

# DETERMINACION DE LA CANTIDAD ÓPTIMA DE K COMO PROMOTOR EN CATALIZADORES DE VANADIO SOPORTADOS SOBRE $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UTILIZADOS PARA LA DESHIDROGENACION DE N-BUTANO

María Alicia Volpe\* y Elba Ana García\*

\* Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Camino Carrindanga Km 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina, mvolpe@plapiqui.edu.ar

♦ Dpto de Química – UNS – Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca - Argentina  
garciaea@criba.edu.ar

## INTRODUCCION

Un área importante de estudio es la transformación de hidrocarburos baratos, de cadena corta, en productos útiles de gran valor agregado empleando procesos de bajo costo y energía (1,2). Uno de los procesos más importantes para lograrlo es la deshidrogenación catalítica de alcanos para dar olefinas e hidrógeno. Los óxidos de vanadio (VO<sub>x</sub>) soportados son catalizadores extensivamente empleados en esta reacción, pero presentan la desventaja de su baja selectividad a olefinas totales (alrededor del 20%). Para mejorar este parámetro, algunos investigadores Concepción y col. (3), López Nieto y col. (4) incorporaron promotores (Na y K) a estos catalizadores.

El objetivo de este trabajo es optimizar la cantidad de promotor (K) y la secuencia de impregnación: V-K en estos catalizadores de vanadio soportados y promovidos, ya que estos parámetros influyen en la actividad catalítica y en la selectividad a olefinas totales.

## PARTE EXPERIMENTAL

Primeramente, se preparó un catalizador de vanadio (5% p/p) soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin promover, por el método grafting. Se logra una óptima deshidrogenación con esta cantidad de vanadio, de acuerdo a lo reportado por Nieme (5) y Clark y col. (6)

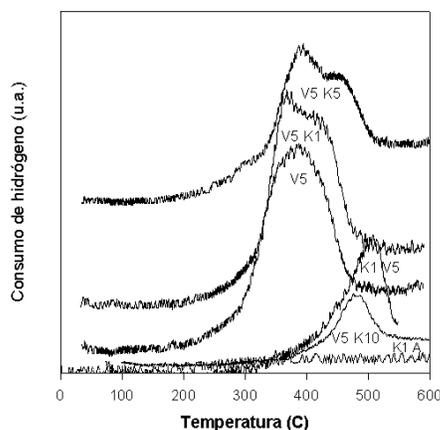
Luego, se prepararon 2 series de catalizadores soportados variando la cantidad de promotor (K) y la secuencia de impregnación V-K.

En una de estas series, el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se impregnó, primeramente, con una solución orgánica de V(AcAc)<sub>3</sub>. Posteriormente, estas muestras se filtraron y se calcinaron a 873 K durante 4 horas. Luego, se trataron con una solución acuosa de sal de potasio. El rango de concentración de las soluciones acuosas de K empleado fue: 1-10% p/p. Estos catalizadores se designaron V5K<sub>x</sub>, donde x = 1, 5 o 10 corresponde al porcentaje en peso del K % p/p.

En la otra serie, primero se impregna el soporte,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con las cantidades apropiadas de soluciones acuosas del promotor (K). Luego, estas muestras fueron impregnadas con una solución orgánica de V, para lograr un 5% p/p de V. Estas muestras fueron designadas como K<sub>x</sub>V<sub>y</sub>, donde X = 1, 5 o 10 corresponde al porcentaje en peso de K, y = 5 corresponde al porcentaje en peso de V.

En todas las muestras se determinaron: el contenido de K y V por espectroscopía de absorción atómica y la reducibilidad mediante (TPR) temperatura programada de reducción hasta 600 °C. Además, se probaron estos catalizadores en la reacción de deshidrogenación no oxidativa de n-butano a 550 °C.

## RESULTADOS



**Figura 1. TPR de todos los catalizadores preparados.**

Los perfiles de TPR de todos los catalizadores se muestran en la Fig.1. El TPR del catalizador V5K0, exhibe un pico simple bien definido con un máximo a 375 °C. Este pico puede ser atribuido a la reducción de especies poliméricas de  $VO_x$ .(6). Los perfiles TPR de los catalizadores conteniendo K, de la serie V5Kx, muestran un desdoblamiento del consumo de  $H_2$  (perfil correspondiente a V5K5 en la Fig. 1). Esto se debería a la aparición de una nueva especie de vanadio, fuertemente ligada al K, que muestra un consumo de  $H_2$  a temperaturas relativamente elevadas (474°C). Para concentraciones elevadas de K (10%) la interacción  $VO_x$ -metal alcalino retarda en forma importante la reducción de las especies de vanadio. En cuanto a la otra serie, KxVy, los perfiles TPR mostraron un solo pico de consumo centrado a una temperatura mayor a la correspondiente al catalizador sin promover  $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ .

En la Fig. 2 se representa la variación de la conversión de n-butano con el tiempo para los catalizadores estudiados, a 550 °C y a presión atmosférica.

Para la primera serie de catalizadores (V5Kx), se observa que hay un contenido óptimo de K (1% p/p) para obtener los mejores valores de conversión de n-butano. A altos valores de promotor (5% p/p) causa una disminución en la conversión de n-butano. El catalizador K1V5, en la segunda serie de catalizadores, presenta la mejor actividad catalítica. Se observó que cuando el porcentaje de K es del 10 % p/p, el catalizador es inactivo.

El color de los catalizadores después de la reacción es negro. De acuerdo a McGregor y col.(7) este color es el resultado de 2 fenómenos: la deposición de coque y la reducción de vanadio.

Además, se evaluó la selectividad a olefinas totales para todas las conversiones en los catalizadores preparados. La mejor selectividad a olefinas totales se encontró con pequeños agregados de promotor (1% p/p) y cuando el promotor se agrega antes que el vanadio al soporte.

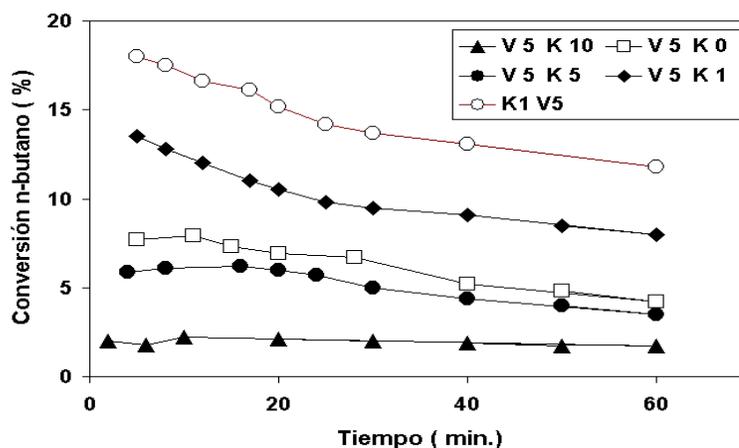


Fig.2. Conversión de n-butano versus tiempo a 550°C en catalizadores de vanadio soportados, dopados y sin dopar.

## CONCLUSIONES

- ◆ La naturaleza de las especies superficiales del óxido de vanadio está afectada por la presencia de K. Esto es evidente en la reducibilidad del catalizador. Se observó baja reducibilidad de las especies de vanadio cuando el K se agrega primero o cuando el K se deposita a altos contenidos después del vanadio.
- ◆ Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la cantidad óptima de K para estos catalizadores es del 1% p/p.
- ◆ El orden del agregado de K tiene influencia en la actividad catalítica y en la selectividad a olefinas totales.

## Referencias

1. Cavani, F.; Trifirò, F.; *Catal. Today* 1999, 51, 561.
2. Sanfilippo, D.; *Cattech* 2000, 4, 56.
3. P. Concepción, S. Kuba, H. Knözinger, B. Solsona y J.M. López Nieto; *Studies in Surface Science and Catalysis* 130
4. López Nieto, J. M.; Concepción, P.; Dejoz, A.; Melo, F.; Knözinger, H.; Vázquez, M. I.; *Catal. Today* 2000, 61, 361.
5. Nieme, V.; internal report, Neste 1995
6. Clark, D.M.; Tromp, P.J.J.; Arnoldy, P.; U.S.Pat. 5 220 092, 1993
7. McGregor, J.; Huang, Z.; Shiko, G.; Gladden, L. F.; Stein, R. S.; Duer, M. J.; Wu, Z.; Stair, P. C.; Rugmini, S.; Jackson, S. D.; *Catal. Today* 2009, 142, 143.