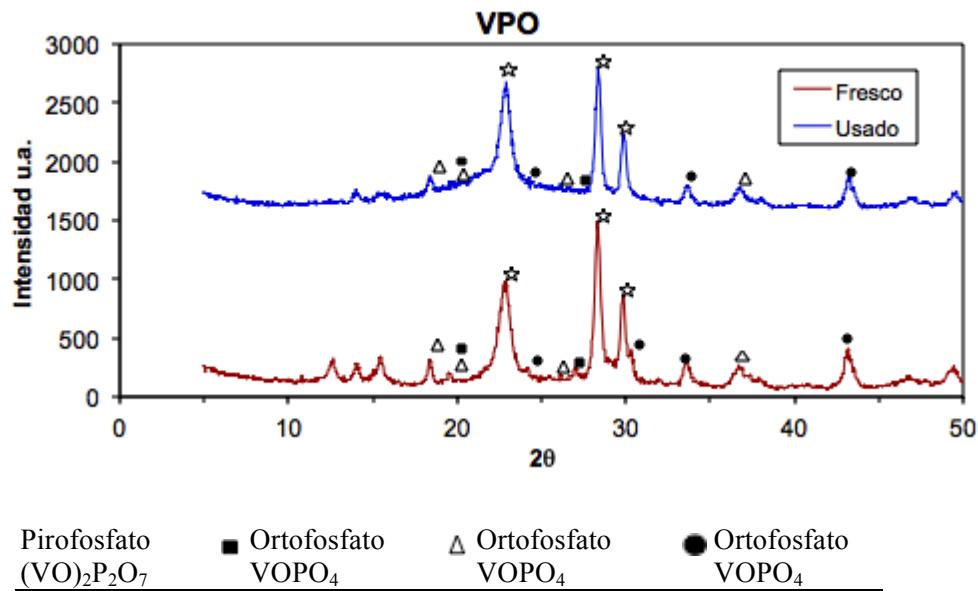


Figura 2.38: Espectro XRD para el catalizador VPO.

En la figura 2.38 se observan las distintas fases que constituyen el VPO: el pirofosfato y las diversas fases de ortofosfato. Lo que si se aprecia es que, tras ser usado, los picos son más anchos lo que indica una pérdida de cristalinidad debido al uso. En el usado se nota una cierta subida de la intensidad a partir de 15° que es debido al inerte.

- Inerte (cuarzo)

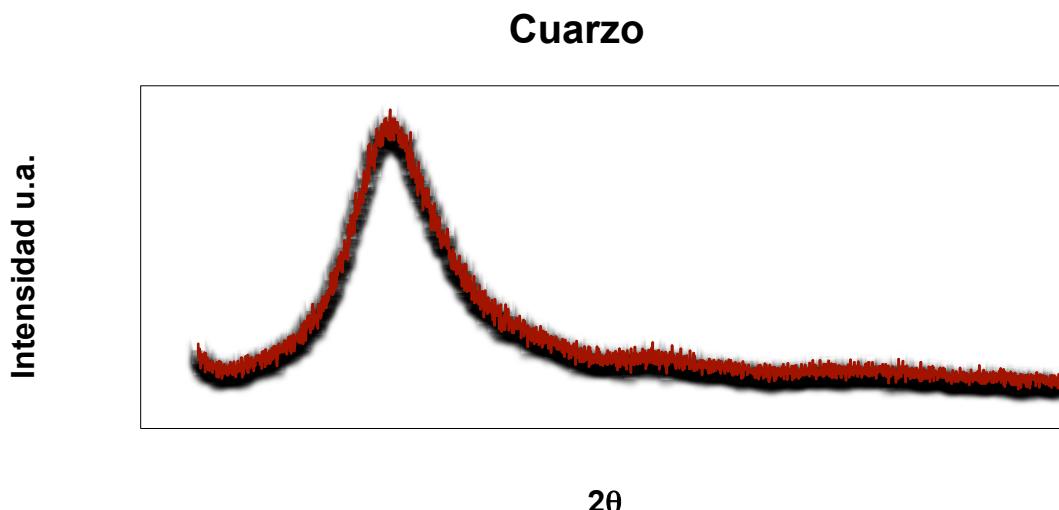


Figura 2.39: Espectro XRD para el inerte.

En la figura 2.39 se puede apreciar que el cuarzo es un cristal de gran tamaño pero que no interfiere en la caracterización de las muestras usadas.

2.4.3. 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 N₂ adsorbido como una monocapa de sólido a analizar, y esta cantidad de N₂ se relaciona con la superficie que presenta el catalizador.

Tabla 2.9: Área BET (m²/g) para los distintos catalizadores (frescos y usados) utilizados en este estudio, calcinados a 550°C.

Muestra	Área BET (cm ² /g)	Área BET calculada (cm ² /g)
1	4,79	4,79
2	16,57	16,57
3	7,18	13,37
4	34,19	34,19
5	13,55	26,11
6	0,99	0,99

Muestra 1: Catalizador óxido mixto de Mo-V-Sb-Nb fresco sin calentar.

Muestra 2: Catalizador óxido mixto de Mo-V-Sb-Nb fresco calcinado.

Muestra 3: Catalizador óxido mixto de Mo-V-Sb-Nb usado + cuarzo machacado.

Muestra 4: Catalizador VPO fresco.

Muestra 5: Catalizador VPO usado + cuarzo machacado.

Muestra 6: Cuarzo machacado.

Como en las muestras 3 y 5 había cuarzo, que se había añadido para proporcionar un mayor tiempo de contacto, se debe restar la contribución del cuarzo a esa área. Para ello, la mejor manera es hacer una media ponderada usando la ecuación 2.1. Basta con saber el porcentaje de cuarzo que hay en la muestra para obtener esta área BET "calculada".

$$\text{Área calculada} = \frac{(\text{Área obtenida} \cdot 100 - (\% \text{ peso cuarzo} \cdot \text{área cuarzo}))}{(100 - \% \text{ peso cuarzo})} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Así, por ejemplo, para la muestra 3 se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Área calculada} = \frac{(7,18 \cdot 100 - (50 \cdot 0,99))}{(100 - 50)} = 13,37$$

Con los valores obtenidos se completa la tabla 2.9, donde se puede apreciar como el area superficial se cuadriplica en la calcinación del catalizador de oxidos mixtos y se reduce ligeramente después de su utilización en la oxidación de propano. Por otro lado se observa como el catalizador VPO tiene una mayor área superficial tanto como después de su uso.

2.5. DESCRIPCION DEL MÉTODO EXPERIMENTAL.

Como ya se ha indicado en los objetivos de este trabajo se va a seleccionar el catalizador más adecuado para la oxidación selectiva de propano. Para ello se va a estudiar el comportamiento a diferentes temperaturas de reacción (375°C, 400°C y 425°C) y también según el porcentaje de agua (12,73%, 16,51% y 20,57%).

En todos los experimentos se utiliza helio como gas portador y han sido realizados en la instalación de las figuras 2.3 y 2.4 en las que solo cambia el helio que se usa para saturar el agua en la figura 2.3 se usa helio de dilución y en la figura 2.4 se usa helio de carrier. Se sigue la misma secuencia experimental consistente 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 1 g de catalizador MoVSbNbO y 1 g de inerte y para el caso del VPO se carga con 2,5 g de catalizador y 2,5 g de inerte. 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°C/min. También se establece la temperatura deseada en el controlador de temperatura de la placa calefactora que calienta el agua.
2. Reacción: Una vez alcanzadas las temperaturas deseadas se hace pasar, cambiando la posición de la válvula V8, entre 15 y 40 pulsos de la mezcla a reaccionar, cuya composición es variable dependiendo del experimento: 40-59 % He, 0-41,6 % O₂, 8,4-59,8 % C₃H₈. Cada pulso se corresponde a un volumen de 1 ml (1 minuto de carga y 1 minuto de descarga). Se hace el seguimiento de los productos de reacción mediante el espectrómetro de masas (MS), comprobando que la señal de propano (masa 29) al principio desaparece y poco a poco va aumentando llegando a un valor constante. Posteriormente se hace pasar, cambiando la válvula V10, 5 pulsos de la misma corriente 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. Oxidación: Se hace pasar, abriendo la válvula V4, 25 pulsos de O₂/He 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 y cuantificar la cantidad de coque que se hubiera depositado en cada uno de los catalizadores, ya que se consume en este proceso. Este paso sólo se realiza con el catalizador VPO.

Posteriormente se hace pasar, cambiando la válvula V10, 5 pulsos de la misma cantidad por el bypass que servirán de pico de referencia sin consumo.

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

4.Apagado: Se enfriá el sistema con una corriente de 25 ml/min de He carrier.

2.6. CALCULOS REALIZADOS.

1. Conversión:

$$X_{C_3H_8} = \text{Conversión de } C_3H_8 (\%) = \left(1 - \frac{\text{area}_{\text{pico}}}{\text{area}_{\text{referencia}}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.2}$$

La conversión de C_3H_8 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 conversión).

2. Número de moles que se consumen:

$$n_0 = \text{mmoles totales alimentados} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{\left(\frac{P_{\text{lab}}}{760}\right) * 1}{0.082 * (T_{\text{lab}} + 273)} \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$n_{C_3H_8} = \text{mmol consumidos de } C_3H_8 = \frac{\text{area}_{\text{referencia}}}{100} \cdot X_{C_3H_8} \cdot n_0 \quad \text{Ec. 2.4}$$

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.

$X_{C_3H_8}$ = Fracción molar de C_3H_8 que se utiliza (véase tabla 3.1)

Tabla 3.1: Fracciones molares de los reactivos usados para calibrar las áreas.

REACTIVO	x_i con O_2	x_i sin O_2
C_3H_8	0,4851	0,597
CO	0,05	
CO_2	0,05	

3. Selectividades:

$$n_{CO} = \text{mmol aparecen CO} = \frac{\text{area}_{\text{pico}} \cdot x_{CO} \cdot n_0}{\text{area}_{\text{referencia}}} \quad \text{Ec. 2.5}$$

$$n_{CO_2} = \text{mmol aparecen } CO_2 = \frac{\text{area}_{\text{pico}} \cdot x_{CO_2} \cdot n_0}{\text{area}_{\text{referencia}}} \quad \text{Ec. 2.6}$$

$$n_{C_3H_6} = \text{mmol aparecen } C_3H_6 = \frac{\text{area}_{\text{pico}} \cdot x_{C_3H_6} \cdot n_0}{\text{area}_{\text{referencia}}} \quad \text{Ec. 2.7}$$

$$S_{CO} = \text{Selectividad CO (\%)} = \frac{n_{CO} \cdot 1}{(n_{CO} \cdot 1 + n_{CO_2} \cdot 1 + n_{C_3H_6} \cdot 3)} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.8}$$

$$S_{CO_2} = \text{Selectividad CO}_2 (\%) = \frac{n_{CO_2} \cdot 1}{(n_{CO} \cdot 1 + n_{CO_2} \cdot 1 + n_{C_3H_6} \cdot 3)} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.9}$$

$$S_{C_3H_6} = \text{Selectividad C}_3\text{H}_6(\%) = \frac{n_{C_3H_6} \cdot 3}{(n_{CO} \cdot 1 + n_{CO_2} \cdot 1 + n_{C_3H_6} \cdot 3)} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.10}$$

Como se puede apreciar en el cálculo de las selectividades se ha despreciado la cantidad de coque producida.

4. Miligramos de coque:

$$\text{mg coque} = \text{mg consumidos de O}_2 = (n_{CO_2} + n_{CO}) / 2 \cdot 0,12 \quad \text{Ec. 2.11}$$

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Se han llevado una serie de experimentos en un reactor de lecho fijo para dos catalizadores: MoVSbNbO y VPO. También se ha variado la temperatura de reacción, el porcentaje de agua y la concentración de los distintos reactivos (C_3H_8 , O_2 y He). El principal objetivo era la producción de ácido acrílico aunque no se ha podido llegar a obtener. Los principales productos obtenidos han sido CO, CO_2 y C_3H_6 siendo éste último el producto intermedio y precursor para la producción de ácido acrílico (véase figura 1.9). Para el cálculo de selectividades se han utilizado las ecuaciones del apartado 2.6.

3.1. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR MoVSbNbO.

Para la primera serie de ensayos se ha utilizado un catalizador preparado de MoVSbNbO, introduciéndose 1gr de catalizador junto con 1 gr de inerte en un reactor de lecho fijo soportado con fibra de vidrio. A partir de estas condiciones se han llevado a cabo 3 ensayos (A, B y C) cada uno de ellos con una composición, temperatura de reacción y porcentaje de vapor de agua distinto. El equipo usado es el de la figura 2.3 en la que se usa Helio de dilución para saturar el agua.

Como se puede apreciar en la tabla 3.1 en los ensayos A y B se estudia el efecto de la adición de vapor de agua, con y sin participación de O₂ en la reacción. Por otro lado en el ensayo C se estudia el efecto de la temperatura de reacción, manteniéndose constantes el resto de las variables.

Tabla 3.1: Condiciones de operación para cada ensayo realizado para el catalizador MoVSbNbO.

ENSAYO	Composición	Temperatura reacción	Variable
	Reacción		
A	16,67% O ₂ , 27,9% He, 42,7 % C ₃ H ₈ y 12,73% H ₂ O	400°C	% Vapor de agua
	15,13% O ₂ , 26,98% He, 41,38 % C ₃ H ₈ y 16,51% H ₂ O		
	14,1% O ₂ , 26,03% He, 39,3 % C ₃ H ₈ y 20,57 % H ₂ O		
B	34,66% He, 52,61% C ₃ H ₈ y 12,73% H ₂ O	400°C	% Vapor de agua
	33,5% He, 49,99% C ₃ H ₈ y 16,51% H ₂ O		
	31,34% He, 48,09% C ₃ H ₈ y 20,57% H ₂ O		
C	31,34% He, 48,09% C ₃ H ₈ y 20,57% H ₂ O	Variable (375°C, 400°C y 425°C)	T ^a de reacción

3.1.1. Ensayos tipo A.

Se han realizado 3 experimentos en los que se ha utilizado una corriente gas con O₂, He y C₃H₈ con diferentes composiciones cada experimento. La temperatura de reacción se ha mantenido constante a 400°C y se ha variado el porcentaje de vapor de agua (12,73%, 16,51% y 20,57%).

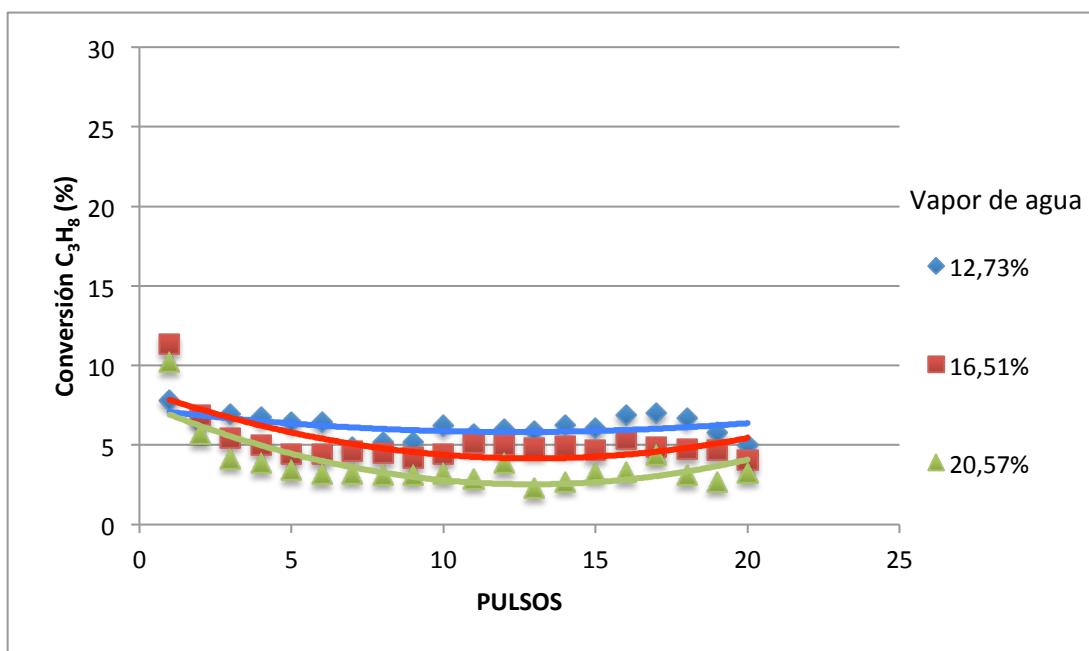
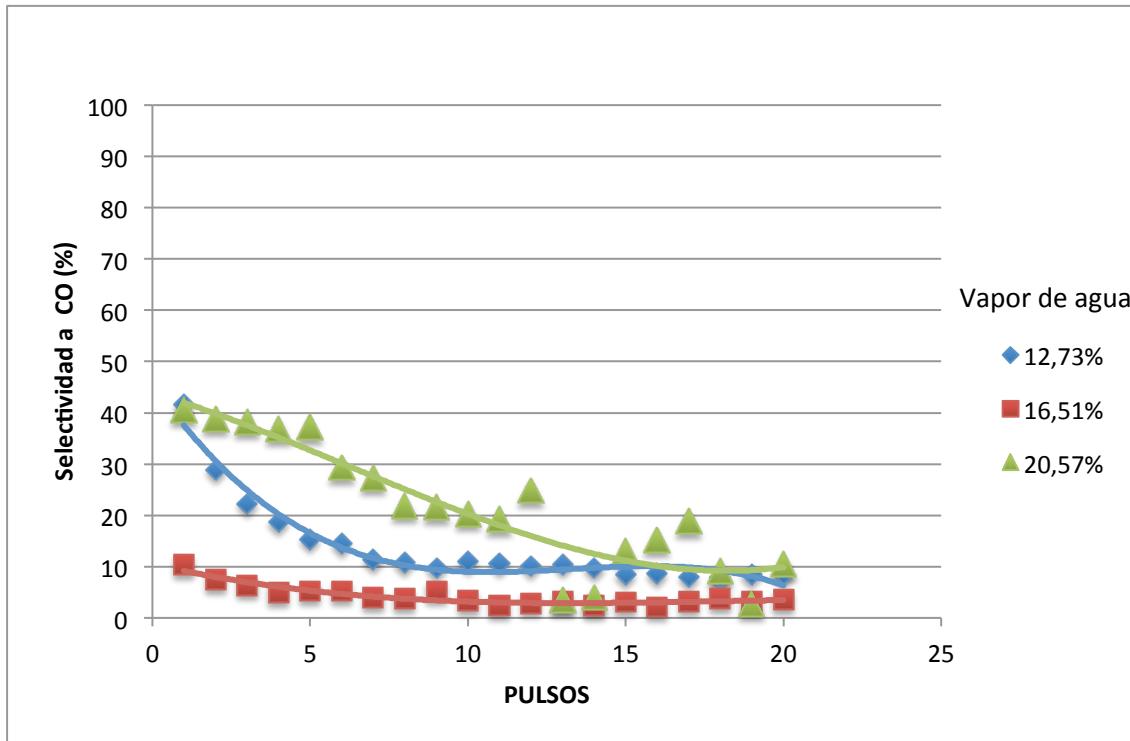
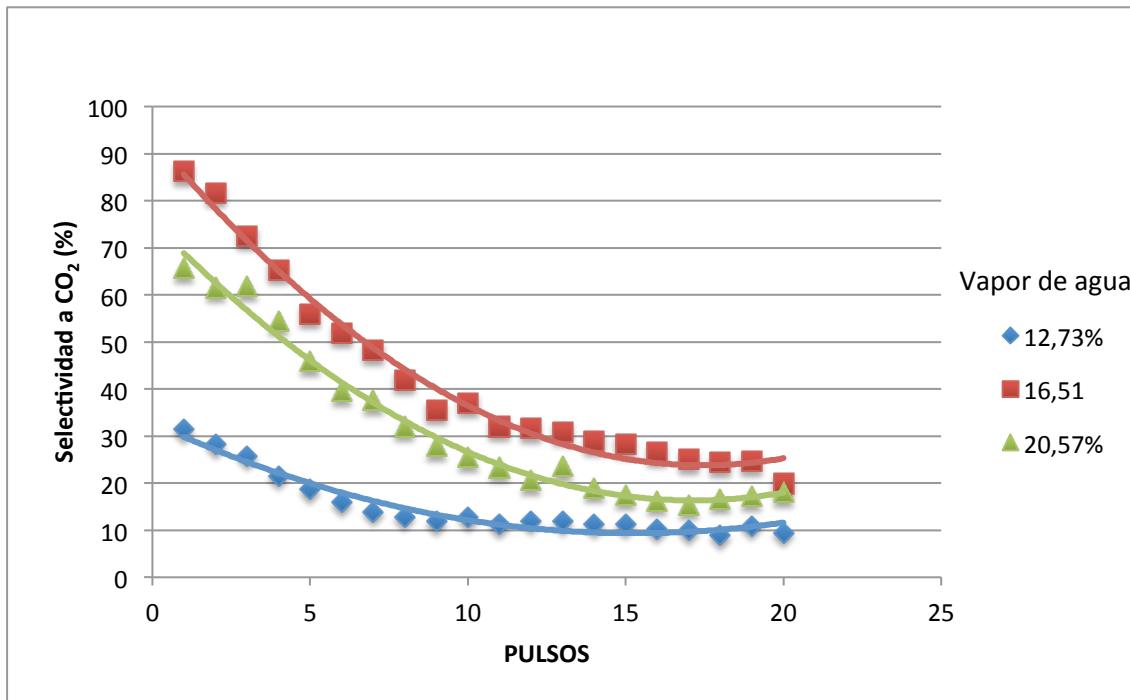


Figura 3.1: Conversión de C₃H₈ frente al número de pulsos alimentados (T=400°C, presencia de O₂).

En la figura 3.1 se puede observar que el porcentaje de agua influye poco en la conversión de C₃H₈ ya que mantiene valores muy similares, que oscilan en torno al 5 %. Con respecto a la selectividad a CO_x, se aprecia en la figura 3.2 que las altas concentraciones de vapor de agua favorecen la formación de CO, mientras que la selectividad a CO₂ se ve incrementada por porcentajes cercanos al 16,5 % (figura 3.3). Para ambos óxidos de carbono la selectividad disminuye con el número de pulsos.

Figura 3.2: Selectividad a CO frente al número de pulsos alimentados ($T=400^{\circ}\text{C}$).Figura 3.3: Selectividad a CO_2 frente al número de pulsos alimentados ($T=400^{\circ}\text{C}$).

Al contrario que para los COx, la selectividad a propileno aumenta con el número de pulsos (figura 3.4) y se incrementa a bajas concentraciones de vapor de agua, llegándose a alcanzar selectividades superiores al 80%.

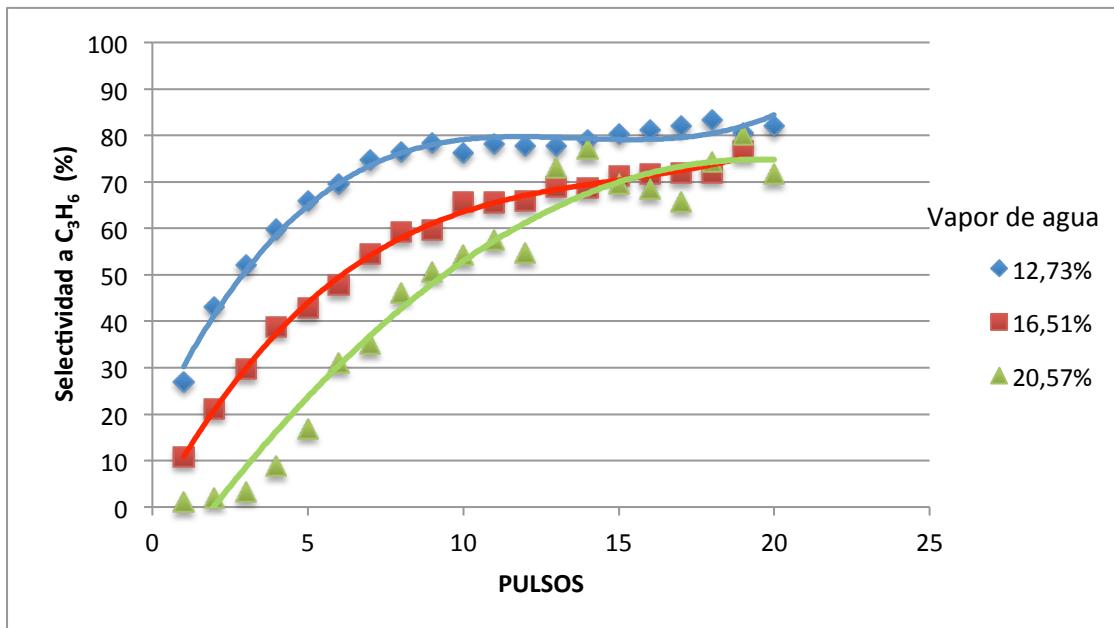


Figura 3.4: Selectividad a C_3H_6 frente al número de pulsos alimentados ($T=400^\circ C$).

En la tabla 3.2 se muestran los mmol consumidos de reactivo y los mmol de producto que se producen en los 50 pulsos de cada experimento. El cálculo de los mmol se ha realizado gracias a las ecuaciones 2.4 a 2.7.

Tabla 3.2: Consumo de reactivos (C_3H_8) y productos generados (CO, CO_2 y C_3H_6) en función de el porcentaje de vapor de agua, usando catalizadores MoVSbNbO ($T=400^\circ C$).

	Contenido de vapor de agua		
	12,73 %	16,51 %	20,57 %
mmol consumidos C_3H_8	0,00024	0,01402	0,05918
mmol CO aparecen	0,00891	0,00246	0,00934
mmol CO_2 aparecen	0,00959	0,02410	0,01379
mmol C_3H_6 aparecen	0,01460	0,00853	0,00501

3.1.2. Ensayos tipo B.

Se han realizado 3 ensayos en los que no se ha introducido oxígeno molecular, de tal forma que el gas reaccionante estaba formado por He y C₃H₈. La temperatura de reacción se ha mantenido constante a 400°C y se ha variado el porcentaje de vapor de agua (12,73%, 16,51% y 20,57%).

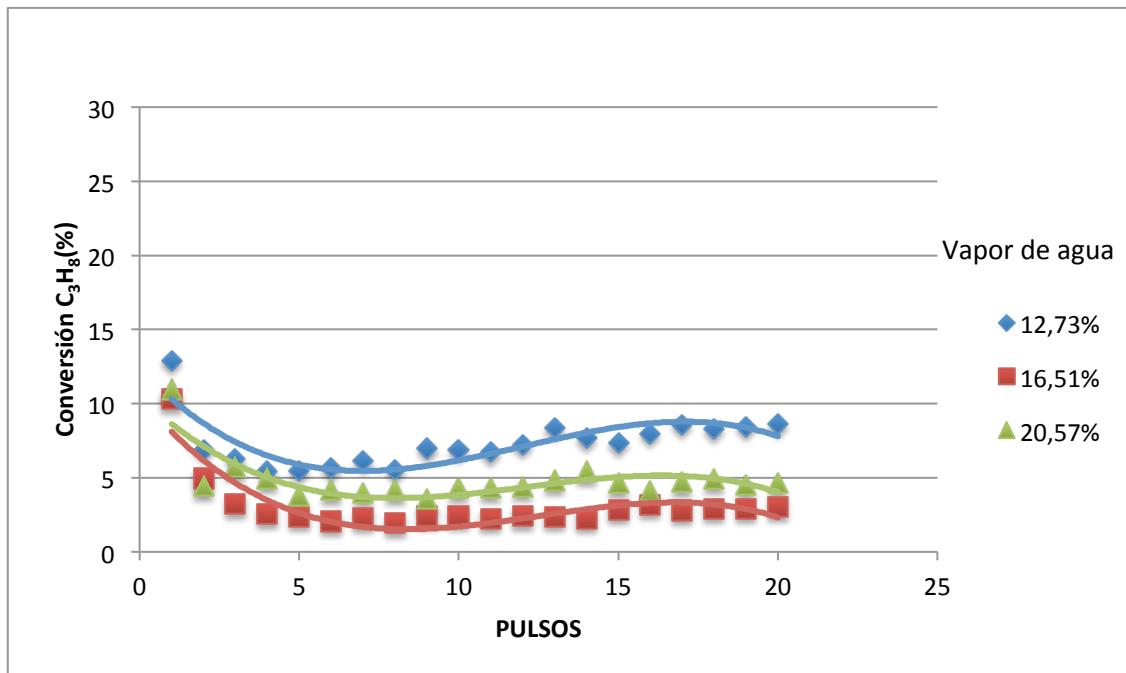
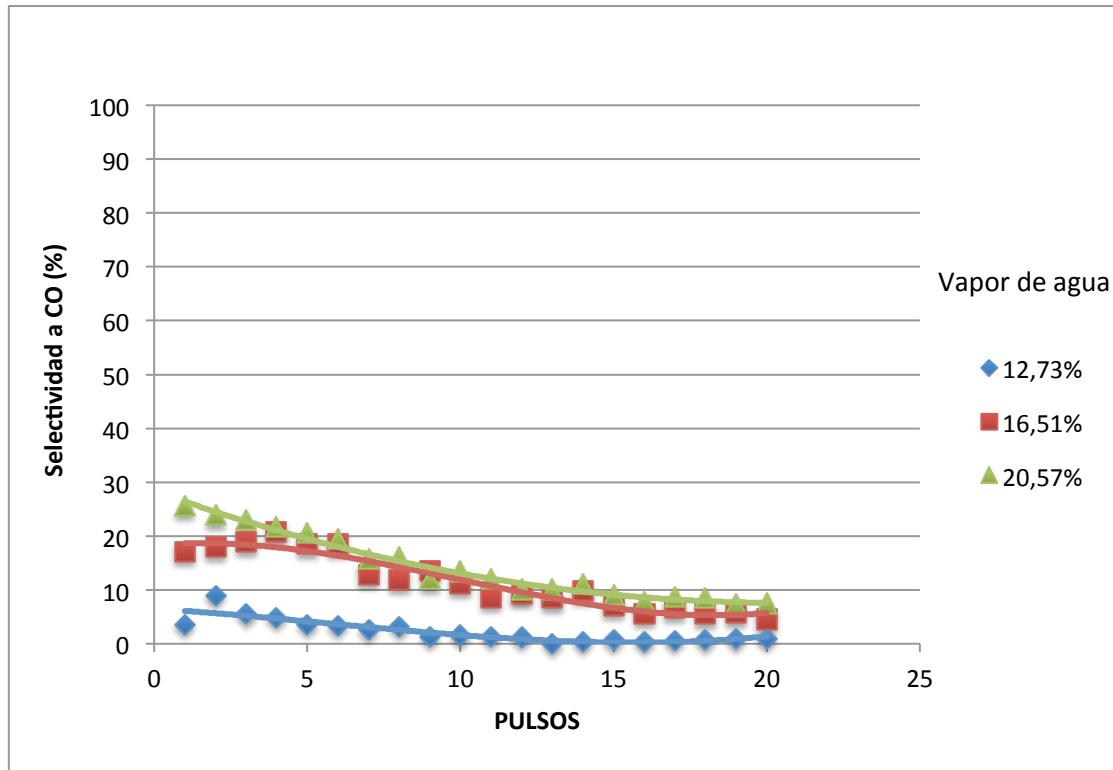
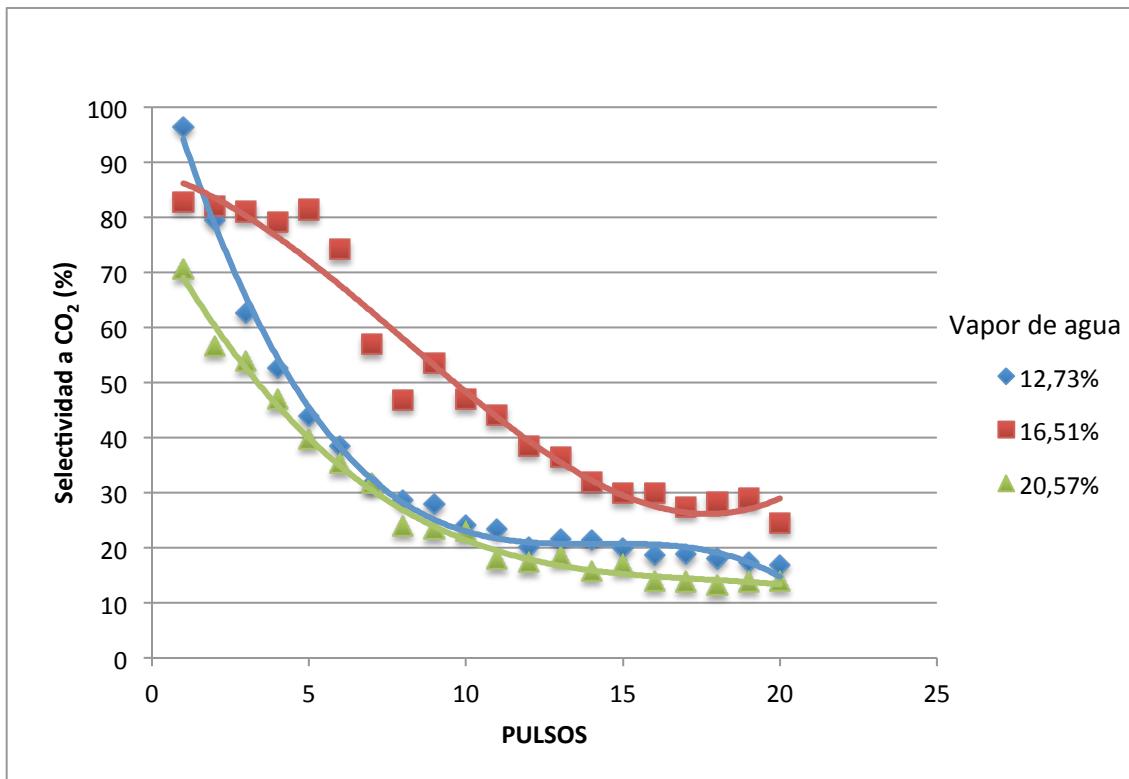


Figura 3.5: Conversión de C₃H₈ frente al número de pulsos alimentados (T=400°C, 0% de O₂).

Al igual que en los ensayos tipo A, la máxima conversión se alcanza con 12,73% de vapor de agua. Se produce una caída de la conversión en los primeros pulsos aunque se recupera posteriormente.

El hecho de no introducir O₂ como reactivo hace que la selectividad a CO disminuya desde el 40 % (figura 3.2) hasta valores por debajo del 30 % (figura 3.6). Al igual que para los ensayos tipo A, la selectividad a CO se ve favorecida por altas concentraciones de vapor de agua, disminuyendo ésta con el número de pulsos.

Figura 3.6: Selectividad a CO frente al número de pulsos alimentados ($T=400^{\circ}\text{C}$, 0% de O_2).Figura 3.7: Selectividad a CO_2 frente al número de pulsos alimentados ($T=400^{\circ}\text{C}$, 0% de O_2).

En la figura 3.7 se observa una selectividad a CO₂ muy alta al principio y como va disminuyendo a lo largo de los pulsos, esto es debido a que al principio todo el propano que reacciona se transforma en CO₂ y a medida que aumentan los pulsos, este propano reacciona para formar propileno. Al igual que en los ensayos tipo A, sino se adiciona O₂, la selectividad a CO₂ se ve incrementada por contenidos intermedios de vapor de agua (16,5 %).

Con respecto al propileno, su selectividad aumenta con respecto al número de pulsos (figura 3.8), debido a que disminuye la de CO_x, obteniéndose resultados similares a los obtenidos con la presencia de O₂ (figura 3.4); así en ambos casos la producción de propileno se ve favorecida por los bajos contenidos de vapor de agua.

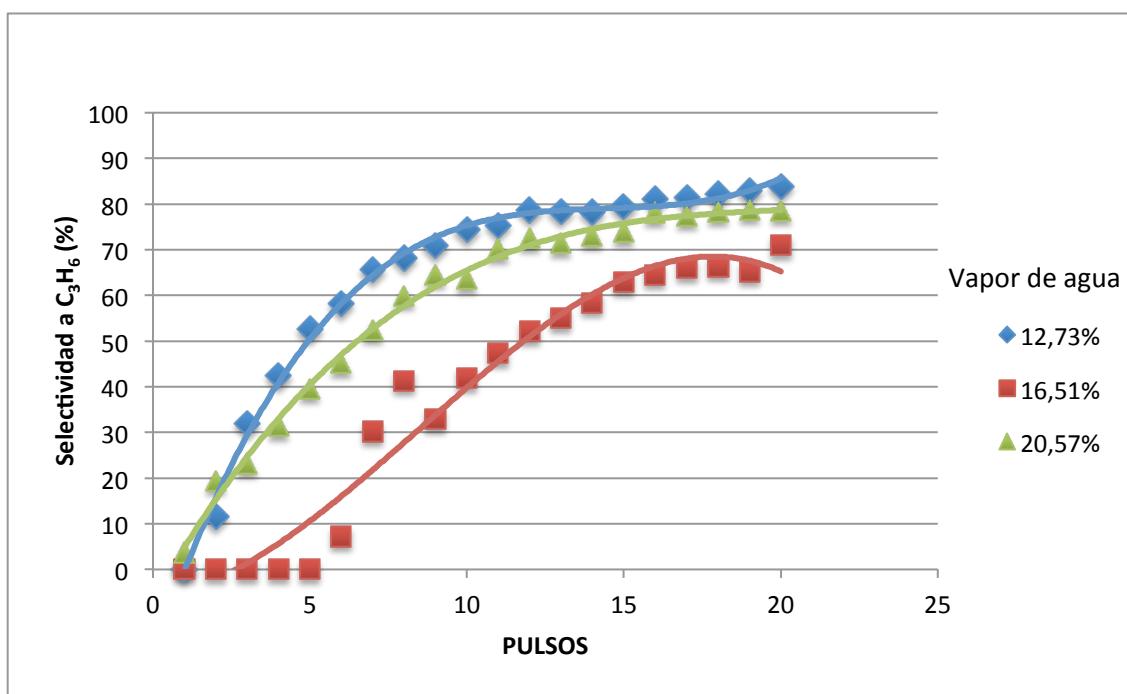


Figura 3.8: Selectividad a C₃H₆ frente al número de pulsos (T=400°C, 0% de O₂).

En la tabla 3.3 se muestran los mmol consumidos de reactivo y los mmol de producto que se producen en la totalidad de cada experimento (20 pulsos); dichas cantidades se han calculado utilizando las ecuaciones del apartado 2.6.

En este caso se aprecia que la ausencia de oxígeno molecular hace que se produzca una mayor conversión global a bajos contenidos de vapor de agua. Con respecto a los productos, los bajos porcentajes de vapor de agua favorecen la formación de dióxido de carbono y propileno y disminuye la aparición de CO.

Tabla 3.3: Consumo de reactivos (C_3H_8) y productos generados (CO , CO_2 y C_3H_6) en función de el porcentaje de saturación del agua, usando catalizadores $MoVSbNbO$ ($T=400^\circ C$, 0% de O_2).

	Contenido de vapor de agua		
	12,73 %	16,51 %	20,57 %
mmol consumidos C_3H_8	0,06317	0,01420	0,02324
mmol CO aparecen	0,00144	0,00383	0,00730
mmol CO_2 aparecen	0,02394	0,01702	0,01512
mmol C_3H_6 aparecen	0,01206	0,00336	0,00877

3.1.3. Ensayos tipo C.

Se han realizado 3 ensayos sin O₂ en los que se ha utilizado una corriente gas con la composición: 31,34% He y 48,09% C₃H₈. El porcentaje de vapor de agua se ha mantenido constante a 20,57% y se ha variado la temperatura de reacción (375°C, 400°C y 425°C).

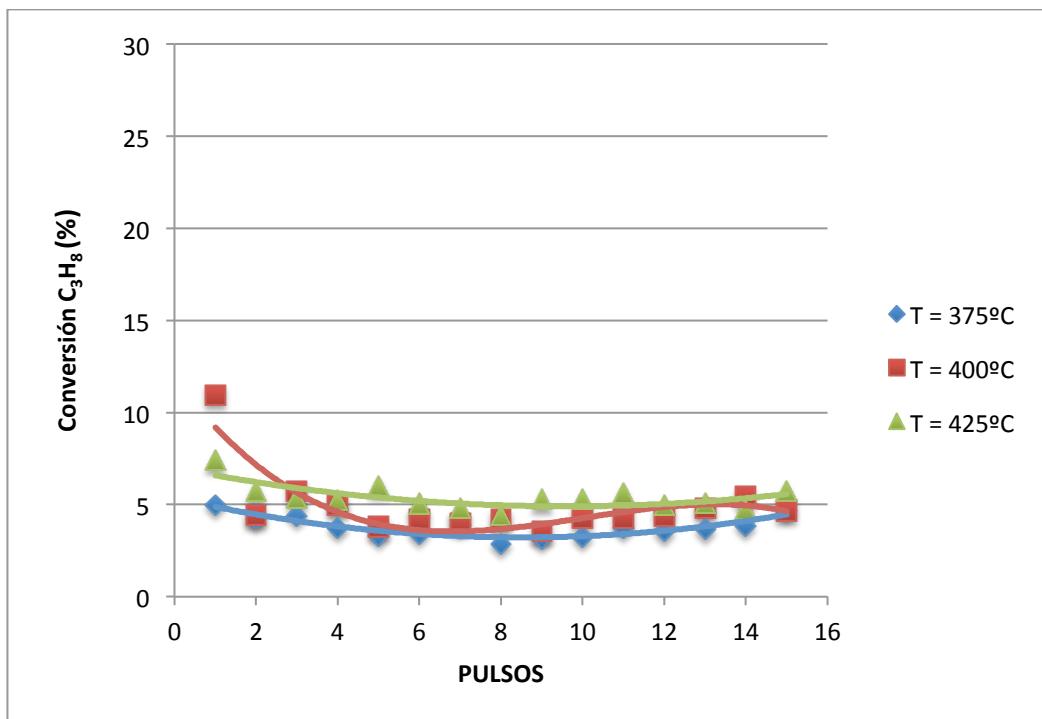


Figura 3.9: Conversión de C₃H₈ frente al número de pulsos alimentados (20,57 % de H₂O, 0% de O₂).

Como se aprecia en la figura 3.9, la conversión de propano no se ve apenas influenciada por la temperatura del reactor, obteniéndose en todos los casos valores por debajo del 10 %.

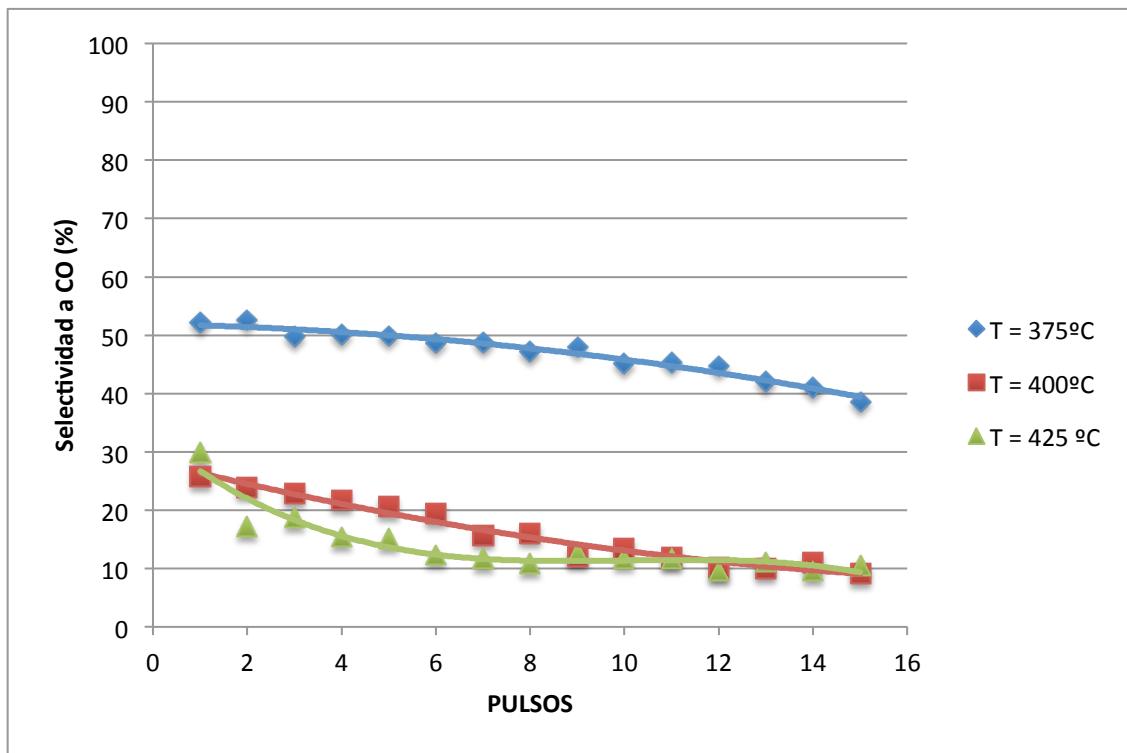


Figura 3.10: Selectividad a CO frente al número de pulsos alimentados (20,57 % de H_2O , 0% de O_2).

La temperatura afecta de forma muy diferente a cada uno de los productos de reacción, así temperaturas altas (425°C) favorecen la producción de propileno (figura 3.12), temperaturas intermedias (400°C) el CO_2 (figura 3.11) y bajas (375°C) mejoran la selectividad a CO (figura 3.10).

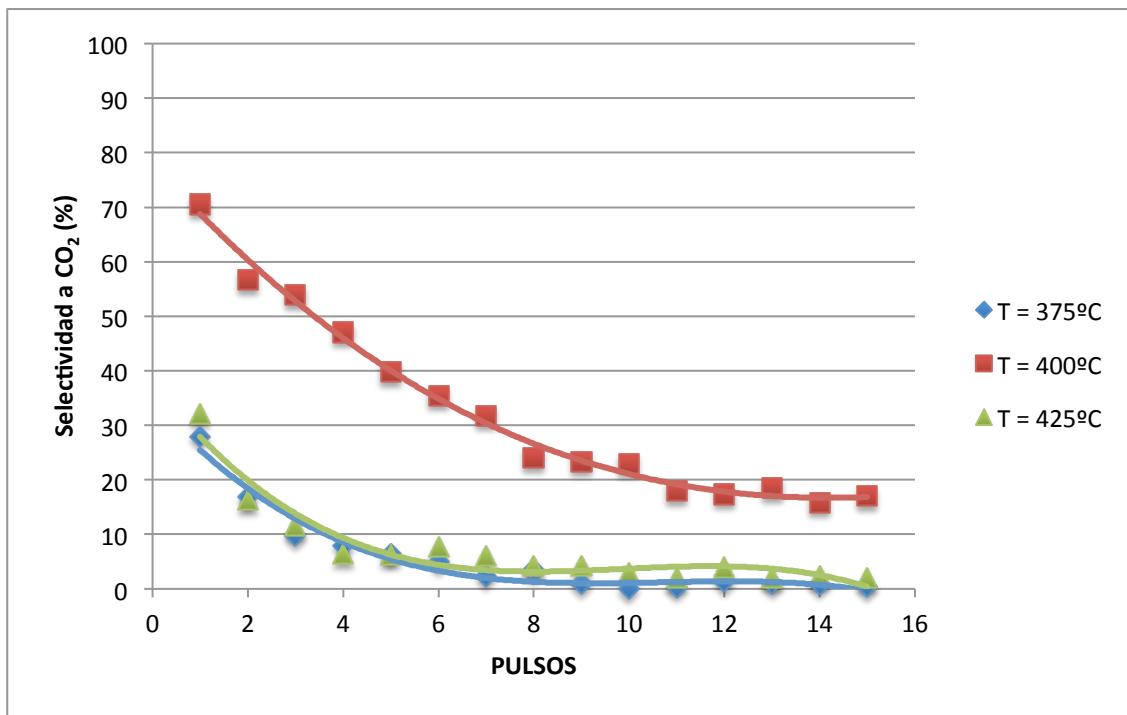


Figura 3.11: Selectividad a CO_2 frente al número de pulsos alimentados (20,57 % de H_2O , 0% de O_2).

El comportamiento de la selectividad frente al número de pulsos también depende del producto estudiado, de forma que disminuye para los CO_x y aumenta para el propileno. Cabe destacar que pueden obtenerse selectividades de C_3H_6 cercanas al 90% si se trabaja a temperaturas de 425°C .

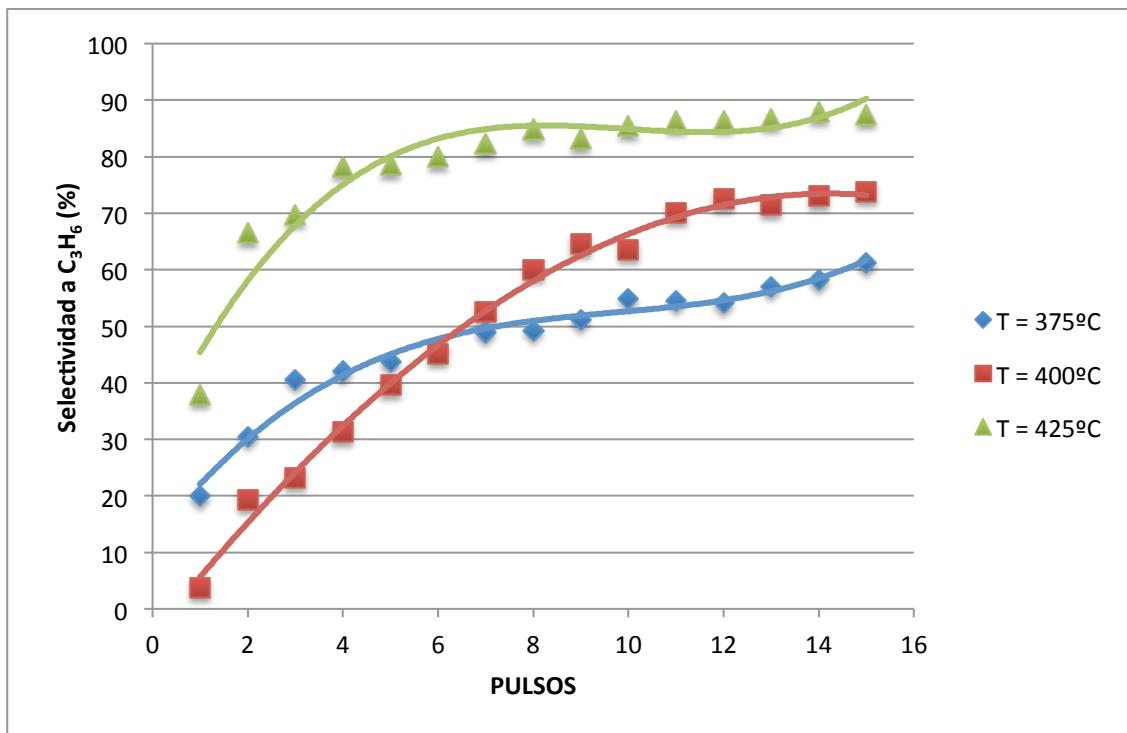


Figura 3.12: Selectividad a C_3H_6 frente al número de pulsos alimentados (20,57 % de H_2O , 0% de O_2).

Tabla 3.4: Consumo de reactivos (C_3H_8) y productos generados (CO , CO_2 y C_3H_6) en función de la temperatura de reacción, usando catalizadores $MoVSbNbO$ (20,57 % de H_2O , 0% de O_2).

	Temperatura de reacción		
	$375^\circ C$	$400^\circ C$	$425^\circ C$
mmol consumidos C_3H_8	0,00310	0,02077	0,04026
mmol CO aparecen	0,01342	0,00637	0,00588
mmol CO_2 aparecen	0,00179	0,01353	0,00329
mmol C_3H_6 aparecen	0,00446	0,00575	0,01053

En la tabla 3.4 se muestran los mmol consumidos de reactivo y los mmol de producto producidos en la totalidad de cada experimento. Se puede concluir que una mayor temperatura ($425^\circ C$) produce una mayor conversión de propano a propileno, disminuyendo la cantidad de productos finales (CO_x).

3.2. ENSAYOS REALIZADOS PARA EL CATALIZADOR VPO.

Para esta serie de ensayos se ha utilizado un catalizador comercial de VPO. Para ello, se han introducido 2,5 gr de catalizador junto con 2,5 gr de inerte en un reactor de lecho fijo soportado con fibra de vidrio. El equipo usado es el de la figura 2.4 en el que se usa helio de Carrier para saturar el agua.

Para este catalizador se han realizado 4 ensayos tipo denominados con las letras A, B, C y D y cuyas condiciones de operación se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5: Condiciones de operación para cada ensayo realizado con catalizador VPO comercial.

ENSAYO	Composición		Temperatura reacción	Variable
	Reacción	Oxidación		
A	36,47 % O ₂ , 43,35% He ,7,45% C ₃ H ₈ y 12,73% H ₂ O	-	400°C	% Vapor de agua
	34,7 % O ₂ , 41,59 % He ,7,2 % C ₃ H ₈ y 16,51% H ₂ O	-		
	31,01 % O ₂ , 39,46 % He ,6,96 % C ₃ H ₈ y 20,57% H ₂ O	-		
B	80,25% He, 7,02 % C ₃ H ₈ y 12,73%, H ₂ O	41,6% O ₂ , y 58,4% He	400°C	% Vapor de agua
	76,61% He, 6,88% C ₃ H ₈ y 16,51% H ₂ O	41,6% O ₂ , y 58,4% He		
	72,97% He, 6,46% C ₃ H ₈ y 20,57% H ₂ O	41,6% O ₂ , y 58,4% He		
C	31,34% He, 48,09% C ₃ H ₈ y 20,57% H ₂ O	-	375°C, 400°C y 425°C	T ^a de reacción
D	31,34% He, 48,09% C ₃ H ₈ y 20,57% H ₂ O	41,6% O ₂ , y 58,4% He	375°C, 400°C y 425°C	T ^a de reacción

En los ensayos tipo A y B se estudian el efecto del porcentaje de vapor de agua, con y sin adición de oxígeno molecular, mientras que en los ensayos C y D se estudia la influencia de la

temperatura de reacción con y sin adición de O₂. Por otro lado en los ensayos B y D se estudia la reacción posterior de oxidación/combustión del coque producido en la reacción inicial.

3.2.1. Ensayos tipo A.

Se han realizado 3 experimentos en los que se ha utilizado una corriente gas con O₂, He y C₃H₈. La temperatura de reacción se ha mantenido constante a 400°C y se ha variado el porcentaje de vapor de agua (12,73%, 16,51% y 20,57%).

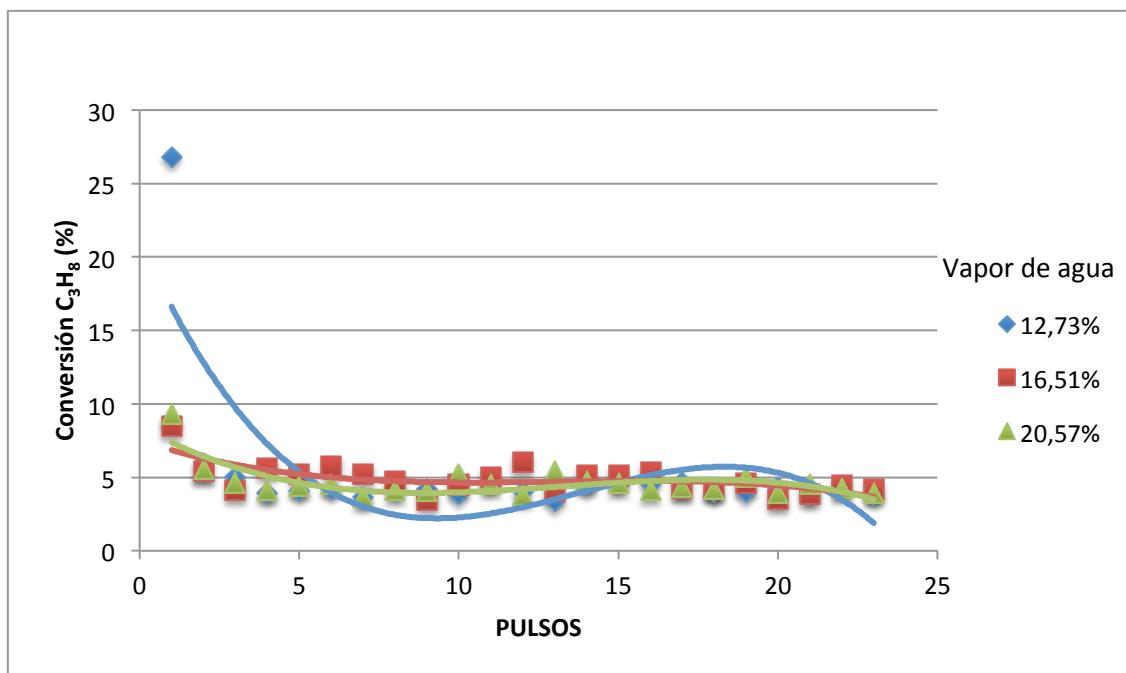
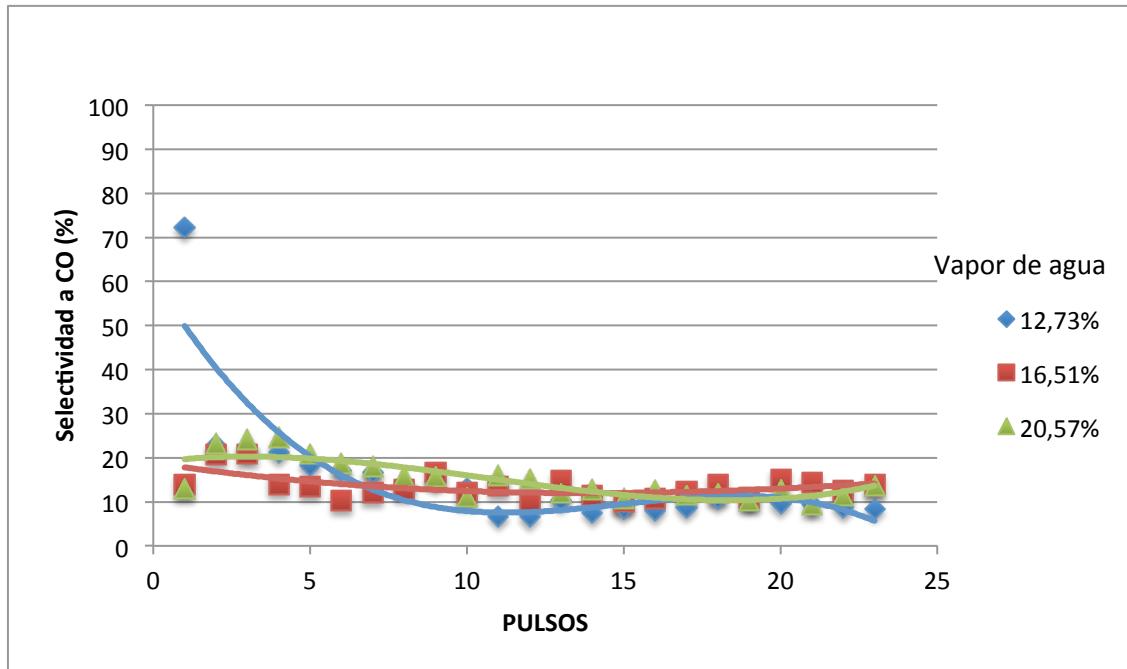
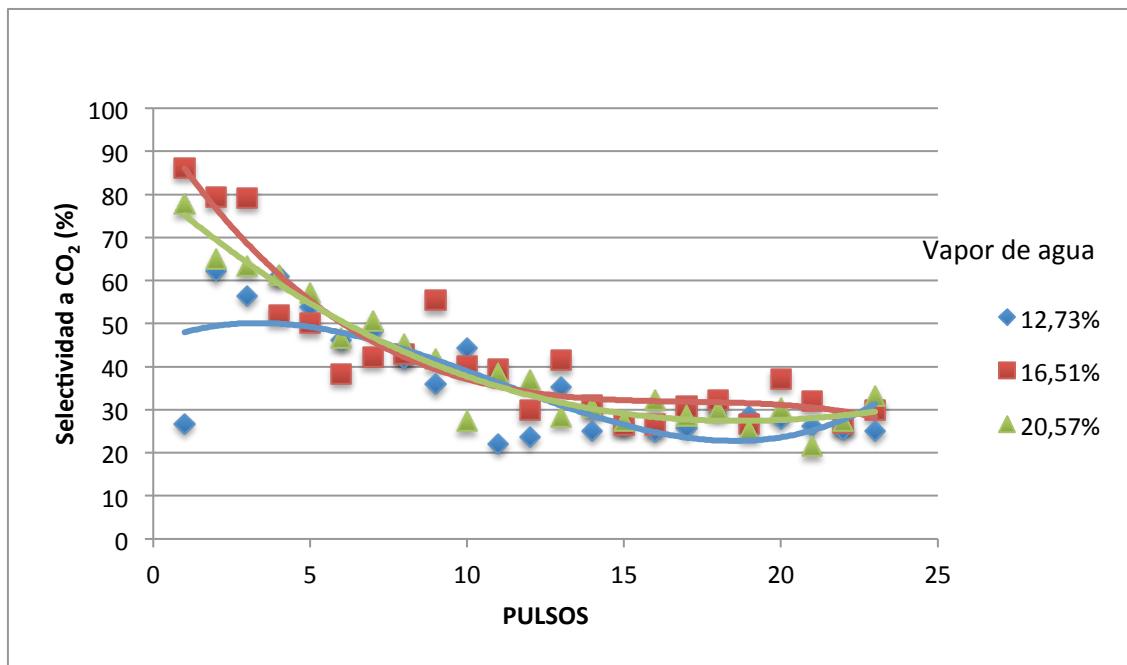


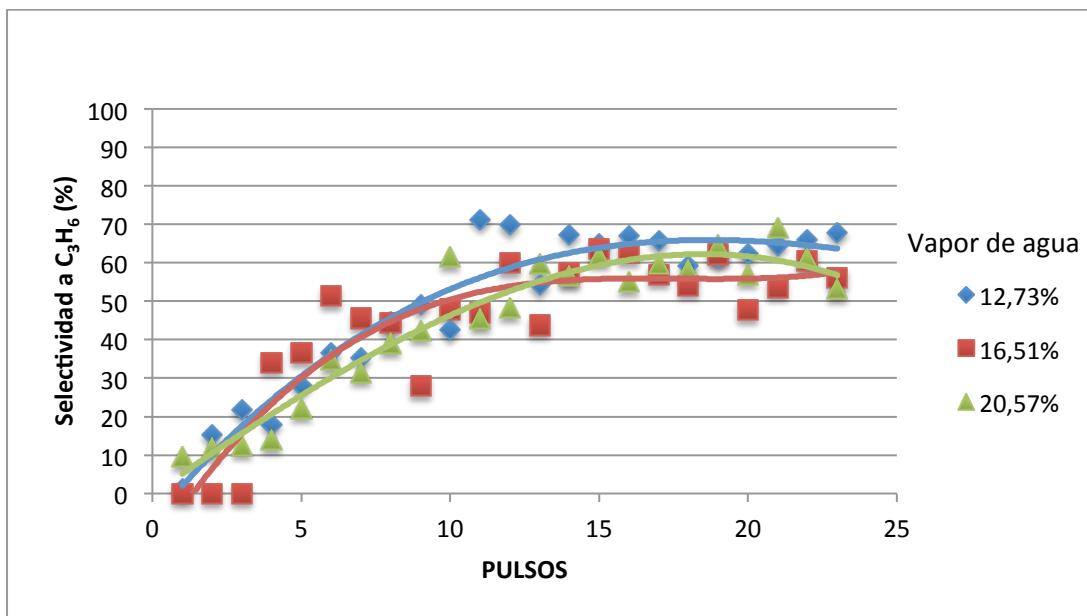
Figura 3.13: Conversión C₃H₈ frente al número de pulsos alimentados (T= 400 °C).

En la figura 3.13 se puede apreciar que la conversión es muy similar para cualquier porcentaje de vapor de agua, manteniéndose la conversión en torno al 5 %, dichos valores son similares a los obtenidos mediante catalizadores MoVSbNbO (figura 3.1).

En cuanto a la selectividad para los productos, apenas se aprecia el efecto del porcentaje de vapor de agua alimentado, obteniéndose valores similares para las tres concentraciones. Así la selectividad a CO oscila alrededor del 10-20 % (figura 3.14). En el caso de la selectividad a CO₂, se obtienen unos valores altos inicialmente, para disminuir hasta el 30 % (figura 3.15).

Figura 3.14: Selectividad a CO frente al número de pulsos alimentados ($T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$).Figura 3.15: Selectividad a CO_2 frente al número de pulsos alimentados ($T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

En cambio la selectividad a propileno aumenta con el número de pulsos hasta selectividades en torno al 70 % (figura 3.16).

Figura 3.16: Selectividad a C_3H_6 frente al número de pulsos alimentados ($T = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Con respecto a la globalidad del experimento, en la tabla 3.6 se muestran los valores totales de reactivos consumidos y productos generados, apreciándose en este caso cuantitativamente el efecto de la presencia de vapor de agua. Así, se ve como son mejores los porcentajes intermedios de vapor de agua (aproximadamente 16,5 %) para que se produzca una mayor conversión de propano a propileno.

Tabla 3.6: Consumo de reactivos (C_3H_8) y productos generados (CO , CO_2 y C_3H_6) en función de el porcentaje de vapor de agua con catalizador VPO ($T = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$).

	Contenido de vapor de agua		
	12,73 %	16,51 %	20,57 %
mmol consumidos C_3H_8	0,20699	0,29012	0,25176
mmol aparecen CO	0,01555	0,00667	0,00752
mmol aparecen CO_2	0,02045	0,02056	0,02140
mmol aparecen C_3H_6	0,00766	0,00767	0,00697

3.2.2. Ensayos tipo B.

Se han realizado 3 experimentos en los que se ha utilizado una corriente gas con He, C₃H₈ y H₂O seguido de una combustión de coque con O₂ y He. La temperatura de reacción se ha mantenido constante a 400°C y se ha variado el porcentaje de vapor de agua (12,73 %, 16,51 % y 20,57%).

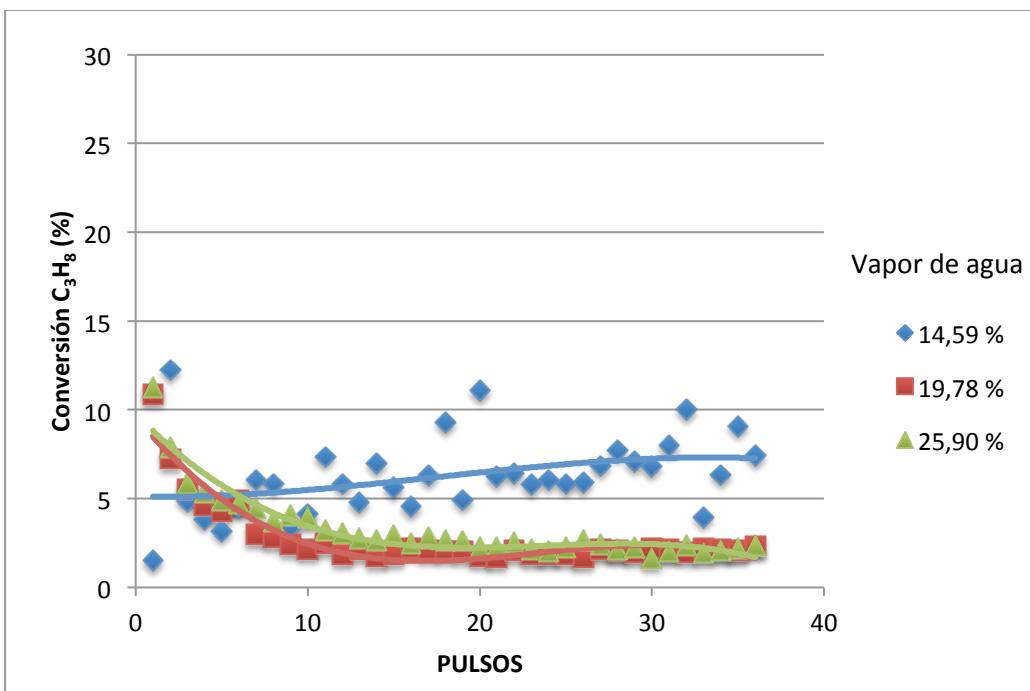


Figura 3.17: Conversión de C₃H₈ frente al número de pulsos alimentados (T= 400 °C, 0% O₂).

Al igual que para el catalizador de óxidos metálicos, la conversión se ve favorecida por los bajos contenidos de vapor de agua, aunque para el caso de utilizar catalizador VPO (figura 3.17), se obtiene una mayor dispersión de los datos.

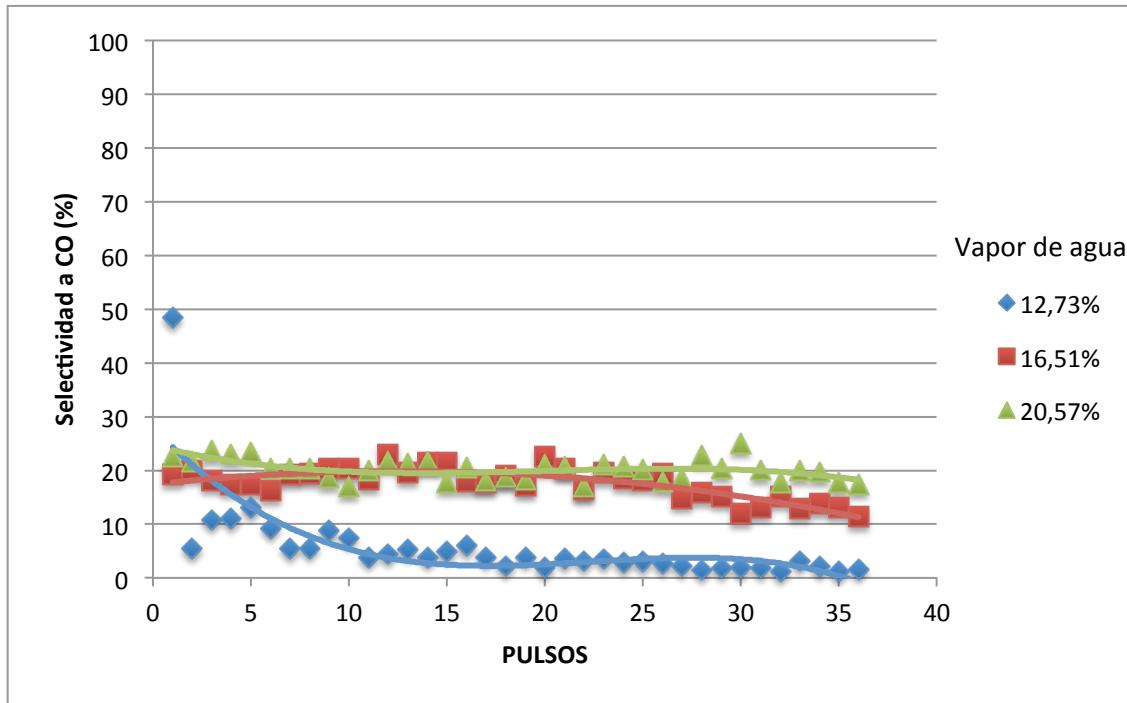


Figura 3.18: Selectividad a CO frente al número de pulsos alimentados ($T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 0% O_2).

En cuanto al CO, los resultados también son similares a los obtenidos con el catalizador MoVSbNbO (figura 3.6), oscilando los valores de selectividad en torno al 20 % al trabajar con altos porcentajes de agua (figura 3.18).

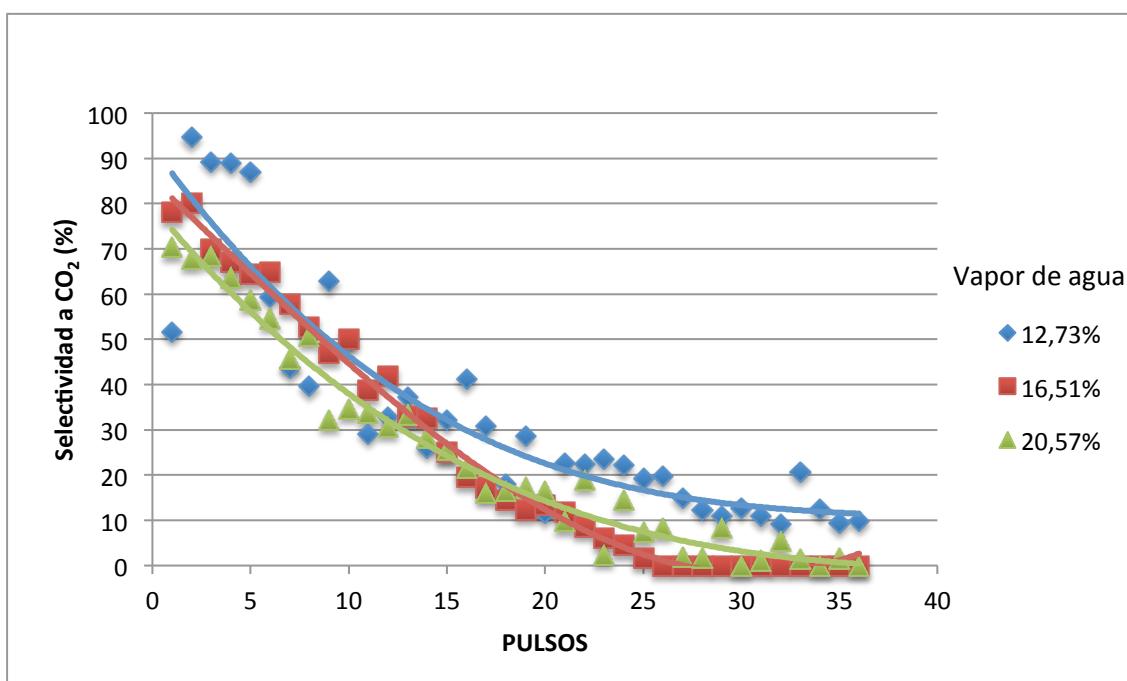


Figura 3.19: Selectividad a CO_2 frente al número de pulsos alimentados ($T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 0% O_2).

La selectividad a CO₂ disminuye con el número de pulsos, teniendo valores ligeramente superiores para bajos contenidos de vapor de agua (figura 3.19). Estos resultados son diferentes a los obtenidos con el catalizador de óxidos mixtos, donde la selectividad a CO₂ se veía favorecida por concentraciones medias de agua (figura 3.7).

La selectividad a C₃H₆ se va incrementando con el número de pulsos, obteniéndose valores similares para las tres concentraciones de vapor de agua (figura 3.20), pudiéndose alcanzar selectividades cercanas al 90 %, con lo que para estas condiciones de operación se puede concluir que el porcentaje de vapor de agua influye poco.

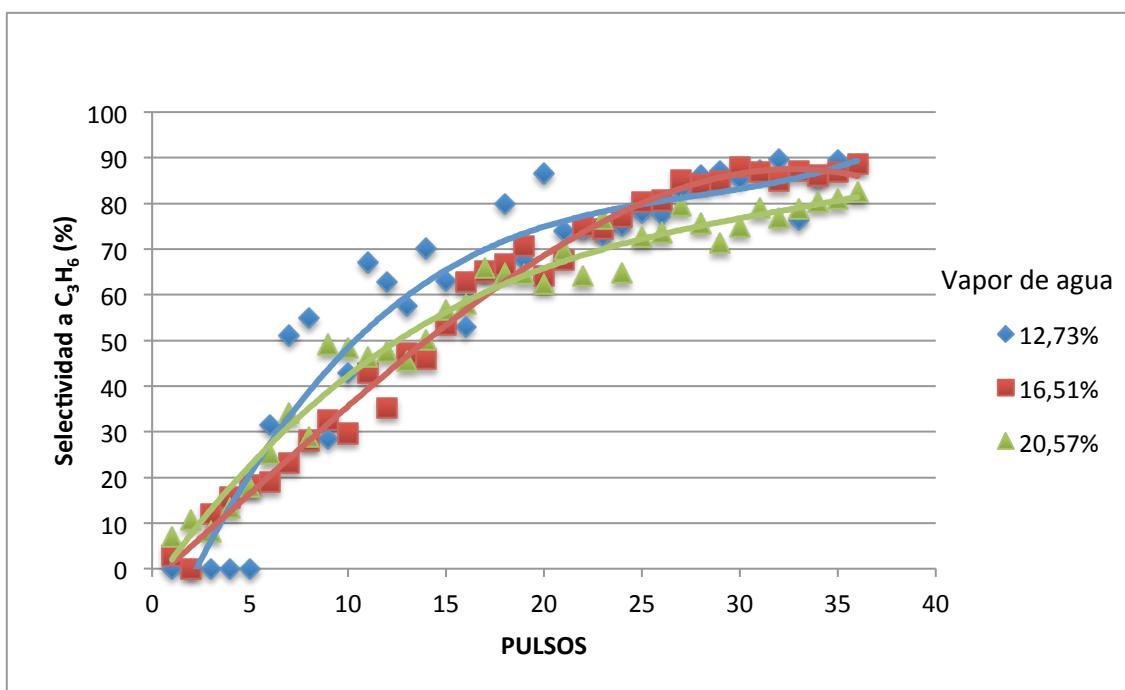


Figura 3.20: Selectividad a C₃H₆ frente al número de pulsos alimentados (T= 400 °C, 0% O₂).

Con respecto a la segunda parte del ensayo, es decir la combustión de coque, se muestra en la figura 3.21 el consumo de O₂ para cada uno de los tres experimentos. En esta figura se aprecia como el mayor consumo de oxígeno se produce en los primeros pulsos, quemándose el coque depositado en el catalizador, siendo mayor dicho consumo en el caso de los experimentos en los que se había utilizado un mayor porcentaje de vapor de agua.

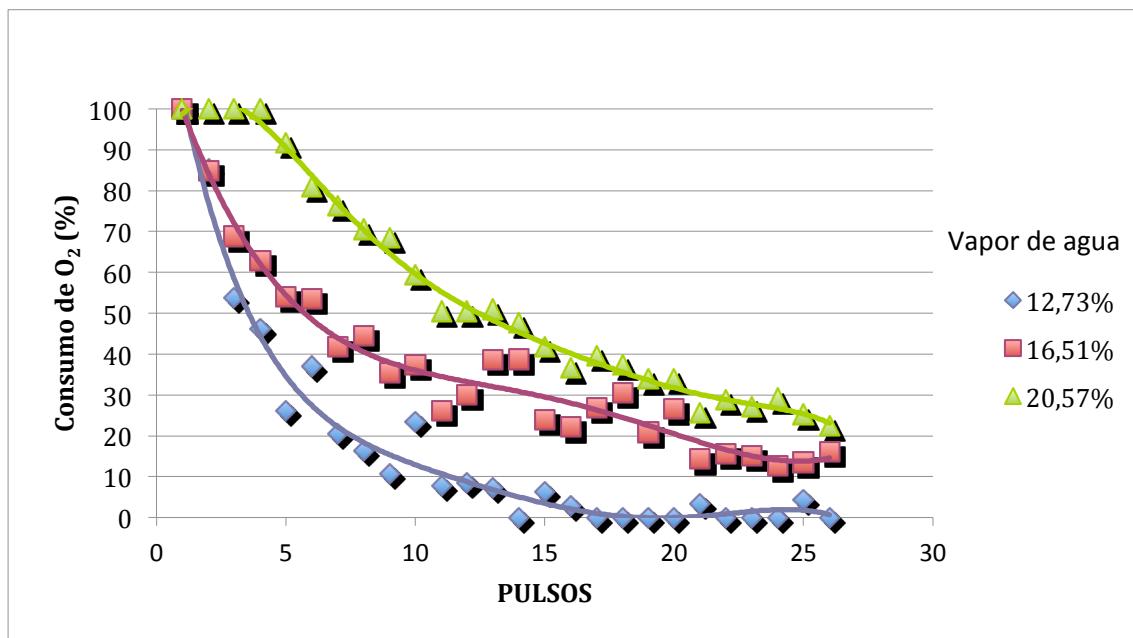
Figura 3.21: Consumo de O₂ frente al número de pulsos alimentados.

Tabla 3.7: Consumo de reactivos (C₃H₈) y productos generados (CO, CO₂, C₃H₆ y coque) en función del porcentaje de vapor de agua, usando catalizadores VPO (T= 400 °C, 0% O₂).

	Contenido de vapor de agua		
	12,73 %	16,51 %	20,57 %
mmol consumidos C ₃ H ₈	0,47079	0,27872	0,21256
mmol aparecen CO	0,00619	0,00901	0,01214
mmol aparecen CO ₂	0,04518	0,01896	0,02083
mmol aparecen C ₃ H ₆	0,03771	0,00727	0,00895
Coque quemado (mg)	1,34497	1,51940	1,92985

En la tabla 3.7 se muestran los mmol consumidos de reactivo y los mmol de producto que se producen globalmente en cada experimento. En dicha tabla se aprecia como la cantidad de propano reaccionado se ve favorecido por los bajos contenidos de vapor de agua, aumentando la producción de propileno, aunque también se incrementan las cantidades de CO₂ y coque.

3.2.3. Ensayo tipo C.

Se han realizado 3 ensayos en los que se ha utilizado una corriente gas O₂, He, C₃H₈ y H₂O. El porcentaje de vapor de agua se ha mantenido constante en 20,57 % y se ha variado la temperatura de reacción (375°C, 400°C y 425°C).

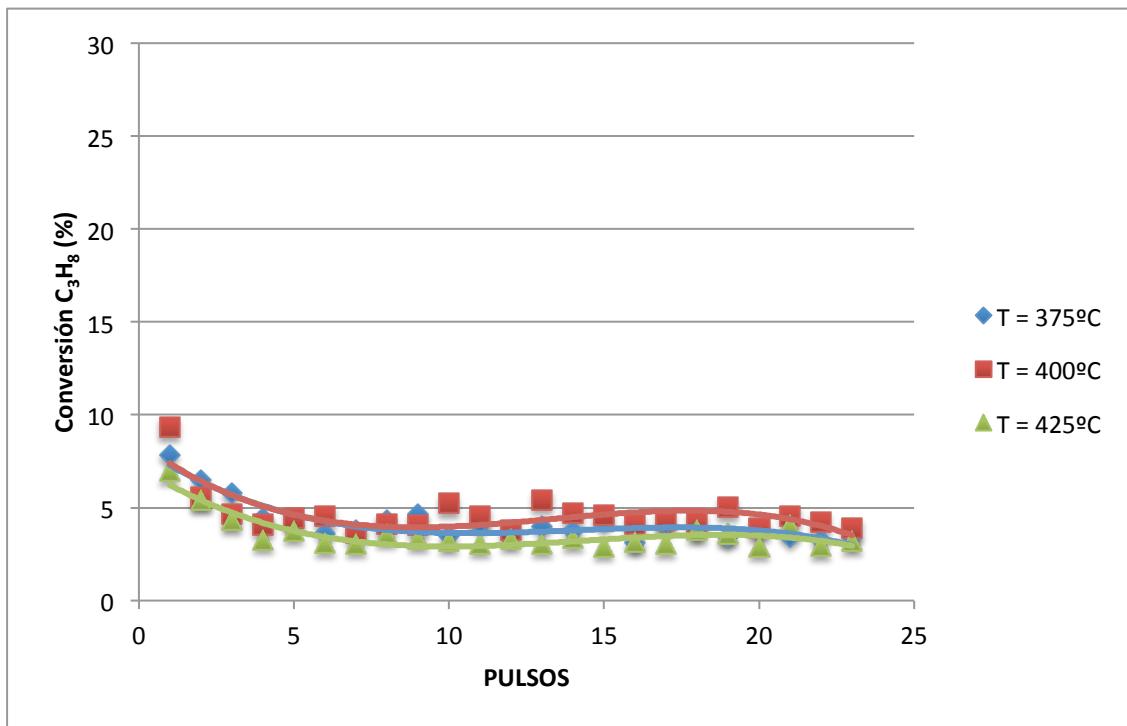
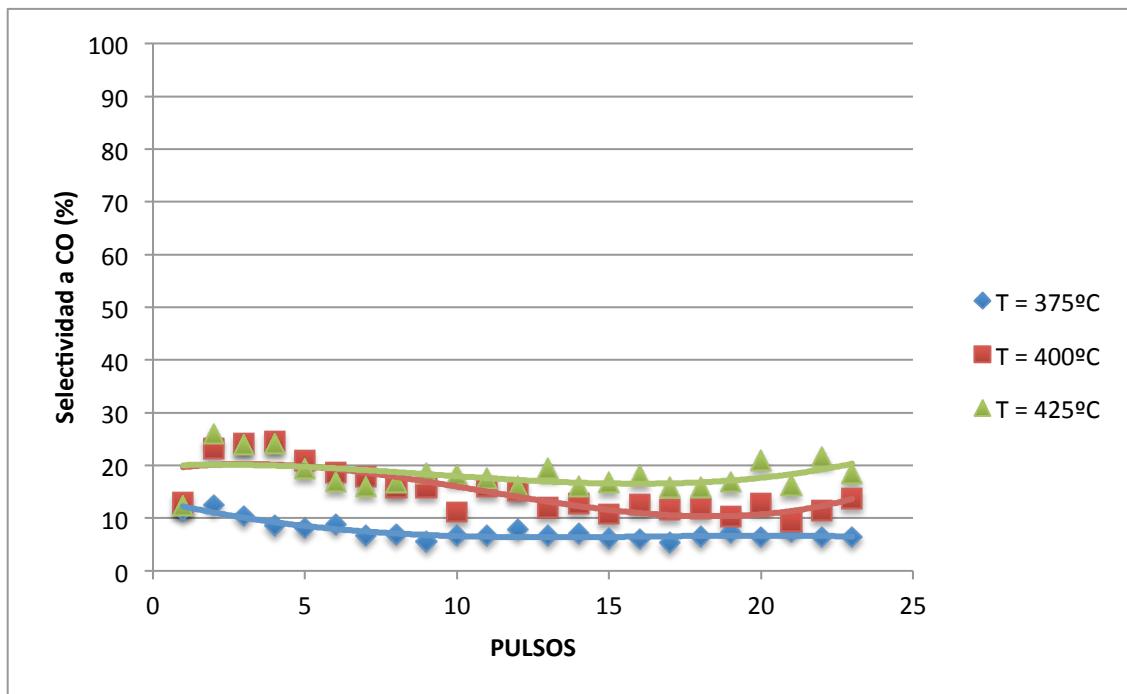
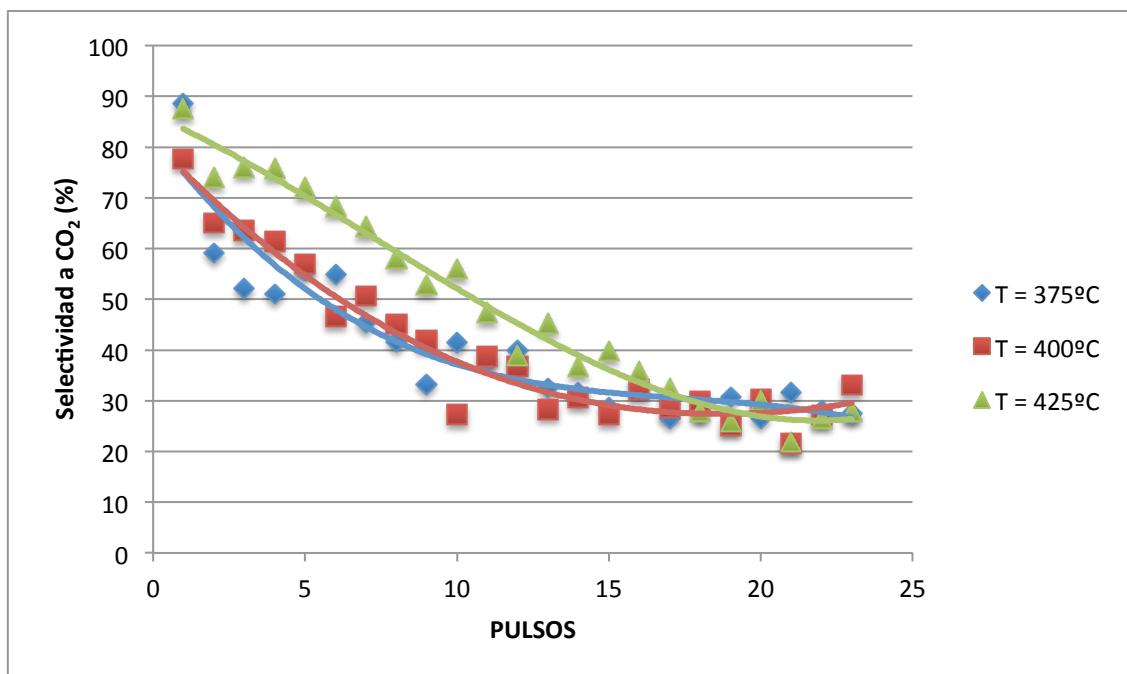


Figura 3.22: Conversión C₃H₈ frente al número de pulsos (20,57 % H₂O).

La figura 3.22 muestra que al variar la temperatura de reacción, la conversión apenas varía siendo ligeramente superior a la temperatura de 400°C.

Figura 3.23: Selectividad a CO frente al número de pulsos alimentados (20,57 % H₂O).Figura 3.24: Selectividad a CO₂ frente al número de pulsos alimentados (20,57 % H₂O).

Con respecto a los óxidos de carbono, se puede constatar que las selectividades a ambos son ligeramente superiores a una temperatura de 425 °C (figuras 3.23 y 3.24), aunque en el caso particular del CO₂ convergen los valores finales para las tres temperaturas hasta selectividades cercanas al 30 %.

En los primeros pulsos prácticamente todo el propano se transforma en CO₂, es por ello que apenas se produce propileno (figura 3.25). Sin embargo, la selectividad a C₃H₆ aumenta paulatinamente con el número de pulsos, sobre todo a bajas temperaturas (375 °C).

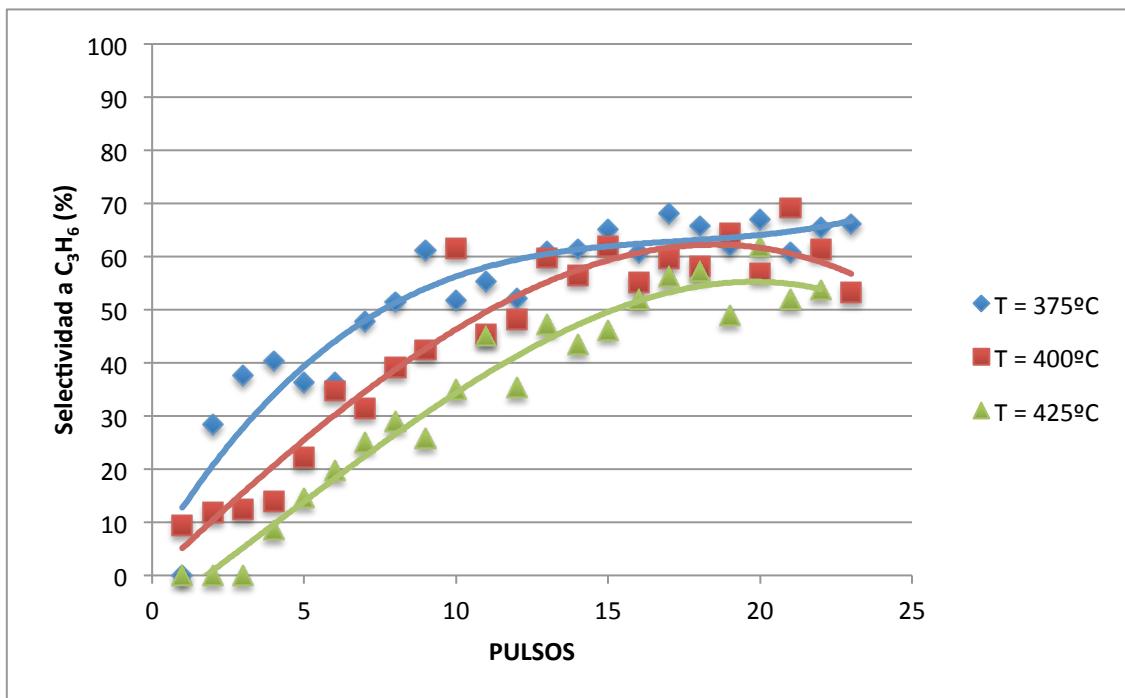


Figura 3.25: Selectividad a C₃H₆ frente al número de pulsos alimentados (20,57 % H₂O).

A las mismas conclusiones se llega observando los valores globales de cada experimento (tabla 3.8), donde se ve que un aumento de la temperatura favorece la producción de COx, mientras que la cantidad de propileno se ve incrementada cuando se disminuye la temperatura de reacción.

Tabla 3.8: Consumo de reactivos (C₃H₈) y productos generados (CO, CO₂ y C₃H₆) en función de la temperatura de reacción, usando VPO como catalizador (20,57 % H₂O).

	Temperatura de reacción		
	375°C	400°C	425°C
mmol desaparecen C ₃ H ₈	0,12709	0,25176	0,36041
mmol aparecen CO	0,00359	0,00752	0,00858
mmol aparecen CO ₂	0,02007	0,02140	0,02524
mmol aparecen C ₃ H ₆	0,00721	0,00697	0,00449

3.2.4. Ensayos tipo D.

Se han realizado 3 ensayos en los que se ha utilizado una corriente gas con He, C₃H₈ y H₂O seguido de una combustión de coque con O₂, He y H₂O. El porcentaje de vapor de agua se ha mantenido constante a un valor de 20,57% y se ha variado la temperatura de reacción (375°C, 400°C y 425°C).

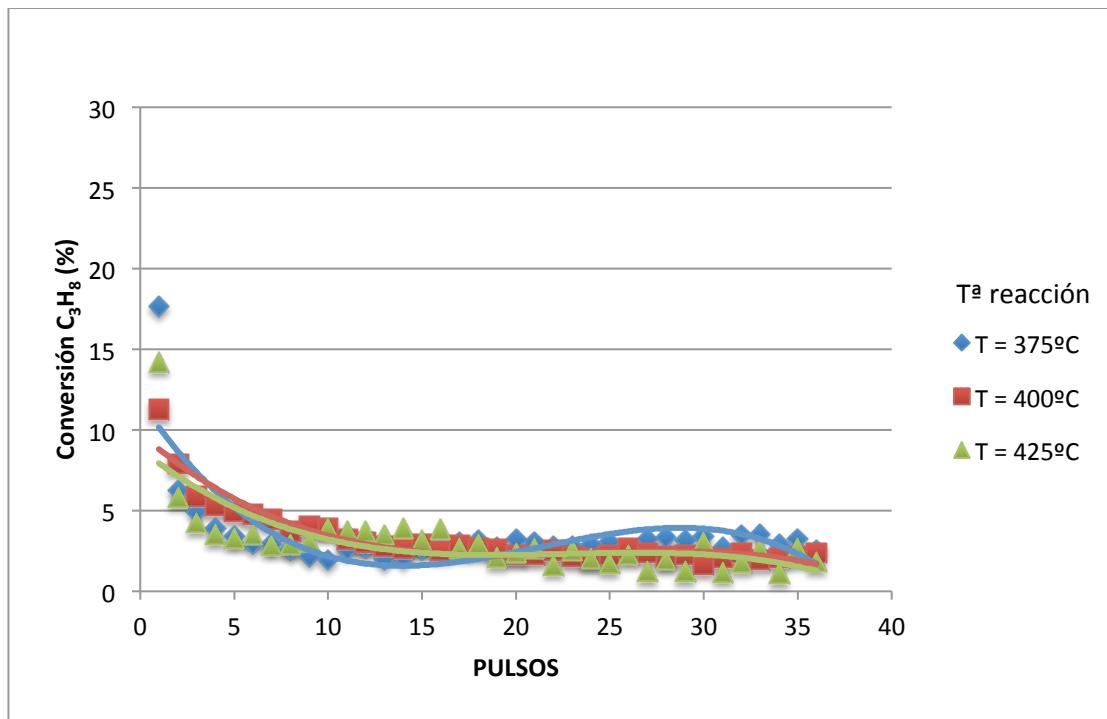
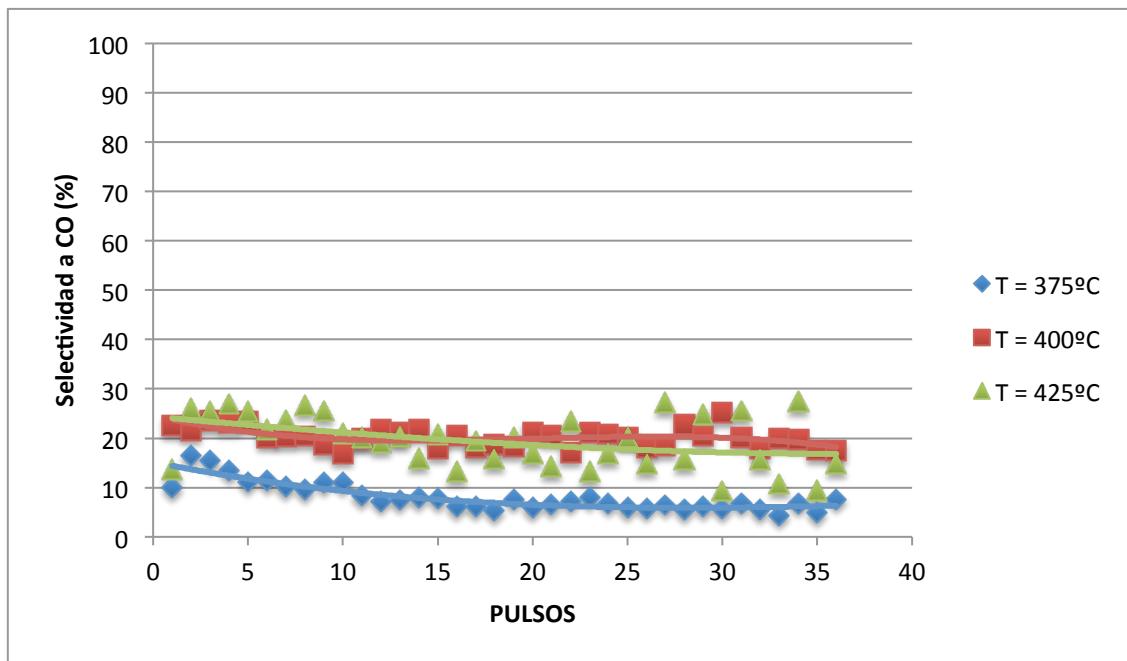
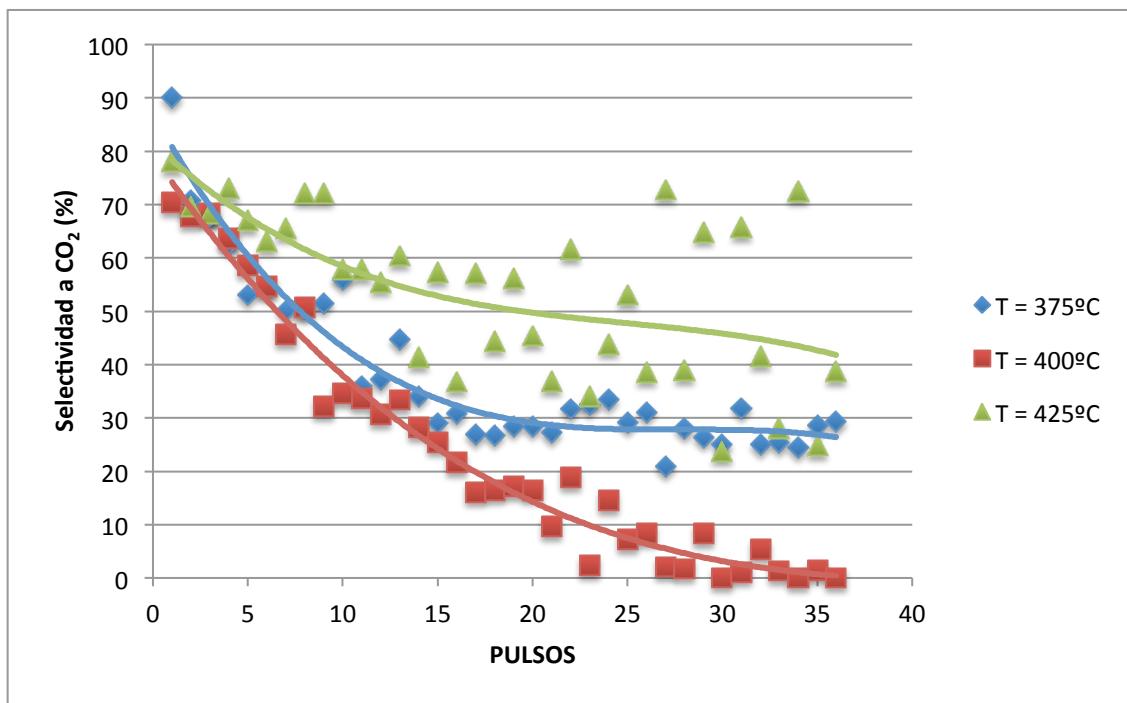


Figura 3.26: Conversión de C₃H₈ frente al número de pulsos alimentados (20,57 % H₂O, 0% O₂).

En la figura 3.26 se muestra que la temperatura de reacción apenas afecta a la conversión de C₃H₈ ya que mantienen valores similares.

En cuanto a la selectividad a CO, se aprecia en la figura 3.27, como es preferible trabajar a temperaturas medias-altas, manteniéndose una selectividad constante a lo largo de los pulsos.

Figura 3.27: Selectividad a CO frente al número de pulsos alimentados (20,57 % H₂O, 0% O₂).Figura 3.28: Selectividad a CO₂ frente al número de pulsos alimentados (20,57 % H₂O, 0% O₂).

Con respecto al CO₂, se observa como la selectividad disminuye conforme aumenta el número de pulsos para las tres temperaturas (figura 3.28), obteniéndose mejores resultados (aunque dispersos) para 425 °C.

Sin embargo, son recomendables temperaturas bajas o intermedias para obtener selectividades altas de C_3H_6 (figura 3.29), aumentando dichos valores con respecto al número de pulsos.

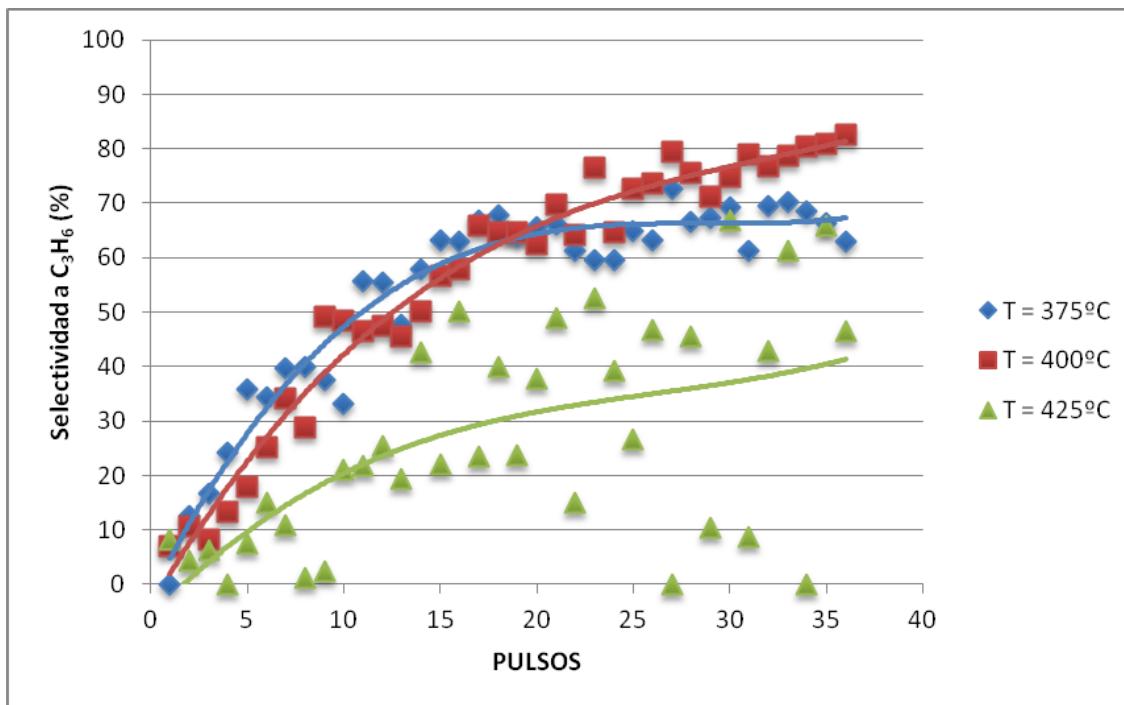
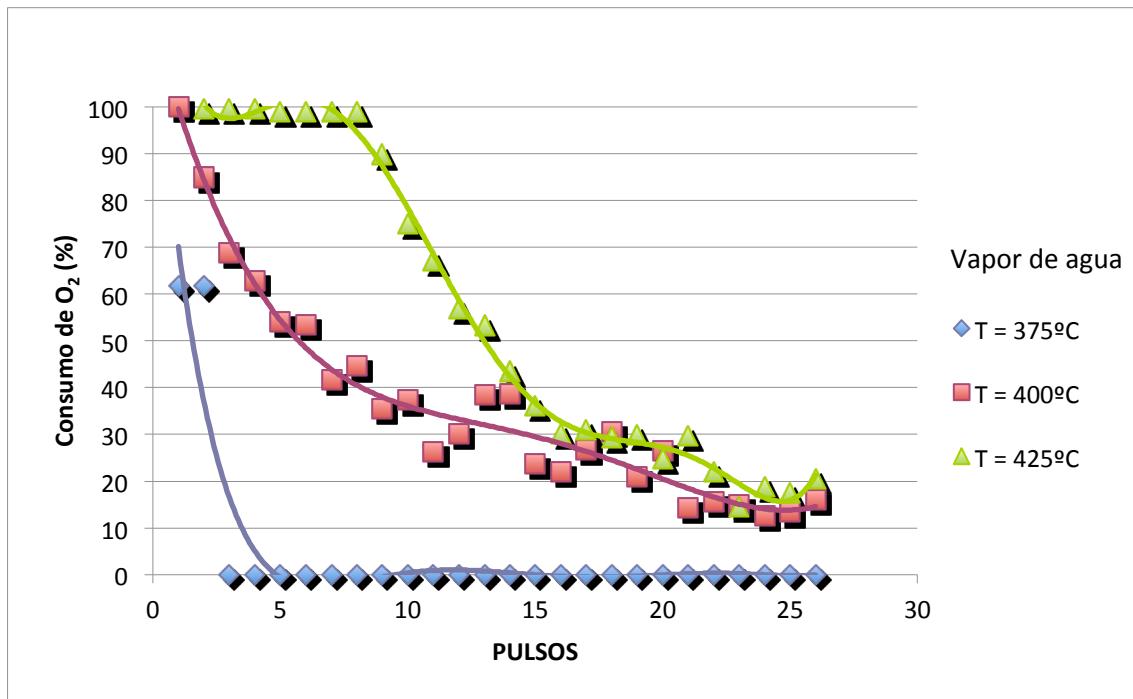


Figura 3.29: Selectividad a C_3H_6 frente al número de pulsos alimentados (20,57 % H_2O , 0% O_2).

Una vez realizado cada ensayo a una temperatura determinada, se produce la oxidación para quemar el coque producido en dicha reacción, mostrándose el consumo de O_2 para cada experimento en la figura 3.30; de dicha grafica se puede constatar que a 375°C se produce menos coque ya que se consume muy poco O_2 . La producción de coque aumenta con la temperatura, formándose más coque a 425°C ya que es donde se consume más O_2 .

Figura 3.30: Consumo de O₂ frente al número de pulsos.

Un resumen de los tres ensayos de reacción seguida de la oxidación del coque se muestra en la tabla 3.9, viéndose como a la temperatura de 425 °C es donde se produce un mayor consumo de reactivo y también una mayor cantidad de productos.

Tabla 3.9: Consumo de reactivos (C₃H₈) y productos generados (CO, CO₂ y C₃H₆) en función de la temperatura, usando catalizador VPO (20,57 % H₂O, 0% O₂).

	Temperatura de reacción		
	375°C	400°C	425°C
mmol desaparecen C ₃ H ₈	0,13900	0,21256	0,37277
mmol aparecen CO	0,00527	0,01214	0,01300
mmol aparecen CO ₂	0,02819	0,02083	0,03906
mmol aparecen C ₃ H ₆	0,00961	0,00895	0,14558
Coque quemado (mg)	0,58212	1,30380	1,34497

4. COMPARATIVA DE CATALIZADORES.

En este apartado se comparan las cantidades de reactivos consumidos y de productos generados por gramo de catalizador para los dos catalizadores estudiados y en distintas condiciones de operación.

4.1. CON RESPECTO AL C₃H₈ CONSUMIDO.

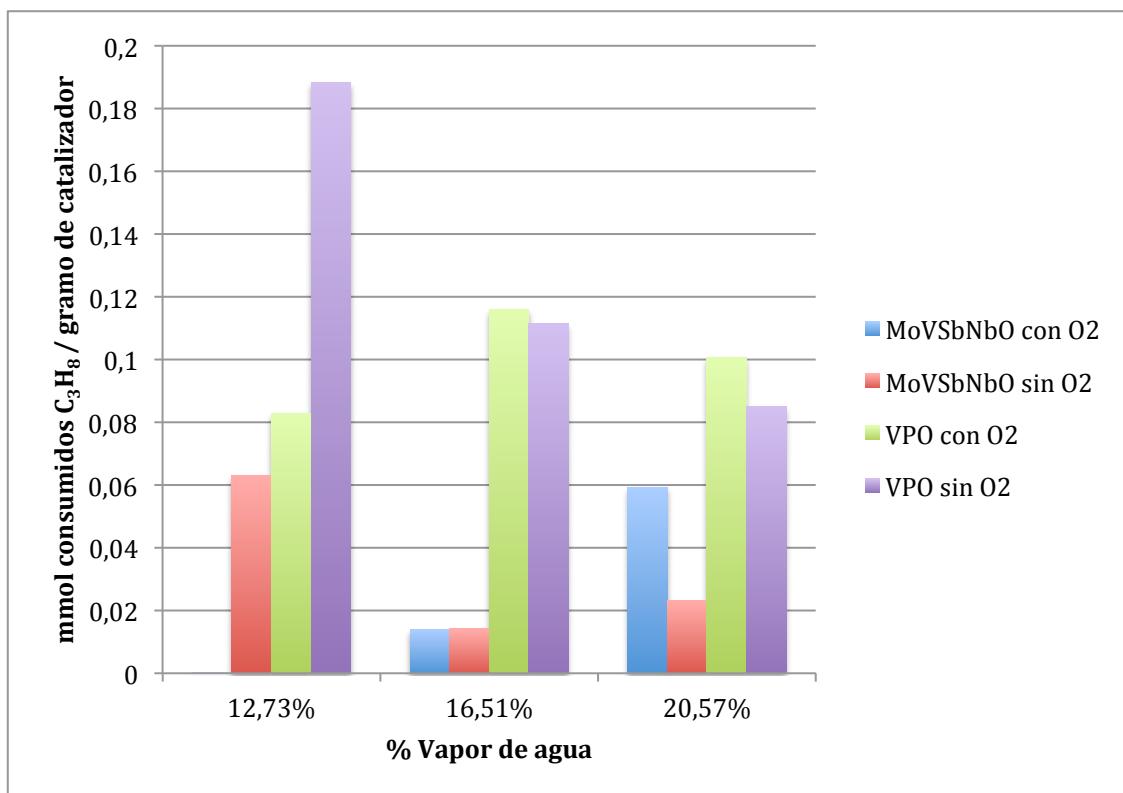


Figura 4.1: Milímoles consumidos de C₃H₈ en función del porcentaje de vapor de agua y del catalizador usado (T=400 °C).

Se puede apreciar que se consume más C₃H₈ al usar un catalizado comercial VPO, independientemente de la cantidad de vapor de agua introducido (figura 4.1). Cabe destacar los valores de conversiones alcanzadas cuando se utiliza catalizador VPO, con un 12,73 % de vapor de agua aproximadamente y en ausencia de O₂.

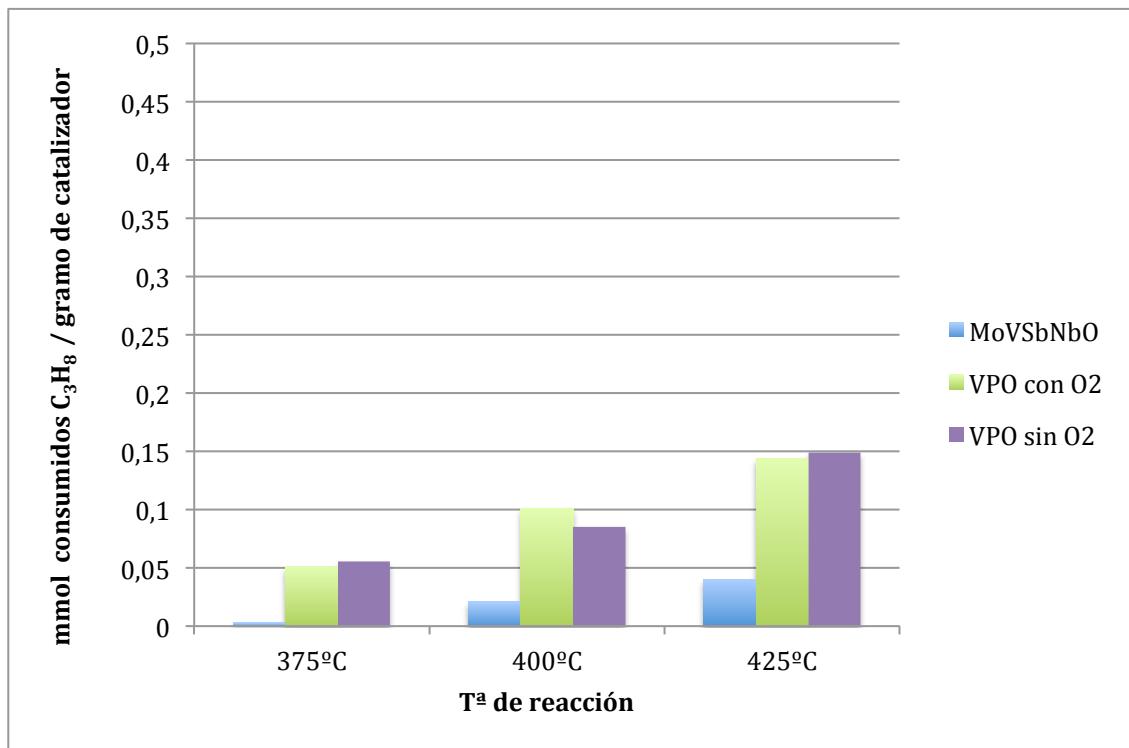


Figura 4.2: Milímoles consumidos de C_3H_8 en función de la temperatura de reacción y del catalizador usado (25,9% H_2O).

Similares conclusiones se obtienen si se comparan ambos catalizadores en función de la temperatura de reacción. En este caso se aprecia como la conversión aumenta al hacerlo la temperatura de reacción en todos los casos (figura 4.2). Sin embargo los valores son siempre superiores al utilizar catalizadores VPO. Dependiendo de la temperatura de reacción se obtienen mejores resultados con o sin O_2 .

4.2. CON RESPECTO AL C₃H₆ PRODUCIDO.

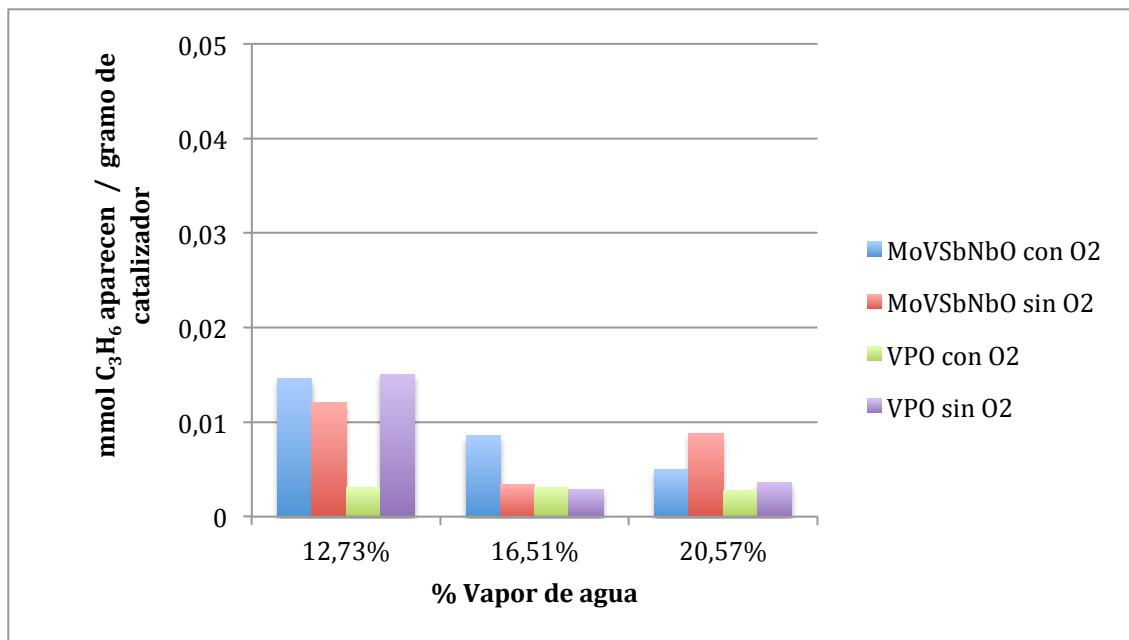


Figura 4.3: Milímoles de C₃H₆ producido en función del contenido de vapor de agua y del catalizador usado (T=400 °C).

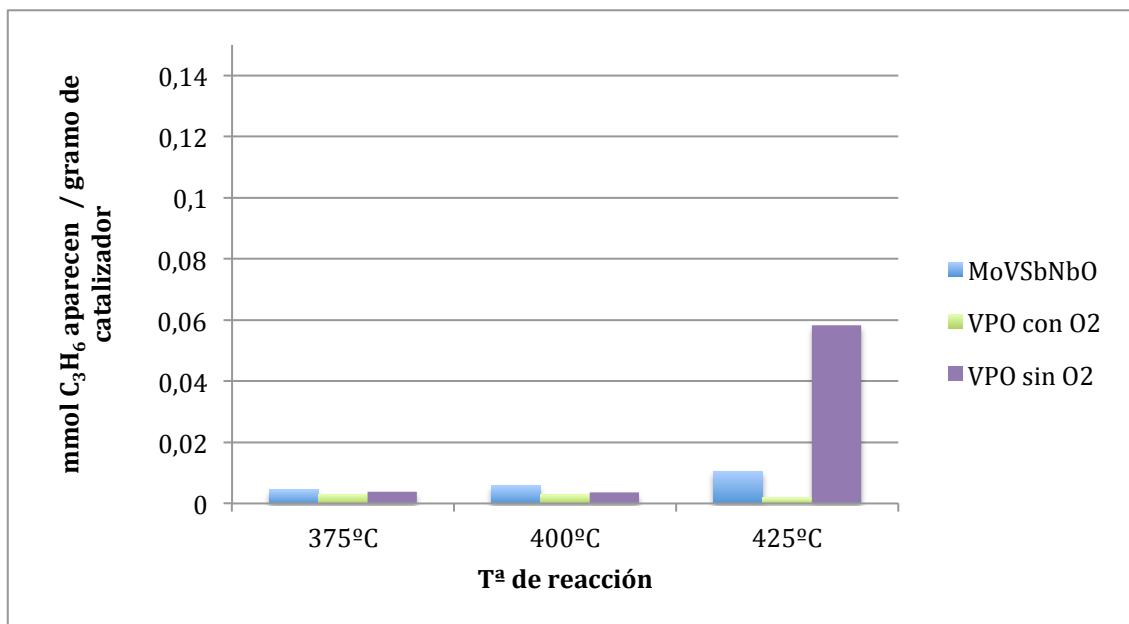


Figura 4.4: Milímoles que aparecen de C₃H₆ en función de la temperatura de reacción y del catalizador usado (25,9% H₂O).

Como se puede observar en la figura 4.3, dependiendo del porcentaje de vapor de agua se produce más C₃H₆ con distintos catalizadores. Alcanzando un máximo con un porcentaje de vapor de agua del 12,73 %, usando el catalizador de VPO y sin O₂ en la alimentación. Sin

embargo, se obtienen mejores resultados con el catalizador MoVSbNbO si los porcentajes de vapor de agua son superiores.

En la figura 4.4. se observa que los milímoles que aparecen a 375 y 400°C son valores muy bajos para ambos catalizadores, en cambio sí que aparece una gran cantidad de C₃H₆ usando un catalizador VPO sin O₂ y una temperatura de reacción de 425°C.

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 los catalizadores

- Con ninguno de los dos catalizadores se ha llegado a obtener ácido acrílico, aunque si el producto intermedio (propileno).
- Con el catalizador comercial VPO se obtienen mayores conversiones de C₃H₈, debido probablemente a su mayor área superficial, aunque este catalizador pierde cristalinidad después de su uso.
- La selectividad obtenida a C₃H₆ es similar para ambos catalizadores, aunque depende fuertemente de las condiciones de operación.

2. Con respecto al contenido de vapor de agua

- El contenido de vapor de agua afecta de manera distinta en la conversión de propano dependiendo del catalizador utilizado. Así aumenta dicha conversión con el mayor porcentaje de vapor para el catalizador de óxidos metálicos mixtos, pero disminuye para el catalizador de VPO.
- La selectividad a C₃H₆ se ve favorecida con bajos porcentajes de vapor de agua para ambos catalizadores.
- Se produce una mayor cantidad de coque a altos contenidos de vapor de agua (catalizador VPO).

3. Con respecto a la temperatura de reacción

- Tanto la conversión de C₃H₈ como la selectividad a C₃H₆ se ven incrementadas al aumentar la temperatura usando ambos catalizadores. Sin embargo también se produce una mayor deposición de coque cuando se trabaja a altas temperaturas.

4. Con respecto a la presencia de O₂

- No se observa un efecto apreciable del oxígeno molecular en la conversión de propano, obteniéndose en la mayor parte de los ensayos menores conversiones cuando se utiliza O₂ en la reacción.
- En cambio, sí que afecta ligeramente en la selectividad a propileno, aunque dicho efecto se manifiesta de forma distinta según las condiciones de operación.

Como **conclusión final** se podría decir que el catalizador VPO es el que mejor comportamiento presenta en la oxidación selectiva de propano. Las condiciones más adecuadas para trabajar con este catalizador serían:

- Altas temperaturas de reacción (425 °C)
- Bajos porcentajes de vapor de agua (12,73 %)
- Ausencia de O₂ en la reacción.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ivars F. "Oxidación selectiva de hidrocarburos ligeros sobre catalizadores basado en óxidos metálicos mixtos". Tesis doctoral. Instituto tecnología química (UPV-CSIC). Valencia, 2010.
- Disponible en: <http://riunet.upv.es/handle/10251/11074> (Consultado mayo 2012).
- [2] Quiminet. "El ácido acrílico y sus esteres. Usos y aplicaciones". Disponible en: <http://www.quiminet.com/articulo/el-acido-acrilico-y-sus-esteres-usos-y-aplicaciones-3348.htm>. (Consultado diciembre 2011).
- [3] IHS Chemical. "Acrilyc Acid production by propane oxidation". Disponible en: https://chemical.ihs.com/PEP/Public/Reports/Phase_2001/RW2001-09. (Consultado diciembre 2011).
- [4] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 1998, Electronic reléase. Wiley-VCH. Germany.
- [5] Landi G.; Lisi L.; Volta J.C., "Role of water in the partial oxidation of propane to acrylic acid". Catal. Today 91-92 (2004) 275-279.
- [6] OPX Biotechnologies, Inc. <http://www.opxbiotechnologies.com/>. (Consultado mayo 2012).
- [7] Herrera M.C. "Estudio de catalizadores bimetálicos soportados, contenido vanadio, para la activación de propano". Tesis doctoral. Dpto. de Ingeniería química, Málaga, 2003.
Disponible en: <http://riuma.uma.es/xmlui/handle/10630/2628> (Consultado mayo 2012)
- [8] Novakova E.K.; Védrine J.C.; Derouane E.G., "Propane Oxidationon Mo-V-Sb-Nb Mixed-Oxide Catalysts.1.Kinetic and Mechanistic Studies". Journal of Catalysts 211 (2002) 226-234.
- [9] Landi G.; Lisi L.; Volta J.C., "Oxidation of propane to acrylic acid over vanadyl pyrophosphate: modifications of the structural and acid properties during the precursor activation and their relationship with catalytic performances". Journal of Molecular Catalysis 222 (2004) 175-181.
- [10] Ai M. "Oxidation of propane over V₂O₅-P₂O₅-based catalysts at relatively low temperatures". Catal. Today 42 (1998) 297-301.

- [11] Novakova, E.K.; Derouane E.G.; Védrine J.C. "Effect of water on the partial oxidation of propane to acrylic acid and acetic acids on Mo-V-Sb-Nb mixed oxides". Catalysis letter Vol. 83, Nos 3-4, (2002), 177-182.
- [12] Mars, P.; Van Krevelen, D.W. "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts". Chemical Engineering Science.Vol 3.Supl. 1, (1959) 41-59.
- [13] "Investigation of support-effects in VO_x-catalysts using electrochemical methods". Disponible en:<http://www.keramik.tu-berlin.de/menuel/torschung/projekte/vox-catalysts/>. (Consultado junio 2012).
- [14] Landi G.; Lisi L.; Russo G. "Oxidation of propane and propylene to acrylic acid over vanadyl pyrophosphate". Journal of molecular catalysis A: chemical 239 (2005) 172-179.
- [15] Farrauto R.O.; Bartholomew C.H. "Fundamentals of industrial catalytic processes". Blackie academic & profesional chapman & Hall editions. London (1997).
- [16] Kleimenov E. "High pressure X-ray photoelectron spectroscopy applied to vanadium phosphorus oxide catalyst under reaction conditions". Tesis Universidad de Berlin (2005).
- [17] Lin M.M. "Review. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen". AppliedCatalysis A: General, 2007, (2001) 1-16.
- [18] Kaddouri, A.; Mazzocchia, C.; Tempesti, E., AppliedCatalysis A. "The synthesis of acrolein and acrylic acid by direct propane oxidation with Ni-Mo-Te-P-O catalysts".General 180, (1999) 271-275.
- [19] Luo,L.; Labinger,J.A.; Davis,M.E. "Comparison of reaction pathways for the partial oxidation of propane over vanadyl ion-exchanged zeolite beta and Mo₁V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}Ox". Journal of Catalysis200,(2001) 222-231.
- [20] Balcells, E.; Borgmeier, F.; Grisstede, I.; Lintz, H. G.; Rosowski, F. "Partial oxidation of propane to acrylic acid at a Mo-V-Te-Nb-oxide catalyst". Applied Catalysis A: General 266, (2004) 211-221.