

Rev. Colomb. Quím., 2007, 36(1):93-108

ÓXIDO DE CROMO SOPORTADO EN CARBONES ACTIVADOS COMO CATALIZADOR PARA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ISOBUTANO

CHROMIUM OXIDE OVER ACTIVATED CARBONS AS CATALYST FOR OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ISOBUTANE

ÓXIDO DE CRÓMIO SUPORTADO EM CARVÕES ATIVADOS COMO CATALISADOR PARA A DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ISOBUTANO

Agobardo Cárdenas, Fabio N. Acero y José de J. Díaz^{1*}

Recibido: 15/12/06 – Aceptado: 27/04/07

RESUMEN

A un carbón activado Norit ROX 0,8[®] se le modificó su química superficial mediante tratamientos en ácido nítrico, en oxígeno diluido al 8,8% en nitrógeno y en hidrógeno. Los materiales se impregnaron con una solución acuosa de CrO₃ y se utilizaron en la reacción de deshidrogenación oxidativa (DHO) de isobutano a isobuteno. Se observó formación de isobuteno a 443 K, selectividades hasta del 85% y rendimientos a isobuteno del 9%.

Palabras clave: carbón activado, deshidrogenación oxidativa, isobutano, desorción con temperatura programada.

ABSTRACT

The functional groups at the surface of an activated carbon Norit ROX 0.8[®] were modified through reaction with nitric acid, 8.8% O₂ in N₂ and H₂. The mo-

dified carbons were impregnated with a CrO₃ aqueous solution and used in the Oxidative Dehydrogenation of isobutane to isobutene (ODH). The formation of isobutene was observed at 443 K, with a maximum selectivity of 85% and a yield of 9%.

Key words: Activated Carbon, Oxidative Dehydrogenation, Isobutane, Thermal Programmed Desorption.

RESUMO

A química superficial de um carvão ativado Norit ROX 0.8[®] foi modificada por tratamentos com ácido nítrico, com oxigênio diluído em azoto (8,8% O₂) e com hidrogênio. Os materiais foram impregnados com uma solução aquosa de CrO₃ e utilizados na reação de desidrogenação oxidativa (DHO) de isobutano e isobuteno. Observou-se a formação de

^{1*} Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia. jddiazv@unal.edu.co

isobuteno a 443 K, selectividades até 85% e rendimientos de isobuteno de 9%.

Palavras chave: carvão ativado, desidrogenação oxidativa, isobutano, desorcção a temperatura programada.

INTRODUCCIÓN

Los metales de transición o sus óxidos presentan actividad catalítica en muchas reacciones químicas. Para obtener alta dispersión de la fase activa y mejorar dicha actividad, el agente catalítico se soporta en sólidos como alúmina, sílica, titanía y carbones activados (CA) (1, 2). Los óxidos de cromo han sido objeto de amplio estudio (3-6) como catalizadores de la reacción de deshidrogenación (DH) y DHO de isobutano a isobuteno. Este último compuesto es de gran interés industrial por el uso que tiene en petroquímica y en la fabricación de polímeros (2, 3). Díaz y cols. (7) demostraron que los CA también presentan actividad catalítica para las reacciones de DHO de isobutano a temperaturas cercanas a los 573 K.

El proceso industrial utilizado para la obtención de alquenos ligeros es la DH directa utilizando catalizadores con metales de transición. Este proceso es endotérmico y se realiza a temperaturas entre 783 y 848 K y con un consumo de energía de 2.185 kJ/kg de isobuteno producido. A estas condiciones se favorece la formación de coque sobre el catalizador, y es necesaria su regeneración con aire. También pueden ocurrir reacciones colaterales como el craqueo del isobutano a moléculas más ligeras (8). Las desventajas de la DH de alcanos estimula la investigación de nuevos procesos como la DH en medio oxidante (O_2 o CO_2) (9), lo cual ha contribuido a la bús-

queda de nuevos materiales catalíticos más activos, selectivos y estables, y a nuevos soportes en donde la dispersión del catalizador sea más homogénea (10). En el presente trabajo se muestran los resultados de utilizar óxido de cromo soportado sobre carbón activado en la reacción de DHO de isobutano a isobuteno.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de catalizadores

Para el presente trabajo se seleccionó un carbón activado Norit ROX 0,8[®]. Este carbón activado se obtiene a partir de turba, por activación con vapor de agua y posterior lavado con ácido y agua para obtener un material con mínimos contenidos inorgánicos. Su presentación es en forma de pellets cilíndricos de 0,8 mm de diámetro y 4,7 mm de longitud, cuya forma regular asegura un empaque óptimo con baja resistencia al flujo.

A este material se le modificaron sus características superficiales por tratamiento en oxígeno diluido al 8,8% en nitrógeno a 698 K, con hidrógeno a 1.073 K y con ácido nítrico 5M a 353 K. Los procedimientos seguidos para las modificaciones se encuentran descritos en el trabajo de Briceño y cols. (11). Para los tratamientos gaseosos, las muestras se colocaron en un reactor de cuarzo dentro de un horno vertical Stanton calentado eléctricamente y se llevaron a 425 °C para el tratamiento con oxígeno diluido, temperatura en la cual permanece durante 10 horas en presencia de la mezcla gaseosa y a 800 °C para el tratamiento con hidrógeno por 6 horas. El flujo de gases fue de 250 mL/min medido y controlado por controladores de flujo másico Brooks se-

rie 5850E, y la velocidad de calentamiento de 10°C/min, controlada por un equipo Watlow serie 96. Para la oxidación con HNO₃ el material se colocó en relación 1g de muestra: 10mL de ácido en un sistema de reflujo durante 6 horas; luego del tratamiento las muestras fueron lavadas con agua destilada hasta pH constante y se secaron por 24 horas a 110 °C.

Se utilizó como material precursor CrO₃, Merck, grado analítico. Los catalizadores se prepararon por impregnación con soluciones acuosas del precursor, calculadas para cargas de CrO₃ en los soportes de 0,5, 2,0, 5,0, 10,0 y 20,0% en peso. Para la impregnación se pesan 4,0 g de CA y se colocan en un erlenmeyer con desprendimiento lateral, se deja por una hora en un baño de ultrasonido, al vacío y a temperatura ambiente; después con la ayuda de una bomba peristáltica, se pasan 8 mL de la solución de CrO₃ a un flujo de 1 mL/min. Terminada esta operación se deja una hora más a las condiciones iniciales, luego la muestra se seca a 383 K durante doce horas. Los catalizadores preparados se guardan en recipientes herméticos dentro de un desecador hasta su

uso en la reacción. En la Tabla 1 se relacionan los nombres de los catalizadores de acuerdo con el tratamiento y la cantidad de CrO₃ impregnada.

Pruebas catalíticas

El procedimiento experimental seguido para los ensayos catalíticos fue el siguiente: en un reactor vertical de cuarzo de lecho fijo en U, de 8 mm de diámetro interno, dotado con una frita porosa en uno de sus brazos para soportar la muestra, se cargaron 200 mg de catalizador. El reactor se colocó dentro de un horno National Electric, equipado con un controlador de temperatura Watlow 96 y una termocupla tipo K. Los gases se pasaron a través de válvulas de flujo másico Brooks 5850E y se mezclaron. Los flujos para la reacción fueron 4 mL/min de isobutano y 2 mL/min de oxígeno diluidos con 24 mL/min de helio a condiciones normales. Los flujos de reactantes corresponden a una relación molar de 2, relación estequiométrica para la deshidrogenación oxidativa. La mezcla reactante se alimenta al reactor por el brazo de la U que da por debajo de la frita y los productos de la reacción se pasan por un cromatógrafo

Tabla 1. Catalizadores preparados de acuerdo con el tratamiento y a la carga de CrO₃

Tratamiento CrO ₃ en % p/p	CA Original	Tratamiento con oxígeno	Tratamiento con ácido nítrico	Tratamiento con hidrógeno
0,0	CAN	CANO	CANA	CANR
0,5	CAN0,5	CANO0,5	CANA0,5	CANR0,5
2,0	CAN2	CANO2	CANA2	CANR2
5,0	CAN5	CANO5	CANA5	CANR5
10,0	CAN10	CANO10	CANA10	CANR10
20,0	CAN20	CANO20	CANA20	CANR20

HP 6890 Plus conectado en línea con el reactor. La temperatura inicial del reactor fue de 298 K; se inició el calentamiento a una velocidad de 5 K/min hasta 423 K, y se mantuvo a esta temperatura por una hora. Las pruebas catalíticas se efectuaron a diferentes temperaturas entre 423 y 623 K durante 6 horas. Para cada ensayo se utilizó catalizador fresco, y los datos se reportan trascurridas cinco horas de reacción, una vez se alcanza el estado estacionario. El seguimiento de la reacción se realizó por cromatografía de gases mediante un detector de conductividad térmica (DCT) a 523 K y una columna HP Plot Q con una temperatura inicial en el horno de 333 K durante dos minutos; luego una rampa de temperatura de 25 K/min hasta 383 K y siete minutos a esta temperatura para un tiempo total de once minutos por cromatograma.

El comportamiento de los catalizadores se sigue en términos de los siguientes parámetros:

Conversión:

$$X_{isobutano} = \frac{F_{isobutano(e)} - F_{isobutano(s)}}{F_{isobutano(e)}} \times 100$$

$$= \frac{A_{isobutano(e)} - A_{isobutano(s)}}{A_{isobutano(e)}} \times 100$$

Selectividad a isobuteno:

$$S_{isobuteno} = \frac{F_{isobuteno}}{F_{isobutano(e)} - F_{isobutano(s)}} \times 100$$

$$= \frac{A_{isobuteno} / FR_{isobuteno}}{A_{isobutano(e)} - A_{isobutano(s)} / FR_{isobutano}} \times 100$$

Rendimiento de isobuteno:

$$R_{isobuteno} = \frac{F_{isobuteno}}{F_{isobutano(e)}} \times 100$$

$$= \frac{A_{isobuteno} / FR_{isobuteno}}{A_{isobutano(e)} / FR_{isobutano}}$$

donde: F es el flujo molar, A es el área del pico cromatográfico, FR es el factor de respuesta, y los subíndices (e) y (s) indican condiciones de entrada y salida, respectivamente.

Es importante mencionar que antes de iniciar los ensayos catalíticos se realizaron pruebas con el reactor sin catalizador en las mismas condiciones de reacción para descartar posibles efectos catalíticos del reactor o reacciones en fase homogénea. Igualmente se realizaron ensayos para determinar la existencia de limitaciones difusionales externas, para lo cual se hicieron ensayos de conversión en función del caudal másico, manteniendo constante la velocidad espacial (12). Para determinar las limitaciones difusionales internas, dado que se utilizó el catalizador en forma de pellets cilíndricos, el catalizador se molió a malla 150 (0,104 mm) y se probó en la reacción (12), y finalmente, para determinar la influencia de las impurezas minerales, al carbón activado se le realizó un tratamiento de desmineralización con HCl y HF y se probó en la reacción.

Caracterización de los catalizadores

El material de partida, carbón Norit ROX 0,8[®] se caracterizó por análisis elemental mediante la determinación de los contenidos de carbono, nitrógeno e hidrógeno en un equipo LECO CHN-600, de acuerdo con la norma ASTM D 5373-02; azufre en un equipo LECO SC-132 según norma

ASTM D4239-04a. El contenido de oxígeno se determinó por diferencia respecto a los resultados obtenidos en el análisis elemental.

A todos los catalizadores se les determinó antes y después de la reacción el área superficial mediante isoterma de adsorción de Nitrógeno a 77 K en un equipo Micromeritics Gemini 2375 por el método BET en el intervalo de presiones relativas de 0,05 a 0,15 y el volumen de microporo por el método t. Para cada análisis se pesaron entre 0,12 y 0,15 g de muestra, la cual fue desgasificada con vacío a una presión de 90 millitorr y a 623 K durante 15 horas en el equipo Micromeritics VacPrep 061. La isoterma se realizó por medida de 120 puntos, 82 de adsorción y 38 de desorción, en el modo de análisis de equilibrio.

Los grupos superficiales se caracterizaron por análisis de desorción con temperatura programada (DTP) (13); esta caracterización se hizo únicamente a los catalizadores impregnados con CrO_3 al 10%. El equipo para este análisis está conformado por un reactor de cuarzo en forma de U, con una frita porosa en uno de sus brazos para soportar la muestra (200 mg), instalado dentro de un horno vertical National, que puede operar a 1.473 K y un controlador de temperatura Watlow serie 96. El flujo de helio (22,5 mL estándar/min) se regula con un controlador de flujo másico Brooks 5850E. La muestra se calienta desde 292 K hasta 1.373 K a una velocidad de 5 K/min. La detección de CO y CO_2 desprendido se hace por cromatografía de gases en el mismo equipo mencionado anteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pruebas catalíticas

Los catalizadores obtenidos fueron probados en la reacción de DHO de isobutano a isobuteno y para una mejor discusión se trata cada una de las series de catalizadores y luego se hace una discusión general. Es importante anotar que a las temperaturas de trabajo no se observó reacción de isobutano en fase homogénea. Igualmente, no se presentaron limitaciones difusionales externas ni internas dado que, en las pruebas realizadas para su determinación, la conversión es constante (12). Al probar el material desmineralizado a las mismas condiciones de reacción y comparar su comportamiento con el material original no se encontró variación en la actividad catalítica, razón por la cual los ensayos se realizaron con el material original.

Serie CAN. La Figura 1 muestra el comportamiento de los catalizadores para la serie CAN. Se observa que para el catalizador sin CrO_3 , el rendimiento hacia isobuteno es del 3,2 % a 573 K, resultado un poco menor al reportado por Díaz y cols. (7). A medida que aumenta la carga de CrO_3 en el soporte, la temperatura a la cual se detecta la presencia de isobuteno es menor, observando su aparición a 473 K para los catalizadores con carga de cromo mayor al 5,0%, lo que indica que su presencia cataliza la reacción a menor temperatura. Cuando se incrementa la temperatura de reacción, la conversión también aumenta hasta un 18% a 623 K, que supera los datos reportados para el carbón activado sin impregnar y probado a 648 K (7). Los catalizadores con mayor contenido de cromo presentan menor se-

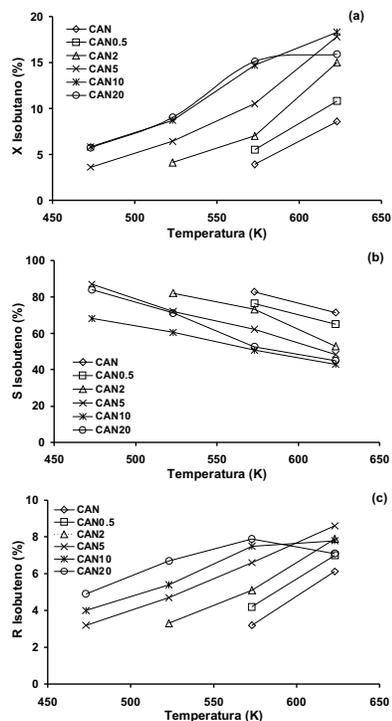


Figura 1. Efecto de la carga de CrO₃ en función de la temperatura para la serie CAN. (a) Conversión, (b) Selectividad, (c) Rendimiento.

lectividad hacia isobuteno; igual ocurre con el aumento de la temperatura de reacción. A bajas temperaturas, la selectividad en esta serie de catalizadores se encuentra entre 70 y 90% para los materiales con carga de CrO₃ intermedia. A partir de 573 K, la mayor selectividad hacia isobuteno es para el catalizador sin CrO₃. A mayor cantidad de CrO₃ en el catalizador y temperaturas altas, se favorece la formación de otro tipo de compuestos.

Serie CANO. La Figura 2 muestra el comportamiento de la serie CANO en la DHO. Los catalizadores de esta serie presentan actividad catalítica a menor temperatura. Es así como se observa conversión

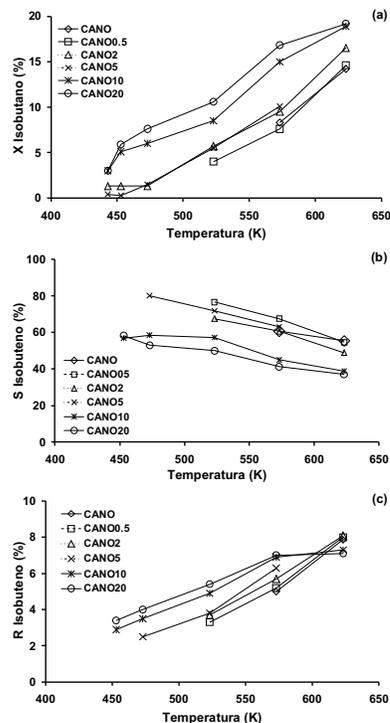


Figura 2. Efecto de la carga de CrO₃ en función de la temperatura para la serie CANO. (a) Conversión, (b) Selectividad, (c) Rendimiento.

del 3,0% de isobutano a 443 K para los catalizadores CANO10 y CANO20, es decir, 30 K menos que en la serie CAN; sin embargo, la selectividad es menor.

Puede verse que a mayor carga de óxido de cromo, la conversión es mayor, y el isobuteno aparece a temperatura menor. La selectividad disminuye con la carga de cromo para la misma temperatura. Los mejores rendimientos se encuentran alrededor del 8%.

Serie CANA. La Figura 3 muestra el comportamiento catalítico de la serie CANA. A 453 K hay una conversión del 4,4% para el catalizador CANA20, que

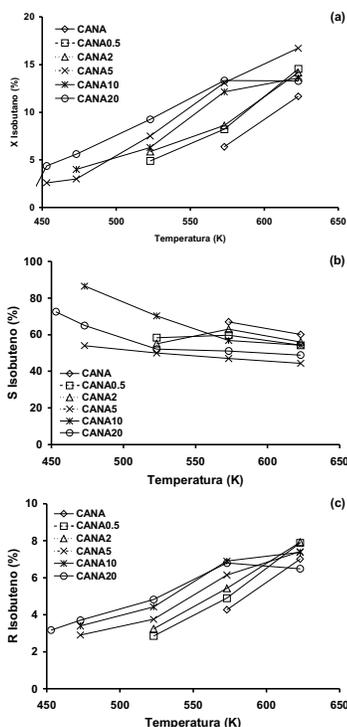


Figura 3. Efecto de la carga de CrO₃ en función de la temperatura para la serie CANA. (a) Conversión, (b) Selectividad, (c) Rendimiento.

luego llega al 13,3% a 573 K, y de ahí en adelante se estabiliza; caso contrario ocurre para los otros catalizadores de la misma serie, en los que la conversión siempre tiende a aumentar en función de la temperatura y alcanza el mayor valor, 16,7 %, con el catalizador CANA5 a 623 K. El catalizador sin óxido de cromo muestra actividad a los 573 K con un porcentaje de conversión del 6,4%, y llega hasta 11,7 % a 623 K. La mejor selectividad a isobuteno (86,5%) fue para el catalizador CANO10 a 473 K. Entre 573 y 623 K la mejor selectividad la tiene el catalizador sin cromo. El mayor rendimiento, alrededor del 8,0 %, lo dan los catalizadores con carga de CrO₃ entre 0,5 y 5%.

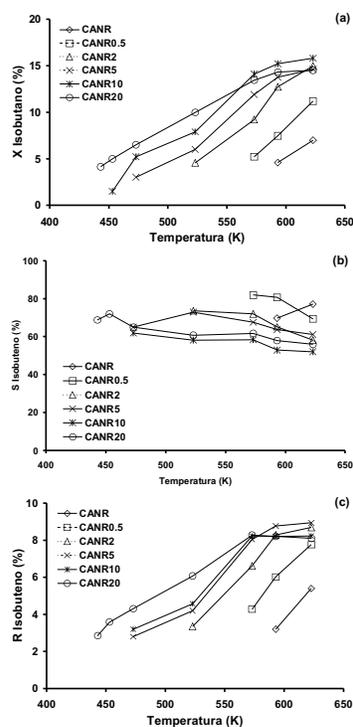


Figura 4. Efecto de la carga de CrO₃ en función de la temperatura para la serie CANR. (a) Conversión, (b) Selectividad, (c) Rendimiento.

Serie CANR. La Figura 4 muestra el comportamiento catalítico para la serie CANR. El CA modificado con hidrógeno y sin impregnar presenta formación de isobuteno a 593 K. A esta temperatura el medio oxidante empieza a generar grupos superficiales oxigenados que favorecen la reacción. La impregnación con CrO₃ tiene un comportamiento de la reacción similar a las otras series de catalizadores. Las conversiones mayores las muestran los catalizadores con mayor carga de cromo a la temperatura más alta. La selectividad se mantiene entre valores de 52,1 % para el CANR10 a 623 K y 81,9% para el CANR0,5 a 573 K. El mejor rendimiento

to, 8,9%, lo muestra el catalizador CANR5 a 623 K.

Los principales productos de la reacción del isobutano sobre los catalizadores de carbón activado tratados e impregnados con CrO_3 fueron isobuteno, CO_2 , CO y trazas de propeno, eteno y metano. La conversión máxima obtenida fue del 19,2% para el CANO20 y la mejor selectividad, 86,5%, para el CANA10. El rendimiento más alto, 8,9%, lo mostró el CANR5 a 623 K. La selectividad a isobuteno aumenta con una disminución en la conversión del isobutano, lo cual podría implicar un mecanismo paralelo-consecutivo de la reacción en el que los óxidos de carbono se forman por oxidación del isobutano y de la olefina inicialmente formada (4, 14).

La producción de isobuteno a más bajas temperaturas para los catalizadores impregnados con respecto a los catalizadores sin impregnar se presenta por la presencia del cromo que puede actuar en un ciclo redox, donde la reducción se da por la acción del CA y el hidrocarburo, y la oxidación por la presencia de la atmósfera oxidante. A mayores temperaturas, además del efecto del cromo, también la actividad catalítica puede presentarse por la presencia de los grupos superficiales del CA, que empiezan a generarse como se observa para los catalizadores CAN y CANR.

De manera general, los resultados confirman que el CA sin impregnar actúa en la reacción de DHO de isobutano a isobuteno a temperaturas de 573 K y superiores, como lo demostraron Díaz y cols. (7), y entre estos materiales sin impregnar, los que presentaron mejor comporta-

miento a 623 K fueron los materiales con tratamiento en oxígeno diluido y en ácido nítrico con rendimientos de 14,2% y 11,7%, respectivamente, en tanto que el carbón original y el reducido con hidrógeno mostraron menores rendimientos (8,6% y 7,0%, respectivamente). Lo anterior sugiere que la presencia de grupos superficiales del CA es importante en la reacción (7). El CrO_3 en el catalizador favorece la reacción a temperaturas menores, y a medida que la concentración del óxido se incrementa y la temperatura es mayor, la conversión también aumenta con un descenso pronunciado en la selectividad. Las cargas de cromo entre 2 y 10% sobre los soportes carbonosos presentan los mejores rendimientos de isobuteno; por encima o por debajo de estos límites el rendimiento decrece. Resultados similares fueron reportados por Al-Zahrani y colaboradores para óxido de cromo soportado en alúmina (6); el comportamiento de los catalizadores está influido por el pretratamiento del soporte.

Los resultados obtenidos para los carbones activados impregnados con 10% de óxido de cromo y probados a 573 K y 623 K muestran mejores conversiones y rendimientos que los reportados para las mismas condiciones con catalizadores de CrO_3 soportado en alúmina (6), y son similares a los reportados por Grzybowska y cols. para óxido de cromo soportado en alúmina y titania (1, 9, 15, 16).

Caracterización de los catalizadores

Los resultados de la composición elemental del material de partida se presentan en la Tabla 2. Este carbón muestra un muy alto contenido de carbono y bajo contenido de heteroátomos, lo cual lo hace apto

Tabla 2. Análisis elemental del carbón activado Norit ROX 0,8®

Muestra	Composición elemental, porcentaje en peso				
	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	Azufre	Oxígeno
CAN	92,14	0,85	0,40	0,62	5,99

para su prueba en ensayos catalíticos. El contenido de azufre es bajo, y como se mencionó anteriormente, no afecta el comportamiento catalítico.

Caracterización textural. Las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K mostraron que la mayor adsorción ocurre en los microporos a presiones relativas bajas; al completarse el llenado de los microporos, la isoterma se aplana formando un codo,

donde por su anchura se evidencia una amplia distribución de tamaño de microporo y la presencia de mesoporosidad bien desarrollada, siendo éste un comportamiento característico de las isothermas tipo I, clase C, descritas por Rodríguez Reinoso y Linares Solano (17). Las isothermas presentan un bucle de histéresis del tipo H₄, el cual se presenta en materiales con poros tipo rendija y amplia distribución de tamaño de microporos (17).

Tabla 3. Resultados de la caracterización textural para todos los catalizadores

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Volumen de microporo t (mL/g)	Serie catalizador	Área BET (m ² /g)	Volumen de microporo t (mL/g)
CAN	1081	0,47	CANA	1015	0,47
CAN0,5	976	0,44	CANA0,5	995	0,45
CAN2	991	0,43	CANA2	986	0,45
CAN5	930	0,40	CANA5	875	0,40
CAN10	920	0,41	CANA10	826	0,38
CAN20	816	0,36	CANA20	698	0,32
CANO	1320	0,60	CANR	1111	0,47
CANO0,5	1252	0,57	CANR0,5	1036	0,47
CANO2	1295	0,58	CANR2	1008	0,45
CANO5	1197	0,54	CANR5	981	0,44
CANO10	1118	0,51	CANR10	900	0,41
CANO20	923	0,42	CANR20	827	0,37

Como tendencia general se observó que a presiones relativas menores a 0,1 (zona de microporosidad), en todas las series de catalizadores el volumen de nitrógeno adsorbido disminuye a medida que aumenta la cantidad de cromo impregnado. En la Tabla 3 se presentan los resultados de la caracterización textural. De acuerdo con estos datos, el área BET y el volumen de microporo disminuyen con la carga de cromo. El tratamiento del soporte con oxígeno diluido produjo un aumento del área superficial y del volumen de microporo, en tanto que los tratamientos en HNO_3 y en hidrógeno no produjeron cambios apreciables en las características texturales. Sin embargo, cuando estos materiales se impregnan con el óxido de cromo, el tratamiento con mayor efecto sobre el área y el volumen de microporo fue el realizado con ácido nítrico, en el cual el volumen de microporo pasó de 0,47 mL/g para el soporte sin impregnar a 0,32 mL/g para el catalizador con la mayor carga de cromo (20% de CrO_3) y el área BET disminuyó de 1.015 m^2/g a 698 m^2/g .

Desorción con temperatura programada (DTP). La desorción con temperatura programada es una herramienta para caracterizar la química superficial de catalizadores y de soportes carbonosos, ya que los grupos superficiales oxigenados se descomponen por calentamiento a determinada temperatura liberando monóxido de carbono (CO) que proviene de grupos tipo fenol, éteres, carbonilos y quinonas, mientras que los grupos lactonas y carboxílicos liberan CO_2 y los grupos anhídridos carboxílicos liberan tanto CO como CO_2 (13, 18). La Figura 5 muestra los perfiles DTP para los catalizadores im-

pregnados con CrO_3 al 10%. Por la forma de los perfiles para cada uno de los catalizadores se deduce que el tratamiento del CA es importante en la impregnación porque, aunque todos contienen cantidad similar de CrO_3 , se generan diferentes tipos de grupos oxigenados en la superficie del catalizador, y son los que hacen que cada soporte carbonoso actúe de forma particular en la reacción de DHO (7, 13).

De acuerdo con los perfiles DTP mostrados en la Figura 5, se observan rasgos característicos: un pico principal alrededor de 1.000 K que puede asignarse a grupos tipo fenol y un hombro alrededor de los 1.200 K para el perfil de CO asignado a grupos tipo carbonil/quinona, Figura 5(a); y en el perfil de CO_2 , figura 5(b), dos picos, uno alrededor de los 600 K, para grupos tipo ácido carboxílico y otro alrededor de los 900 K para grupos tipo lactona (13, 18).

El catalizador CAN10 muestra la menor área bajo la curva en el perfil de evolución de CO, lo cual indica que tiene menor concentración de los grupos oxigenados tipo fenol y carbonil/quinonas que los otros catalizadores, en tanto que el que presenta mayor área es el CANO10, pretratado en oxígeno diluido. El CANA10 y CANR10 muestran un comportamiento intermedio. Este comportamiento está de acuerdo con lo encontrado por Figueiredo y colaboradores (13) y Díaz y colaboradores (18) para carbones activados sometidos a diversos tratamientos, aunque se observa un corrimiento de las temperaturas de los picos debido a la presencia del CrO_3 . El perfil DTP de CO_2 , Figura 5(b), para el catalizador CAN10, muestra el predominio de grupos tipo ácido carboxílico que evolu-

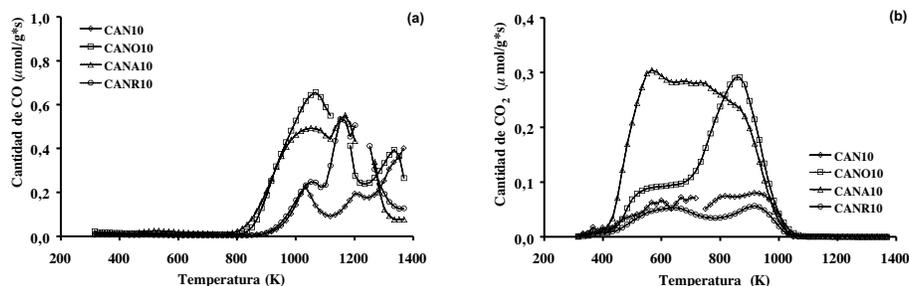


Figura 5. Perfiles TPD para los catalizadores con CrO_3 al 10%. (a) Evolución de CO, (b) Evolución de CO_2 .

cionan desde los 400 K y menos lactonas que aparecen por los 900 K (13). Los otros catalizadores muestran mínima cantidad de grupos tipo ácido carboxílico y más presencia de lactonas; sin embargo, su concentración en el CANA10 y CANR10 es muy pequeña. Estas diferencias en los perfiles DTP pueden explicar la mayor variación de las áreas superficiales y volumen de microporo para el catalizador CANA10.

Caracterización de los catalizadores usados

Caracterización textural posreacción.

De acuerdo con las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, los diferentes catalizadores son estructuralmente similares antes y después de la reacción. Durante la reacción se producen cambios en los sólidos por su exposición al sistema reactante que los hace texturalmente más homogéneos con respecto a los materiales antes de la reacción. Estos cambios están asociados con la disminución del área BET y volumen de microporos como se observa en las Tablas 3 y 4, siendo más notorio para los catalizadores que en su

proceso de preparación fueron oxidados. Los catalizadores que más se afectaron en área y microporosidad fueron los impregnados con mayor cantidad de CrO_3 , que a su vez presentaron mayor porcentaje de conversión de isobutano en la reacción de DHO y menor selectividad. Esta disminución en el área superficial y microporosidad puede estar relacionada con deposición de coque sobre los catalizadores.

Desorción con temperatura programada posreacción (DTP).

La Figura 6 muestra los perfiles DTP de evolución de CO y CO_2 para los catalizadores impregnados con CrO_3 al 10% después de ser utilizados en la reacción. En los perfiles de CO para los catalizadores oxidados se observó su corrimiento después de la reacción hacia la zona de los picos de anhídridos carboxílicos (800 K) que no eran evidentes antes de la reacción (ver Figura 5) y fenoles, manteniendo relativamente constante la zona de los carbonil/quinoonas; mientras que los catalizadores que no tenían o eran escasos en estos grupos generan los picos de anhídridos carboxílicos, fenoles y carbonil/quinoonas. En el espectro CO_2 se observó el corrimiento

Tabla 4. Caracterización textural para los catalizadores después de su utilización en la reacción.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Volumen de microporo t (mL/g)	Serie catalizador	Área BET (m ² /g)	Volumen de microporo t (mL/g)
CANP	1013	0,45	CANAP	964	0,45
CAN0,5P	964	0,42	CANA0,5P	905	0,41
CAN2P	960	0,43	CANA2P	887	0,41
CAN5P	845	0,38	CANA5P	778	0,36
CAN10P	681	0,31	CANA10P	702	0,32
CAN20P	602	0,27	CANA20P	580	0,27
CANOP	1182	0,54	CANRP	731	0,33
CANO0,5P	1137	0,52	CANR0,5P	1211	0,54
CANO2P	1084	0,49	CANR2P	989	0,41
CANO5P	1094	0,50	CANR5P	891	0,40
CANO10P	893	0,40	CANR10P	687	0,30
CANO20P	721	0,33	CANR20P	680	0,31

hacia los anhídridos y aumento de las lactonas. Esta observación puede indicar que con el transcurso de la reacción por acción del oxígeno, y a la temperatura que ésta se efectúa, se presenta un aumento de los grupos superficiales que se descomponen alrededor de los 800 K o anhídridos carboxílicos, y de los 900 K o fenoles y de los grupos que descomponen formando CO₂. Igualmente, existe formación de grupos carbonil/quinona para los catalizadores que no los tienen (7). Es importante resaltar la casi desaparición de los grupos tipo ácido carboxílico. El mayor aumento de la cantidad de CO liberado con respecto a los catalizadores antes de reacción se presenta para los catalizadores CAN10P y CANR10P.

El comportamiento de los diferentes catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa de isobutano depende más de la química superficial introducida por los tratamientos modificatorios que de las características texturales. Las pruebas de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación oxidativa de isobutano muestran que los tratamientos oxidativos presentan los mejores comportamientos, dado que la oxidación es un tratamiento que provoca aumento de grupos funcionales que se descomponen en CO en la prueba de desorción con temperatura programada. Entre estas funciones, los grupos carbonil/quinona que permanecen después de la reacción son

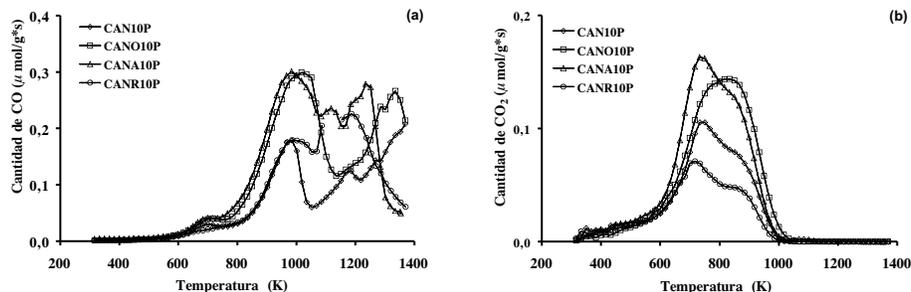


Figura 6. Perfiles TPD posreacción para los catalizadores con CrO_3 al 10%. (a) Evolución de CO, (b) Evolución de CO_2 .

los que catalizan, además del cromo, esta reacción.

Estos grupos ya habían sido sugeridos por otros autores como los sitios activos para la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno (19-22). Por diversas técnicas y análisis se ha propuesto (19, 20, 22-27) que los grupos tipo quinona son especies oxidantes responsables de la extracción de hidrógeno del etilbenceno y del isobutano (7), dado que no se observó hidrógeno en la corriente de salida, lo cual sugiere la participación de estos grupos en la reacción y en la producción de agua como subproducto (23) y, por consiguiente, la reacción puede darse por un ciclo redox quinona/hidroquinona (7, 19-24, 28), en el cual los grupos quinona son reducidos para formar hidroquinonas por transferencia de hidrógeno del hidrocarburo y luego son rápidamente oxidados por el oxígeno de la corriente reactante a quinonas, acompañados por la formación de agua (29). Este mecanismo redox también ha sido observado para la deshidrogenación oxidativa de isobutano sobre

diferentes catalizadores (8, 9, 14, 30, 31), y por esta razón podría decirse que tanto el cromo como los grupos carbonil/quinona catalizan la reacción.

CONCLUSIONES

Los diferentes tratamientos inducen cambios texturales y de química superficial en el carbón activado, que se refleja en su comportamiento en la reacción de deshidrogenación oxidativa de isobutano. La impregnación con CrO_3 de los soportes modificados, aunque disminuye el área superficial y el volumen de microporo, favorece la reacción a una temperatura menor (443 K). A alta temperatura y alta carga de CrO_3 , ocurre gasificación del carbón activado que conduce a una pérdida de área superficial y de microporosidad con disminución de la selectividad a isobuteno. Los carbones activados son catalizadores activos y selectivos para la deshidrogenación oxidativa de isobutano, y su comportamiento es mejor cuando presentan una alta concentración en su superficie de grupos carbonil/quinona.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia y a la División de Investigaciones de la sede Bogotá (DIB) por el apoyo a este trabajo a través del proyecto de investigación "Caracterización fisicoquímica de carbones activados modificados por diferentes tratamientos", código DIB-8003016.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Grzybowska, B.; Sloczynski, J.; Grabowski, R.; Wcislo, K.; Kozłowska, A.; Stoch, J., cols. Chromium Oxide/Alumina Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane. *Journal of Catalysis*. 1998; **178**(2): 687-700.
2. Shimada, H.; Akazawa, T.; Ikenaga, N.; Suzuki, T. Dehydrogenation of isobutane to isobutene with iron-loaded activated carbon catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 1998. **168**(2): 243-250.
3. Grabowski, R.; Grzybowska, B.; Sloczynski, J.; Wcislo, K. Oxidative dehydrogenation of isobutane on supported chromia catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1996. **144**(1-2): 335-341.
4. Huang, Y.; Wang, G.; Valenzuela, R.; Cortés Corberán, V. Catalizadores de Fe-Ti-O para la oxideshidrogenación de isobutano. En: *XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Oporto, Portugal, 2000.
5. De Rossi, S.; Ferraris, G.; Fremiotti, S.; Indovina, V.; Cimino, A. Isobutane dehydrogenation on chromia/zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1993. **106**(1): 125-141.
6. Al-Zahrani, S. M.; Elbashir, N. O.; Abasaheed, A. E.; Abdulwahed, M. Catalytic Performance of Chromium Oxide Supported on Al₂O₃ in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. **40**(3): 781-784.
7. Díaz Velásquez, J. de J.; Carballo Suárez, L. M.; Figueiredo, J. L. *Oxidative dehydrogenation of isobutane over activated carbon catalysts*. *Applied Catalysis A: General* 2006; **311**:51-57.
8. Hoang, M.; Mathews, J. F.; Pratt, K. C. Oxidative Dehydrogenation of Isobutane over Supported Chromium Oxide on Lanthanum Carbonate. *Journal of Catalysis*. 1997. **171**(1): 320-324.
9. Grzybowska, B.; Sloczynski, J.; Grabowski, R.; Wcislo, K.; Kosłowska, A.; Stoch, Cols. Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on Chromium Oxide-Titania Catalysts. *Polish Journal of Chemistry*. 1998. **72**:2159-2171.
10. Díaz, J. J. Modificación de las características superficiales de un carbón activado y su aplicación como catalizador en la deshidrogenación oxidativa de isobutano. Bogotá, Universidad Nacional de Colombia, Tesis doctoral, 2003.
11. Briceño Gamba, N. O.; Guzmán Guzmán, M. Y.; Díaz Velásquez, J. de J. Grupos superficiales en mate-

- riales carbonosos. Caracterización por diferentes técnicas. *Rev. Colomb. Quím.*, 2007. **36**: 121-130.
12. Figueiredo, J. L.; Ramoa Ribeiro, F. *Catálise Heterogénea*. Lisboa, Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
 13. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Orfao, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999. **37**(9): 1379-1389.
 14. Sloczynski, J.; Grzybowska, B.; Grabowski, R.; Kosłowska, A.; Wcisło, K. Oxygen Adsorption and Catalytic Performance in Oxidative Dehydrogenation on Isobutane Chromium Oxide-based catalysts. *Phys. Chem. Chem Phys*. 1999. **1**: 333.
 15. Grzybowska, B.; Samson, K.; Keroles, L.; Wcisło, K.; Dula, R.; Serwicka, E. Effect of Thermal Treatment of the Al₂O₃ and TiO₂ Supports on Properties of Dispersed Chromium Oxide in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane. *Polish Journal of Chemistry*. 2001. **75**: 283-292.
 16. Grzybowska, B.; Sloczynski, J.; Grabowski, R.; Keromnes, L.; Wcisło, K.; Bobinska, T. Oxidation of C₂-C₄ alkanes on chromium oxide/alumina and on Cr₂O₃: catalytic and TPD studies. *Applied Catalysis A: General*. 2001. **209**(1-2): 279-289.
 17. Rodríguez Reinoso, F.; Linares Solano, A. Microporous Structure of Activated Carbons as Revealed by Adsorption Methods. En: Thrower, P. A. editor. *Chemistry and Physics of Carbon*, 21, New York, Marcel Dekker, Inc., 1988, pp. 1-146.
 18. Díaz Velásquez, J. d J.; Carballo Suárez, L. M.; Figueiredo, J. L. Thermal treatments of activated carbon catalysts under N₂O. *Carbon*. 2007. **45**(1): 212-214.
 19. Pereira, M. F. R.; Orfao, J. J. M.; Figueiredo, J. L. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene on Activated Carbon Catalysts. I. Influence of Surface Chemical Groups. *Applied Catalysis A: General*. 1999. **184**(1): 153-160.
 20. Pereira, M. F. R.; Orfao, J. J. M.; Figueiredo, J. L. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene on Activated Carbon Fibers. *Carbon*. 2002. **40**(13): 2393-2401.
 21. Schraut, A.; Emig, G.; Hofmann, H. Kinetic Investigations of the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Journal of Catalysis*. 1988. **112**(1): 221-228.
 22. Schraut, A.; Emig, G.; Sockel, H. G. Composition and Structure of Active Coke in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Applied Catalysis*. 1987. **29**(2): 311-326.
 23. Cadus, L. E.; Arrua, L. A.; Gorrioz, O. F.; Rivarola, J. B. Action of Activated Coke as a Catalyst: Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1988. **27**(12): 2241-2246.
 24. Cadus, L. E.; Gorrioz, O. F.; Rivarola, J. B. Nature of Active Coke in the Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene. *Industrial and Engi-*

- neering Chemistry Research*. 1990. **29**(7): 1143-1146.
25. Grunewald, G. C.; Drago, R. S. Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene over Carbon-Based Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*. 1990. **58**: 227-233.
26. Vrieland, G. E. Oxydehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene Over Metal Pyrophosphates. 1. Catalyst Composition and Reaction Variables. *Journal of Catalysis*. 1988. **111**(1): 1-13.
27. Vrieland, G. E.; Menon, P. G. Nature of the Catalytically Active Carbonaceous Sites for the Oxidehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene. *Applied Catalysis*. 1991. **77**(1): 1-8.
28. Lisovskii, A. E.; Aharoni, C. Carbonaceous Deposits as Catalysts for Oxydehydrogenation of Alkylbenzenes. *Catalysis Review Science and Engineering*. 1994. **36**(1): 25-74.
29. Szymanski, G. S.; Zietek, S. Oxidative Dehydrogenation of Cyclic Hydrocarbons Over Modified Activated Carbons. En: Carbon'03 An International Conference on Carbon. Oviedo (Spain), 2003.
30. Hoang, M.; Mathews, J.; Pratt, K. Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutylene Over Supported Transition Metal Oxide Catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1997. **61**(1): 21-26.
31. Moriceau, P.; Grzybowska, B.; Gengembre, L.; Barbaux, Y. Oxidative dehydrogenation of isobutane on Cr-Ce-O oxide: II. Physical characterizations and determination of the chromium active species. *Applied Catalysis A: General*. 2000. **199**(1): 73-82