

## **Deshidrogenación oxidativa de propano utilizando molibdato de manganeso**

*Juan Carlos Echavarría Vera\**, *Luz Amparo Palacio Santos\*\**

(Recibido el 26 de abril de 2004. Aceptado el 11 de marzo de 2005)

### **Resumen**

Un molibdato de manganeso ( $MnMoO_4$ ) fue sintetizado, caracterizado y utilizado en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, encontrándose que conserva la misma estructura cristalina antes y después de la reacción. La reacción se llevó a cabo en un rango de temperaturas de 400 a 600 °C y con velocidades espaciales entre 50 y 150 ml/g.min. Se obtuvo una conversión de propano de 29,4% y una selectividad hacia propeno de 25,0% con una velocidad espacial de 50 ml/g.min y una temperatura de 600 °C. Los productos de reacción fueron las olefinas correspondientes, además de CO, CO<sub>2</sub> y solo una pequeña parte del propano fue craqueada a etileno y metano.

----- *Palabras clave:* deshidrogenación oxidativa de propano, catálisis, molibdato de manganeso.

## **Oxidative Dehydrogenation of Propane using a Manganese Molybdate**

### **Abstract**

A manganese molybdate ( $MnMoO_4$ ) was synthesized, characterized and used in the oxidative dehydrogenation of propane. It was found that the crystalline structure is the same before and after the reaction. The reaction was carried out in the 400-600 °C temperature range, with a space velocity between 50 and 150 ml/g.min. Propane conversion of 29,4%, with 25% selectivity to propene, was observed when the reaction was conducted at a space velocity of 150 ml/g.min and temperature of 600 °C. Reaction products were the corresponding unsaturated hydrocarbons, CO, and CO<sub>2</sub>. Only a small part of the propane was cracked to ethylene and methane.

----- *Key words:* oxidative dehydrogenation of propane, catalysis, manganese molybdate.

---

\* Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. A. A. 1226, Medellín, Colombia.

\*\* Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. A. A. 1226, Medellín, Colombia. lpalacio@jaibana.udea.edu.co.

## Introducción

El desarrollo mundial en la producción de nuevos materiales sintéticos está prosperando rápidamente, consecuentemente la demanda de mayores cantidades de químicos como olefinas se está incrementando. La presente capacidad industrial para producir olefinas ligeras como eteno, propeno y buteno es insuficiente, debido al crecimiento de la demanda para esos importantes intermediarios de la moderna industria petroquímica. Estas olefinas ligeras son obtenidas por “cracking” catalítico de nafta y gas natural y desde el “cracking” catalítico (FCC) de combustibles. Aunque estas dos rutas están muy bien desarrolladas, el incremento de la capacidad de estos procesos es sólo posible en cierta medida por la regulación del uso de subproductos en combustibles. La velocidad a la cual las refinerías pueden incrementar su producción de olefinas es también limitada por la complejidad de sus procesos en refinería, así, para satisfacer la producción de éstas, la industria necesita dedicarse a investigar sus procesos de producción [1].

La deshidrogenación catalítica de alcanos es una ruta alternativa para las olefinas ligeras, aunque muestra algunas desventajas como las limitaciones termodinámicas, la tendencia a la formación de coque y consecuentemente menor tiempo de vida del catalizador. Un concepto interesante para vencer la limitación termodinámica en la reacción de deshidrogenación directa es acoplar ésta con la oxidación de hidrógeno. Además, la presencia de oxígeno limita la coquización y extiende, por lo tanto, la vida del catalizador. Este nuevo concepto de producción de olefinas, genéricamente llamado deshidrogenación oxidativa (ODH) ha sido estudiado concienzudamente en la literatura [2-4], motivado por la perspectiva de un mero proceso alternativo con las ventajas mencionadas anteriormente.

La mayoría de los artículos descritos en la literatura mencionan el uso de catalizadores basados en óxidos de metales de transición. Algunos de los catalizadores incluyen: i) catalizadores basados en vanadio tal como el vanadato de magnesio,

óxidos de vanadio soportado, materiales microporosos que contenga vanadio, óxidos V/Nb y catalizadores óxidos V/P; ii) catalizadores basados en molibdeno, óxidos de molibdeno soportados y molibdatos metálicos; iii) heteropoliácidos, y iv) catalizadores de cromo soportado. La característica general de casi todos los sistemas catalíticos es que la selectividad hacia propileno disminuye con el incremento de la conversión. Esto se debe probablemente a la presencia de átomos de hidrógeno alílicos lábiles en el propileno formado, los cuales actúan como centros de ataques oxidativos consecutivos [5, 6].

Entre los catalizadores que han dado mayor rendimiento (aproximadamente 20%) en la deshidrogenación oxidativa de propano están los vanadatos de zinc y magnesio [7] y formulaciones de K/Mo soportados sobre óxidos mixtos de silicio y titanio [8]. Se han probado diferentes catalizadores basados en molibdeno y metales de transición. Algunos de ellos son óxidos soportados, tales como  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  y  $ZrO_2$ , sobre óxidos de molibdeno [9, 10]. Para esta reacción, la mayoría de los molibdatos reportados se utilizan sin soportar, siendo los más utilizados los de níquel, manganeso, magnesio y cobalto [11-13]. De éstos, los mejores resultados se han obtenido con un molibdato de níquel,  $NiMo_{1.5}O_{5.5}$ , probado por Mazzochia y colaboradores [14]. Ellos obtuvieron la máxima conversión de propano (29%) a 600 °C con una selectividad hacia propileno del 62,5%.

El único estudio de ODH de propano utilizando catalizadores basados en molibdeno y manganeso encontrado en la literatura fue el realizado por Cadus y Ferreti [4], el cual mostró conversiones cercanas al 30% con selectividades del 29% con catalizadores compuestos por molibdeno impregnados al 3, 5, 10 y 20% en peso sobre  $Mn_2O_3$ .

A pesar de los esfuerzos realizados en múltiples investigaciones, la aplicación a escala industrial de la reacción de ODH no ha sido realizada a la fecha debido a las bajas selectividades mostradas por las olefinas con los catalizadores empleados.

En la presente publicación se muestra la síntesis, caracterización y desempeño catalítico del material molibdato de manganeso en la deshidrogenación oxidativa de propano.

## Parte experimental

### Síntesis del catalizador

La síntesis del molibdato de manganeso se realizó utilizando el procedimiento presentado por Palacio [15]. Se disolvieron 0,02 moles de  $\text{MoO}_3$  (2,88 g) en una solución compuesta por 30 mL de agua y 0,04 moles de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28-30% (5,6 mL). Aparte, se preparó la solución de manganeso con 0,02 moles de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (3,96 g) en 30 mL de agua. Las dos soluciones se mezclaron y se formó un gel beige espeso, el cual se puso más suave después de una agitación magnética fuerte por una hora. El pH final del gel fue de 9 y su relación molar:



El producto cristalizó a temperatura ambiente en 3 horas. El sólido de color beige se lavó con abundante agua y se separó del líquido madre por filtración. Luego se secó en una estufa de convección a 100 °C. El catalizador fue obtenido calcinando este sólido a 600 °C durante 3 horas.

### Caracterización del catalizador

Los análisis de rayos X se realizaron en un difractómetro Rigaku modelo Miniflex, usando una fuente de radiación de cobre con una longitud de onda  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , con una velocidad de barrido de 2°/min, un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. Se utilizó un equipo Unicam Solar para determinar la composición química de Mo y Mn por Absorción Atómica. Las áreas específicas fueron obtenidas en un equipo Micromeritics ASAP 2010, usando el método BET a partir de adsorción de nitrógeno. La microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo en un equipo JOEL JSM-59 LV. Por otra parte, los espectros Raman se tomaron en un equipo Jasco modelo TRS 600 SZ-P, provisto de una fuente de  $\text{Ar}^+$  de 514,5 nm,

con una potencia de 80 mWatts, las muestras fueron corridas a temperatura ambiente usando pastillas de aproximadamente 3 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor, comprimidas manualmente sobre un portaobjetos de vidrio.

### Ensayos catalíticos

Para realizar las pruebas catalíticas de deshidrogenación oxidativa de propano se dispuso de un montaje provisto de dos controladores de flujo másico Brooks Instruments, un horno cilíndrico, un controlador de temperatura, un reactor tubular de cuarzo (d. i. 5 mm, longitud 400 mm) y un cromatógrafo acoplado en línea al sistema de reacción. En todos los casos el peso del catalizador fue 0,3 g. Los gases utilizados fueron propano 98% y aire seco, suministrados por AGA-Fano. Todos los experimentos se hicieron a presión atmosférica y con una alimentación compuesta por 29% de propano y 71% de aire con una relación molar propano a oxígeno de 2:1 en un intervalo de temperatura de 400 a 600 °C y con una velocidad espacial entre 50 y 150 ml/g.min.

Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-9A equipado con una columna molecular Sieve 5A (MS) en la cual el tiempo de corrida fue de 5 minutos y con una columna Porapack Q en la que la duración de la corrida fue de 25 min. En la columna MS-5A se separaron el  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}$  y en la Porapack Q el  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Se efectuaron ensayos en blanco, sin catalizador, en el rango de temperaturas de trabajo, no detectándose la aparición de propileno debido a reacciones homogéneas.

## Resultados y discusión

### Caracterización del catalizador

*Difracción de rayos X.* La cristalinidad del molibdato de manganeso se chequeó por difracción de rayos X. Los resultados del análisis (figura 1) se compararon con los patrones reportados en la literatura [16] y se encontró que estos son iguales, por lo que se puede decir que son las

mismas fases. El compuesto se identificó en la base de datos PDF (Powder Diffraction File: 27-1280) encontrando que corresponde al compuesto  $\text{MnMoO}_4$ .

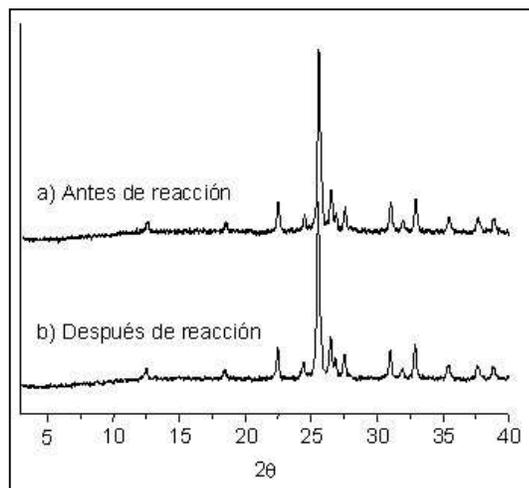
Al observar los difractogramas del catalizador fresco y después de reacción se observa que ambos poseen la misma fase cristalina, lo que nos indica que este catalizador no sufre transformación estructural durante la reacción.

*Análisis elemental.* Se determinó la composición del molibdato de manganeso y se encontró que posee el 43,5% en peso de molibdeno y el 24,6% en peso de manganeso. Estos porcentajes corresponden a los valores teóricos proponiendo la fórmula  $\text{MnMoO}_4$ .

*Área específica.* Las áreas BET del catalizador fresco y usado correspondieron a 4,0 y 1,1  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente.

*Microscopía electrónica de barrido.* En la figura 2 se observan las micrografías del catalizador fresco, mostrando una morfología muy uniforme y un hábito laminar. El tamaño promedio de los cristalitas es de 2,4  $\mu\text{m}$ .

*Espectroscopia Raman.* En la figura 3 se muestran los espectros Raman de los catalizadores en

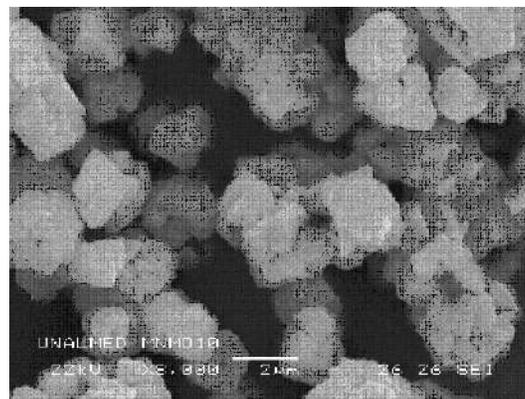
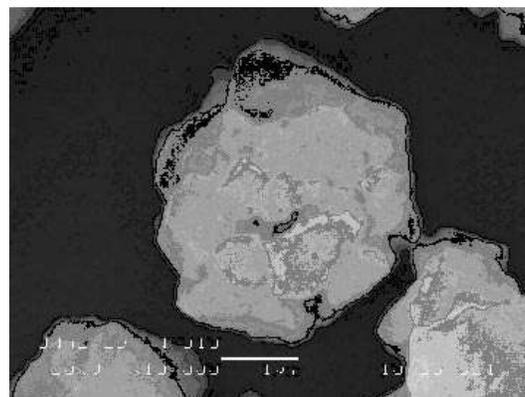


**Figura 1** Difracción de rayos X del  $\text{MnMoO}_4$  a) Antes de reacción. b) Después de reacción.

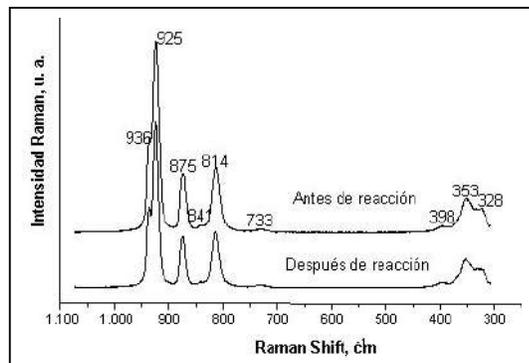
el rango donde aparecen las bandas características de vibración de los poliedros de molibdeno. En cada caso se analizaron diferentes zonas de la muestra y mostraron el mismo espectro, indicando con esto que los sólidos son homogéneos. Nuevamente se observa la estabilidad del catalizador, ya que antes y después de reacción el espectro Raman es el mismo.

Este material posee dos tipos de tetraedros de molibdeno, cuyos centros son los átomos denominados Mo1 y Mo2, las vibraciones correspondientes al primer tetraedro originan bandas en el espectro Raman con frecuencias de 875 y 814  $\text{cm}^{-1}$ , y el segundo producen vibraciones a frecuencias 733, 875 y 925  $\text{cm}^{-1}$ .

*Ensayos catalíticos.* En la figura 4 se observan los resultados de conversión de propano y se-



**Figura 2** Microscopía electrónica de barrido del catalizador  $\text{MnMoO}_4$  fresco



**Figura 3** Espectro Raman para el molibdato de manganeso

lectividad hacia propileno utilizando  $\text{MnMoO}_4$  a diferentes velocidades espaciales y con 0,3 g de catalizador.

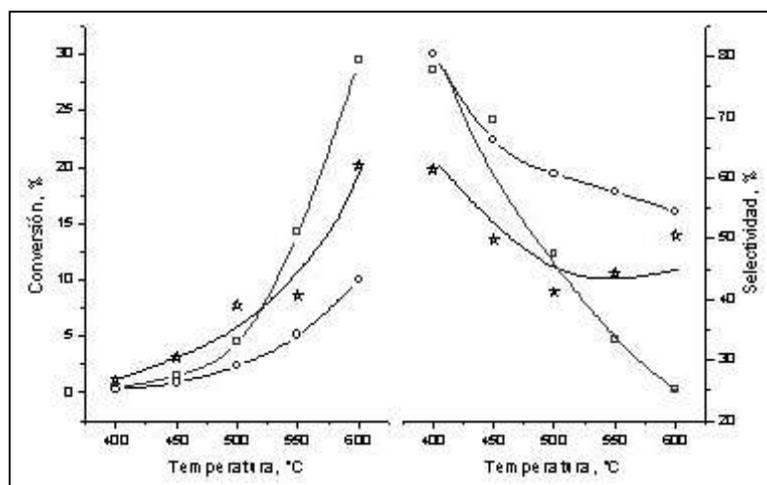
La mayor conversión fue de 29,4% con una selectividad hacia propeno de 25,0% a 600 °C y velocidad espacial de 50 ml/g.min. El mayor porcentaje de selectividad fue de 80,3% con una conversión de 0,3% a 400 °C y velocidad espacial de 150 ml/g.min.

Por otro lado, el mejor rendimiento hacia propeno fue de 10,1% a una velocidad espacial de 100 ml/g.min y 600 °C, con una conversión de 20,1%.

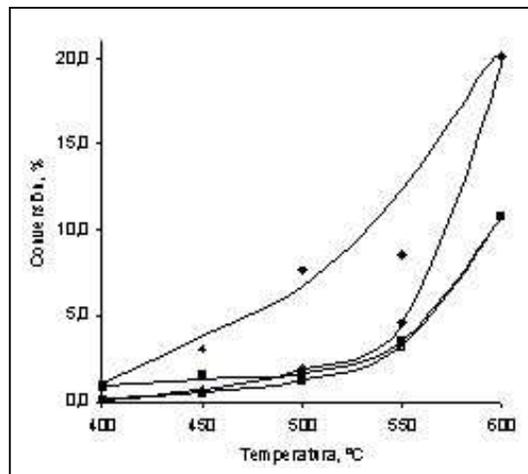
Se puede observar que a medida que aumenta la conversión la selectividad disminuye.

Los resultados presentados en la figura muestran para la conversión que el incremento en la temperatura favorece el aumento de estos valores, corroborando lo que versa la literatura [3]. En cambio, para la selectividad el aumento de la temperatura conduce a una disminución de esta.

Se ha analizado el comportamiento del  $\text{MnMoO}_4$  bajo diferentes condiciones de reacción (temperatura y velocidad espacial), sin embargo se decidió hacer una serie de corridas con el fin de determinar la estabilidad del catalizador se eligió una velocidad espacial de 100 ml/g.min porque con esta condición se obtuvo el mejor rendimiento hacia propileno. Los experimentos consistieron en hacer pruebas catalíticas subiendo la temperatura de 400 a 600 °C, tomando medidas cada 50 °C. Luego se terminaba el ciclo bajando la temperatura de 600 a 400 °C. Finalmente, se hizo un ciclo más, subiendo y bajando la temperatura. Durante estos ciclos no se cambió el catalizador. En la figura 5 se presentan los resultados. Se han dibujado algunas flechas que indican cuál parte del ciclo fue subiendo la temperatura (flechas hacia arriba) y cuál bajando.



**Figura 4** Conversión y selectividad versus temperatura en la deshidrogenación oxidativa de propano. Composición de la mezcla reaccionante 29%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 71% aire, relación  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 = 2$ . □ 50 ml/g.min, ☆ 100 ml/g.min, ○ 200 ml/g.min



**Figura 5** Estabilidad del catalizador  $MnMoO_4$ . Composición de la mezcla reaccionante 29%  $C_3H_8$ , 71% aire, velocidad espacial 100 ml/g/min, relación  $C_3H_8/O_2 = 2$ . ■ Primer ciclo, ◆ segundo ciclo

Puede observarse que el molibdato de manganeso no conserva su actividad catalítica, ya que después del primer ciclo su conversión disminuye notablemente, hecho que podría atribuirse a la disminución del área específica del catalizador.

### Conclusiones

El catalizador molibdato de manganeso ( $MnMoO_4$ ) demostró tener una buena actividad catalítica para la deshidrogenación oxidativa de propano, pues se obtuvieron buenas conversiones (29,4% a 50 ml/g/min) y rendimiento (10,1% a 100 ml/g/min) a altas temperaturas, en comparación con los catalizadores basados en Mn y Mo de Cadus y Ferreti [4], los cuales solo alcanzaron rendimientos del 8%.

### Agradecimientos

A Colciencias por la financiación otorgada por medio del Proyecto 1115-05-11067.

J. C. E. V. agradece al Laboratorio de Catalizadores y Adsorbentes de la Universidad de Antioquia el espacio dedicado para la realización de su tesis de pregrado.

### Referencias

1. Leveles, Laszlo. *Oxidative conversion of lower alkanes to olefins*. Holanda. Print Partners Ipskamp. 2002. p. 11.
2. Díaz, José et al. "Deshidrogenación oxidativa de isobutano". En: *Revista Ingeniería e Investigación*. N°. 48. Diciembre, 2001. pp. 5-11.
3. Bulánek, Roman et al. "Oxidative dehydrogenation and ammoxidation of ethane and propane over pentasil ring Co-zeolites". En: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 235. 2002. pp. 181-191.
4. Cadus, L. and O. Ferreti. "Characterization of Mo-MnO catalyst for propane oxidative dehydrogenation". En: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 233. 2002. pp. 239-253.
5. Centi, G. et al. *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*. Kluwer Academic. New York. 2001.
6. Cavani, F. and F. Trifirò. "The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins". En: *Catal. Today*. Vol. 24. 1995. p. 307.
7. Kung, H. and M. Char. *Patente*. EUA 4 777 319. 1988.
8. Ozkan, U. and R. Watson. *Patente*. EUA 6 521 808. 2003.
9. Meunier, F. et al. "Oxidative dehydrogenation of propane over molybdenum-containing catalysts". En: *Catal. Today*. Vol. 37. 1997. p. 33.
10. Chen, K. et al. "Structure and properties of zirconia-supported molybdenum oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of propane". En: *J. Catal.* Vol. 189. 2000. p. 421.
11. Kaddouria, A. et al. "Propane and isobutane oxidative dehydrogenation with K, Ca and P-doped a-, and b-nickel molybdate catalysts". En: *Appl. Catal. A*. Vol. 169. L3. 1998.
12. Yoon, Y. et al. "Structures and catalytic properties of magnesium Molybdate in the oxidative dehydrogenation of alkanes". En: *Catal. Lett.* Vol. 59. 1999. p. 165.
13. Barsan, M. and F. Thyron. "Kinetic study of oxidative dehydrogenation of propane over Ni-Co molybdate catalyst". En: *Catal. Today*. Vol. 81. 2003. p. 159.
14. C. Mazzocchia et al. *Patente*. EUA 5 086 032. 1992.
15. Palacio, L. *Preparación, caracterización y aplicaciones catalíticas de molibdatos metálicos*. Tesis (Doctorado en Ingeniería Química). Universidad Nacional del Litoral. Medellín. 2001.
16. Abrahams, S. and J. Reddy. "Crystal Structure of Transition-Metal Molybdates. I. Paramagnetic  $\alpha$ - $MnMoO_4$ ". En: *Journal of Chemistry Physics*. Vol. 43. 1965. pp. 2533-2543.