

Deshidrogenación Oxidativa de Isobutano

José de Jesús Díaz Velásquez*, Gerardo Rodríguez**, Luis M. Carballo***

RESUMEN

La deshidrogenación oxidativa de alcanos es una reacción interesante debido en gran parte a la diferencia de precio entre los alcanos livianos, y sus correspondientes olefinas, su disponibilidad, y el hecho de que son ambientalmente aceptables debido a su baja reactividad química. Entre las olefinas producidas por deshidrogenación oxidativa del respectivo alcano, se encuentra el isobuteno que es materia prima esencial para la producción de compuestos oxigenados tales como el Metil-terc-butil-eter (MTBE), utilizado como mejorador de octanaje y fuente de oxígeno en mezclas de gasolinas. Por esta razón y porque además el isobuteno es una materia prima importante para las industrias química, petroquímica y de polímeros, su demanda en los últimos años ha estado en constante crecimiento. El interés en la deshidrogenación oxidativa, en general, y del isobutano, en particular, radica en la búsqueda de catalizadores más activos y selectivos con mejor rendimiento de producto para operar a condiciones menos severas y la posibilidad de desarrollar nuevos procesos con menor impacto ambiental y bajos costos atractivos desde el punto de vista industrial.

ABSTRACT

The oxidative dehydrogenation of light alkanes is an interesting reaction due mainly to the price difference with the corresponding olefins, to its availability and to the fact that they are environmentally acceptable because of its low chemical reactivity. Among the olefins produced by oxidative dehydrogenation, from the corresponding alkane, Isobutene is important because it is a primary raw material for the production of oxygenated compounds such as MTBE, used as octane booster and source of oxygen in gasoline pools. For this reason, and because Isobutene is an important raw material for the chemical, petrochemical and polymer industries, there has been a constant growth in its demand during last years. The interest in oxidative dehydrogenation, in general, and that of the Isobutane, in particular, lies in the search of more active and selective catalysts with higher yields of product, so that it is possible to process in less severe conditions and to develop new

processes with a lower environmental impact and costs more attractive from the industrial point of view.

Keywords: Oxidative dehydrogenation, Alkanes, Isobutane, Isobutene, Catalytic dehydrogenation.

INTRODUCCIÓN

Las gasolinas reformuladas que incluyen reducción de compuestos volátiles, particularmente hidrocarburos lineales C₄ y C₅, disminución de olefinas e introducción de compuestos oxigenados que actúan como mejoradores de octano, han tenido bastante éxito en la disminución de las emisiones de los automóviles [2, 81]. Un aditivo fundamental que ha contribuido a este éxito, permitiendo sustituir los compuestos que contienen plomo, es el MTBE, el cual se obtiene a partir del isobuteno por reacción con metanol [28, 81]. Por esta razón y porque además el isobuteno es una materia prima importante para las industrias química, petroquímica y de polímeros, su demanda en los últimos años ha crecido en un 15% entre 1983-1994 y un aumento promedio del 6% para el período comprendido entre 1995-2000 [17, 25, 28, 31].

El isobuteno se obtiene industrialmente como subproducto de procesos de refinación tales como el reformado con vapor de la nafta, el rompimiento catalítico fluidizado o por deshidrogenación del isobutano con diferentes catalizadores metálicos soportados [32,42,64,69]. Este último proceso se realiza a altas temperaturas (510-575°C) y con consumos de energía del orden de 2.185 kJ/kg de isobuteno producido, que es una desventaja por cuanto pueden producirse reacciones laterales difíciles de controlar como el rompimiento en moléculas más pequeñas y la formación de coque que conduce a la desactivación del catalizador con la consecuente necesidad de regeneración periódica del catalizador [25,28,31,44,69].

*Ing. Químico, M. Sc., profesor asociado, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Investigación en Combustibles, Bogotá, D.C.

** Ing. Químico, M. Sc., profesor asistente, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Bogotá, D.C.

*** Ing. Químico, Ph. D., profesor titular, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Bogotá, D.C.

Un método alternativo de deshidrogenación es la reacción del isobutano con el oxígeno para formar el alqueno y agua, producto muy estable, que hace que esta reacción sea termodinámicamente favorable con conversión casi completa a temperaturas más bajas y altas presiones; además, la reacción es exotérmica y disminuye la frecuencia de regeneración del catalizador que es una gran ventaja sobre los procesos no oxidativos basados en condiciones económicas y de ingeniería [4,32,44].

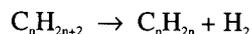
Las anteriores razones han generado gran interés en el desarrollo de la deshidrogenación oxidativa del isobutano con la búsqueda de catalizadores más activos, con mejor rendimiento de producto y mayor selectividad, operando a condiciones menos severas. Por lo anterior, debe tenerse claridad sobre aspectos tales como nuevos materiales catalíticos, identificación de propiedades catalíticas a escala molecular, interacciones metal-soporte y teorías del comportamiento del catalizador. Un aspecto fundamental es el conocimiento del proceso de fabricación del catalizador, que se constituye en un aporte para el diseño de un catalizador para la aplicación específica.

El objetivo del presente trabajo es mostrar el estado del arte de la deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros con énfasis en la deshidrogenación oxidativa del isobutano.

I. DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOS

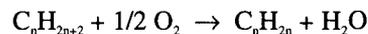
El costo bajo de los alcanos ligeros, su disponibilidad y el hecho de que son ambientalmente aceptables debido a su baja reactividad química ha impulsado su uso como materia prima para la industria química. Por consiguiente, existe un gran potencial para su conversión a hidrocarburos insaturados, ya sea por procesos de deshidrogenación o deshidrogenación oxidativa, dado que la industria petroquímica depende fuertemente del empleo de estas materias primas [4,44].

La deshidrogenación de los alcanos puede realizarse térmicamente para producir hidrógeno molecular como subproducto, según la siguiente ecuación:



Termodinámicamente, en el equilibrio a temperaturas bajas y presión atmosférica, se favorece el alcano mientras que el equilibrio cambia hacia los productos, a medida que la temperatura se incrementa. Adicionalmente, el número de moléculas en los productos es mayor, y por consiguiente la operación a presiones elevadas puede cambiar la reacción en la dirección desfavorable. A temperaturas altas, se presentan reacciones indeseables que son difíciles de controlar, al igual que el rompimiento del alcano en moléculas más pequeñas y la formación de coque. Por otro lado, la reacción de deshidrogenación es altamente endotérmica, por lo cual debe adicionarse calor; en la práctica parte de ese requerimiento calórico proviene de la regeneración del catalizador [44].

La deshidrogenación oxidativa de los alcanos tiene un alto potencial para sobrellevar las limitaciones termodinámicas de la deshidrogenación pura, operando a bajas temperaturas con una reacción exotérmica y menores ciclos de regeneración del catalizador. La reacción puede esquematizarse como:



La formación del agua hace que esta reacción sea termodinámicamente favorable y por tanto, en teoría, podría obtenerse conversión prácticamente completa a bajas temperaturas y altas presiones, lo cual constituye una gran ventaja sobre los otros procesos. La reacción del alcano con el oxígeno puede resultar en productos orgánicos tales como alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos y productos de combustión, que en la mayoría de los casos son termodinámicamente más favorables que la formación del alqueno, y por consiguiente realizar esta reacción con altos rendimientos es un desafío grande en la catálisis [4,44].

En los últimos años se han presentado muchos ejemplos de catalizadores activos para la deshidrogenación, oxidación selectiva o deshidrogenación oxidativa de parafinas en publicaciones científicas y patentes [1-82]; sin embargo, se observa en los productos finales bajos rendimientos, y en todos los casos la productividad de estos procesos se encuentra lejos de valores de interés industrial. Para eliminar ese vacío entre la demanda industrial y los rendimientos actualmente obtenidos deben resolverse algunas preguntas fundamentales [44]:

- ¿Cómo parar la oxidación en el compuesto deseado, evitando su oxidación total, sin operar a muy bajos tiempos de contacto cuando el producto es más reactivo que la parafina misma?
- ¿La selectividad está relacionada con el mecanismo de activación?
- ¿La selectividad también está relacionada con el patrón de reacción?

Las respuestas a estas preguntas podrán indicar el camino hacia el diseño futuro de catalizadores activos y más selectivos para la deshidrogenación selectiva.

II. ESQUEMA GENERALIZADO PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ALCANOS

Las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos comparten muchos rasgos comunes y pueden tomar tres patrones diferentes dependiendo de la temperatura de reacción. Para todos los modelos, la primera etapa es el rompimiento del enlace C-H, el cual es la etapa limitante [44].

El primer modelo considera la reacción a temperaturas muy altas: la molécula de alcano reacciona sobre el catalizador para producir un radical alquilo, el cual se desorbe de la superficie para realizar reacciones homogéneas en fase gaseosa.

El segundo modelo, a temperaturas más bajas, supone que el radical alquilo permanece adsorbido sobre la superficie y la β -eliminación de la especie alquilo produce el alqueno que puede readsorberse para continuar la reacción a productos oxigenados, óxidos de carbono y coque. Por tanto, la selectividad para el alqueno es más alta a conversiones más bajas de los alcanos y disminuye cuando la conversión aumenta.

El tercer modelo para los radicales alquilo adsorbidos es la formación de un alcóxido superficial, el cual puede oxidarse a aldehídos, carboxilatos y óxidos de carbono.

Los catalizadores para la deshidrogenación oxidativa pueden clasificarse, de acuerdo con su comportamiento, en dos grupos: catalizadores no selectivos para los cuales los productos primarios incluyen grandes cantidades de productos oxigenados, y catalizadores relativamente selectivos para los cuales los productos principales son los alquenos y los secundarios son los oxigenados formados por reacciones secuenciales. La baja selectividad puede explicarse por la probabilidad de que el radical alquilo superficial (o alqueno formado a partir del alquilo) reaccione con una molécula de oxígeno reactivo de la red superficial.

La dependencia de la selectividad para la deshidrogenación sobre la conversión de un alcano muestra que para los catalizadores más selectivos conocidos, la reacción procede por un mecanismo secuencial cuya primera etapa es el rompimiento del enlace C-H de la molécula de alcano y con el alqueno como producto primario. La velocidad de reacción del alqueno sobre los catalizadores más selectivos es del mismo orden de magnitud que la constante de velocidad para la activación del alcano, y es mayor para los catalizadores menos selectivos, de tal manera que el máximo rendimiento de alquenos entre los catalizadores conocidos es aún menor del 35%. Para mejorar este rendimiento, se precisa encontrar catalizadores que permitan una reacción menos rápida con el alqueno que con el alcano [44].

La activación heterolítica de parafinas requiere la presencia de sitios ácidos o básicos sobre la superficie del catalizador; allí los sitios ácidos pueden promover la disociación para dar un carbocatión mientras que los sitios básicos facilitan la abstracción de hidrógeno en forma protónica conduciendo a la formación de un carbanión. La formación de olefinas adsorbidas por la eliminación simultánea de dos átomos de hidrógeno, opuesta a la eliminación de uno, es preferible, pues evita la formación de especies radicales adsorbidas que pueden desorberse y reaccionar con oxígeno molecular o interactuar con especies de oxígeno superficiales formando subproductos oxigenados, precursores de la formación de óxidos de carbono por el rompimiento oxidativo del enlace C=C. A temperaturas relativamente altas, las especies radicales son prontamente desorbidas a la fase gaseosa y transformadas con gran especificidad a olefinas [4].

La presencia de sitios ácido-básicos sobre la superficie del catalizador puede tener considerable efecto sobre la selectividad

de los sistemas catalíticos, adicional a su papel en la activación de los alcanos. De hecho, la acidez es necesaria para la producción de anhídridos o ácidos debido a la facilidad de desorción de los productos evitando su sobreoxidación. Contrario a esto, para el caso de olefinas como producto principal, se requieren catalizadores básicos o neutrales, aunque su influencia no está bien definida, para permitir que las olefinas desorban y minimicen las reacciones laterales [4, 79].

III. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ISOBUTANO A ISOBUTENO

La reacción del isobutano con el oxígeno para formar el alqueno y agua, hace esta reacción termodinámicamente favorable con conversión casi completa a temperaturas más bajas y altas presiones; además la reacción es exotérmica y disminuye la frecuencia de regeneración del catalizador, que es una gran ventaja sobre los procesos no oxidativos basados en condiciones económicas y de ingeniería [4, 79].

En los últimos años se han realizado diversos estudios de la deshidrogenación oxidativa de isobutano a isobuteno, cuyas principales condiciones de operación y conclusiones se relacionan a continuación:

Grzybowska *et al.* [28] trabajaron con óxidos de cromo soportados en alúmina a 250°C en un reactor de lecho fijo con tiempos de contacto entre 0,1 y 4 segundos con una mezcla reaccionante que contenía 9,2% vol de isobutano en aire. La conversión total del isobutano no excedió el 20%. Los productos principales fueron isobuteno, CO₂ y CO, mientras que los productos degradados y los oxigenados estuvieron por debajo del 1%. Encontraron que la actividad inicial para la deshidrogenación oxidativa del isobutano y la selectividad a isobuteno aumenta a medida que aumenta la carga de Cr hasta alrededor de 10 átomos por nm², y luego permanece casi constante, y que el Cr⁶⁺ es la especie activa. Igualmente el óxido de cromo no soportado es más activo y menos selectivo que el cromo soportado en alúmina, cuya diferencia en el comportamiento catalítico puede deberse a una más baja acidez, energía de enlace de oxígeno más fuerte y más baja velocidad de quimisorción de oxígeno para el cromo soportado. En condiciones análogas de reacción y para óxidos de cromo soportados en TiO₂ se obtuvieron resultados similares [27].

Grabowski *et al.* [25] estudiaron la deshidrogenación catalítica del isobutano en un reactor de lecho fijo a temperaturas entre 200 y 460°C, con tiempo de contacto de un segundo, utilizando óxidos de cromo soportados en diferentes óxidos metálicos; como promotor emplearon el potasio. Los resultados muestran que el óxido de cromo soportado es activo y selectivo para la deshidrogenación oxidativa del isobutano a temperaturas relativamente bajas, y que el comportamiento catalítico depende de la naturaleza del soporte y del promotor. La selectividad más alta, alrededor del 70% a una conversión del 5%, y los rendimientos más altos de isobutano, 9%, se encontraron para el CrO_x soportado en TiO₂ y para el CrO_x/Al₂O₃ promovido por potasio.

Moriceau y otros [54,55] trabajaron la deshidrogenación oxidativa del isobuteno (DOI) sobre sistemas de níquel y óxidos de cromo en diferentes soportes. El Cr_2O_3 fue más activo y selectivo que el NiO alrededor de los 300°C y el comportamiento catalítico depende del soporte, siendo mejor el sistema soportado en CeO_2 con selectividades a isobuteno alrededor del 60% a 10% de conversión de isobutano y rendimientos de isobuteno del 8%. Se sugiere la activación en los centros básicos del catalizador.

La deshidrogenación oxidativa del isobutano a isobuteno fue probada por Hoang, *et al.* [31-34] con varios óxidos de metales de transición soportados, encontrándose que el óxido de cromo soportado sobre carbonato de lantano era el más activo y selectivo para esta reacción. La prueba se realizó en un reactor de pulsos a 150 kPa y a temperaturas entre 200 y 500°C con selectividades superiores al 90%. En un reactor de lecho fijo a 230°C obtuvieron selectividades del 71% a 10% de conversión [33]. Además del isobuteno, se produce CO_2 y H_2O , y la formación de coque no es detectable. El comportamiento del catalizador depende de la carga de óxido de cromo, y la presencia de oxígeno en la etapa de activación es necesaria para maximizar la fase activa sobre la superficie. La reoxidación del catalizador reducido ocurre rápidamente a la temperatura de reacción, lo cual hace que el catalizador actúe posiblemente en un ciclo redox. La formación de las especies de cromo superficiales está influida por la naturaleza del soporte, particularmente por la acidez/basicidad, por las condiciones de activación y por la reducibilidad. La reactividad de las especies de óxidos de cromo superficiales depende de las interacciones óxido superficial-soporte [34].

También se utilizaron fosfatos de tierras raras y pirofosfatos de diferentes metales como catalizadores para la reacción de deshidrogenación oxidativa de isobutano por Takita y colaboradores [74-76] a temperaturas entre 450 y 550°C , con un gas rico en isobutano y adicionado con oxígeno. El $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ alcanzó selectividades hasta del 82% a conversiones menores de 20%. Igualmente, los pirofosfatos de Ag, Zn, Mg, Cr, Co, Mn y Sn también catalizan la deshidrogenación oxidativa del isobutano pero con menor selectividad. Por otro lado, los fosfatos de Ce y La presentan selectividades superiores al 75% a conversiones menores del 10%. Se sugiere que los iones oxígeno de la red de los pirofosfatos y fosfatos metálicos con actividad moderada y propiedades ácidas juegan un papel clave en la oxidación parcial de los alcanos. El mecanismo probable de reacción está con los sitios ácidos de Lewis que abstraen el ion hidruro del isobutano para producir el ion isobutilcarbonio, el cual se oxida por iones oxígeno de la red por ciclos redox.

Kaddouri *et al.* [42], Del Rosso y colaboradores [21], Tempesti y otros [77] y Mazzocchia [50,51] estudiaron los catalizadores de molibdato de níquel en sus diferentes fases y dotados con promotores básicos para la deshidrogenación oxidativa de propano e isobutano a temperaturas entre 400 y 550°C , encontrando que tanto las fases α y β son activas y selectivas

para la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos ligeros, siendo la fase β del molibdato la más selectiva para la formación de los alquenos, y como el isobuteno formado es muy reactivo, puede degradarse. La adición de potasio puede controlar esta degradación.

Algunos catalizadores basados en heteropolioxianiones tipo Dawson fueron probados por Cavani *et al.* [12] y Comuzzi y colaboradores [14,15] en la deshidrogenación oxidativa del isobutano, encontrando que estos catalizadores poseen buena actividad catalítica y selectividad, y son estables bajo el ambiente reaccionante esto puede conducir a información mecanística para el diseño racional de mejores catalizadores. Los catalizadores fueron probados a presión atmosférica y temperaturas entre 380 y 450°C . Para el $\text{K}_7\text{P}_2\text{W}_{17}\text{FeO}_{61}$ a temperaturas de 427°C se encontraron selectividades del 61% a 17,4% de conversión.

Huang *et al.* [35] estudiaron el comportamiento catalítico del molibdato de zinc en la deshidrogenación oxidativa del isobutano. Ellos observaron que la selectividad a isobuteno mejora con adición de vapor de agua y con un aumento de la relación isobutano/oxígeno pero con disminución de la conversión, y que los sitios ácidos en la superficie del molibdato de zinc son principalmente débiles y pueden promover la reacción.

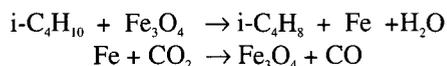
Gao *et al.* [24] encontraron que los tamices moleculares de aluminofosfatos unidimensionales ($\text{AIPO}_{4.41}$, $\text{AIPO}_{4.25}$) son selectivos para la deshidrogenación oxidativa del isobutano con relativamente alta conversión.

La oxidación catalítica del isobutano sobre un heteropolicompuerto de $\text{Cs}_{1.6}\text{H}_{2.4}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}\text{O}_{40}$ fue realizada a 349°C en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Este catalizador, de acuerdo con sus propiedades redox, es útil para deshidrogenación y oxidación, y en este trabajo se propone que la reacción de deshidrogenación que conduce a la formación del isobuteno se modela por la abstracción heterolítica de H^\bullet realizada por una vacancia aniónica del alqueno.

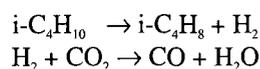
Shimada y colaboradores [69] probaron la deshidrogenación del isobutano a isobuteno coalimentando CO_2 sobre un catalizador de hierro soportado en carbón activado comercial de alta área superficial a temperaturas entre 500 y 700°C en un reactor tubular de cuarzo a presión atmosférica. Los resultados muestran producción de isobuteno, CO y H_2O con selectividades del orden del 80% para conversiones del isobutano del 14,3% sin carga de hierro y del 23,5% con carga de hierro de 0,3 mmol/g de carbón. El rendimiento del isobuteno aumentó del 9,9% con el carbón activado solo a 19,2% con el carbón impregnado con hierro, que muestra una cierta actividad catalítica del soporte. Al incrementar la temperatura de reacción, aumenta la conversión del isobutano y el rendimiento del isobuteno con disminución drástica de la selectividad por descomposición térmica del reactante. La conversión del isobutano bajo atmósfera de CO_2 es efectiva para la deshidrogenación porque

mantiene las especies de hierro en su estado de oxidación más alto y, por lo tanto se sugiere que la magnetita es la fase activa del catalizador. Los resultados muestran que el isobuteno se produce tanto por deshidrogenación sencilla como por deshidrogenación oxidativa a través de un ciclo redox de la magnetita y el hierro como se indica a continuación:

Para el primer mecanismo se sugiere que el isobutano reduce el óxido de hierro a hierro metálico y el CO_2 lo oxida a magnetita; consecuentemente, el CO_2 promueve la deshidrogenación:



El segundo mecanismo propone una deshidrogenación sencilla para dar isobuteno e hidrógeno, seguido por la reacción de intercambio inversa del gas de agua, lo cual posibilita reducir la presión parcial de hidrógeno y liberar las limitaciones termodinámicas de equilibrio:



La última reacción es catalizada por el hierro soportado en el carbón. Igualmente podría pensarse que la deposición del carbón sobre el catalizador puede disminuirse por su reacción con el CO_2 .

Como puede observarse de la anterior revisión bibliográfica, existe un considerable esfuerzo alrededor del mundo para promover la investigación y desarrollo de catalizadores para efectuar la deshidrogenación oxidativa del isobutano a isobuteno. Entre estos catalizadores cabe destacar la alta presencia de óxidos de metales soportados como agentes activos, preparados por diversas técnicas y probados a diferentes condiciones de reacción, entre ellas temperaturas por debajo de los 400°C . El problema radica en que aún los rendimientos son bajos y el trabajo debe realizarse a bajas conversiones para obtener altas selectividades.

La dispersión del agente activo sobre el soporte, la naturaleza del soporte, la interacción óxido metálico-soporte, la acidez-basidad, la energía de enlace de oxígeno, la velocidad de quimisorción de oxígeno, los promotores, las características redox, las condiciones de activación, la reducibilidad del metal son aspectos que deben estudiarse para obtener un catalizador activo y altamente selectivo para la deshidrogenación oxidativa del isobutano.

El mecanismo probable de reacción podría explicarse por irregularidades superficiales que generalmente son más activos o más selectivos que las superficies bien definidas. La naturaleza de las especies de oxígeno superficial es de gran importancia ya que puede favorecer ataques nucleofílicos o electrofílicos, están cargadas negativamente y por consiguiente exhiben carácter básico. Los aniones

de oxígeno de la red pueden insertarse en la molécula del sustrato o facilitar su deshidrogenación formando H_2O , mientras que los cationes metálicos aseguran un mecanismo redox para que ocurra el cambio en su estado de oxidación. Los óxidos de metales de transición pueden considerarse, dadas sus características superficiales, como ácido-bases. Los iones metálicos coordinados incompletamente y de alta valencia y las vacancias aniónicas pueden considerarse como sitios ácidos, mientras que los aniones oxígeno o hidroxilo, como sitios básicos. La adsorción y activación de las moléculas del hidrocarburo están asociadas con las interacciones ácido-base, al igual que la velocidad de adsorción y desorción de productos. La influencia del carácter básico aún no está bien definida, pero es importante para la deshidrogenación oxidativa de alcanos. Otro aspecto que debe estudiarse es el papel que juega el agua para mantener la superficie suficientemente hidratada, lo cual facilita el mecanismo redox [79].

¿Cómo se desarrolla la etapa de activación del enlace C-H? Es una pregunta que aún está abierta a pesar de la intensa investigación dedicada a clarificar el mecanismo de formación de compuestos intermedios, y su respuesta es un gran desafío sobre todo para dilucidar la activación del alcano y el proceso de desactivación del catalizador que están íntimamente relacionados [63].

Las anteriores razones han generado gran interés en el desarrollo de la deshidrogenación oxidativa del isobutano con la búsqueda de catalizadores más activos, con mejor rendimiento de producto y mayor selectividad, operando a condiciones menos severas. Por lo anterior, debe tenerse claridad sobre aspectos tales como nuevos materiales catalíticos, identificación de propiedades catalíticas a escala molecular, interacciones metal-soporte, teorías del comportamiento del catalizador; un aspecto fundamental es el conocimiento del proceso de fabricación del catalizador, lo cual sería un gran aporte para su diseño en una aplicación específica.

El objetivo de la preparación de un material catalítico que pueda utilizarse a escala industrial es obtener un producto con alta actividad, selectividad y estabilidad, y para cumplir con este propósito, la fase activa (metal u óxido metálico) debe estar suficientemente dispersa sobre un soporte que genere una gran área superficial específica y, por ende, una máxima actividad específica. Sin embargo, el papel del soporte no es solamente ser portador, sino que puede contribuir a la actividad catalítica y reaccionar en alguna extensión con otros ingredientes del catalizador durante el proceso de fabricación, cuyas interacciones pueden afectar la actividad catalítica [63,68].

BIBLIOGRAFÍA

1. ABREVAYA, H., IMAI, T., *Dehydrogenation catalyst compositions and its use in dehydrogenation, United States Patent 4,672,146*, June 9, 1987.
2. ABSI-HALABI, M., STANISLAUS, A., QABAZARD, H., "Trends in catalysis research to meet future refining needs". En: *Hydrocarbon Process*, february, 1997, Vol. 76(2): 45-55.
3. AKPORIAYE, D., RONNEKLEIV, M., HASSELGARD, P., *Catalyst, and processes for dehydrogenating dehydrogenatable hydrocarbons, United States Patent 5,817,596*, October 6, 1998.
4. ALBONETTI, S., *et al.*, "Key aspects of catalyst design for the selective oxidation of paraffins". En: *Cat. Rev.*, 1996, Vol. 38(4): 413-438.
5. ANTOS, G., *Nonacidic multimetallic catalytic composite, United States Patent 4,280,930* Antos, July 28, 1981.
6. ———, *Hydrocarbon dehydrogenation method and nonacidic multimetallic catalytic composite for use therein, United States Patent 4,374,046*, February 15, 1983.
7. ———, *Hydrocarbon dehydrogenation method and nonacidic multimetallic catalytic composite for use therein, United States Patent 4,458,098*, July 3, 1984.
8. AU, C. T., ZHANG, W. D., WAN, H. L., "Preparation and characterization of rare earth orthovanadates for propane oxidative dehydrogenation". En: *Catal. Letters.*, 1996, 37(3-4): 241-246.
9. BARRI, S., TAHIR, R., *Chemical Process and Catalyst, United States Patent 5,208,201*. May 4, 1993.
10. BRINKMEYER, F., ROHR, Jr., DONALD, F., *Hydrocarbon conversion processes, United States Patent 4,866,211*, September 12, 1989.
11. BRINKMEYER, F., SAVAGE, K., BRIDGES, S., *Dehydrogenation process control, United States Patent 5,243,122*, September 7, 1993.
12. CAVAN, F., *et al.*, "Oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene, dawson type heteropolyoxanions as stable and selective heterogeneous catalysts". En: *J. of Catal.*, May, 1996, 160(2):317-321.
13. CENTI, G., TRIFIRO, F., "Catalytic behavior of V-containing zeolites in the transformation of propane in the presence of oxygen". En: *Appl. Catal. A-gen.*, August 23, 1996, 143:3-16.
14. COMUZZI, C., *et al.*, "Thermal stability and catalytic properties of the Wells-Dawson $K_6P_2W_{18}O_{62}$ - center - dot - $10H_2O$ heteropolycompound in the oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene". En: *Catal. Letters*, 1996, 36(3-4): 387-406.
15. ———, "The solid-state rearrangement of the Wells-Dawson $K_6P_2W_{18}O_{62}$ - center - dot - $10H_2O$ to a stable Keggin-type heteropolyanion phase - A catalyst for the selective oxidation of isobutane to isobutene". En: *Catal. Letters*, 1996, 36(1-2): 75-79.
16. CORTRIGHT, R. D., LEVIN, P. E., DUMESIC, J. A., "Kinetic studies of isobutane dehydrogenation and isobutene hydrogenation over Pt/Sn - based catalysts". En: *Ind. Eng. Chem.*, Res. 37, 1998, 1717-1723.
17. COSYNS, J., CHODORGE, J., COMMEREUC, D., TORCK B., "Maximize propylene production". En: *Hydrocarbon Process*, March, 1998, Vol. 77(3): 61-68.
18. COURCOT, D., *et al.*, "Effect of the sequence of potassium introduction to V2O5 / TiO₂ catalysts on their physicochemical properties and catalytic performance in oxidative dehydrogenation of propane". En: *Catalysis Today*, January 17, 1997, 33(1-3) 109-118.
19. CREASER, D. ANDERSON, B., "Oxidative dehydrogenation of propane over V-Mg-O: kinetic investigation by no linear regression analysis". En: *Appl. Catal. A-Gen.*, 1996, 141: 131-152.
20. DE JONG, K., SCHOONEBEEK, R., VONKEMAN, K., *Process for the catalytic partial oxidation of hydrocarbons, United States Patent 5,720,901*, February 24, 1998.
21. DEL ROSSO R., *et al.*, "Deactivation of alkane oxidative dehydrogenation catalyst by deep reduction in periodic flow reactor". En: *Catal. Letters*, 1998, 55(2): 93-95.
22. FARHA, Jr., FLOYD, D., LEWIS, E., *Catalytic dehydrogenation process, United States Patent 3,957,688*, May 18, 1976.
23. FERRETTI, O. A., *et al.*, "Improvements in selectivity and stability of Rh catalysts modified by SnBu₄. Dehydrogenation of isobutane to isobutene". En: *React. Kinet. Catal. Lett.*, Jan., 1998, 63(1): 115-120.
24. GAO, Q. M., HUANG, Y., XU, R. R., "Selective oxidative dehydrogenation of isobutane over unidimensional aluminophosphate molecular sieves (AlPO₄-5, AlPO₄-41, AlPO₄-25)". En: *Chem. Comm*, Aug 21, 1996, (16): 1905-1906.
25. GRABOWSKI, R., *et al.*, "Oxidative dehydrogenation of isobutane on supported chromia catalysts". *Applied catalysis A-general*, September 2, 1996, 144(1-2): 335-341.
26. ———, "Oxidative dehydrogenation of propane on TiO₂-supported chromium and zinc oxides". En: *Reaction Kinetics & Catalysis letters*, January, 1996, 57(1):127-132.
27. GRZYBOWSKA, B., *et al.*, "Oxidative dehydrogenation of isobutane on chromium oxide titania catalysts". En: *Polish Journal of Chemistry*, September, 1998, 72(9): 2159-2171.
28. ———, *et al.*, "Chromium oxide alumina catalysts in oxidative dehydrogenation of isobutene". En: *J. Catal.*, September 10, 1998, 178(2): 687-700.
29. HARDMAN, H., *Dehydrogenation of paraffins, United States Patent 4,131,631*, December 26, 1978.
30. HASKELL, D., *Oxygen addition to a steam-active dehydrogenation reactor, United States Patent 4,613,715*, September 23, 1986.
31. HOANG, M., MATHEWS, J. F., PRATT, K. C., "Oxidative dehydrogenation of isobutane over supported Chromium oxide on lanthanum carbonate". En: *J. Catal.*, October 1, 1997, 171: 320-324.
32. ———, *United States Patent 5,759,946*, June 2, 1998.
33. ———, "Oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutylene over supported transition metal oxide catalysts". En: *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 61(1): 21-26, 1997.
34. HOANG, M., *et al.*, "Surface Chemistry of supported chromium oxide on lanthanum carbonate". En: *Journal of Catalysis*, October 1, 1997, 171(1): 313-319.
35. HUANG, Y., *et al.*, "Catalytic oxidative dehydrogenation of isobutane over zinc molybdate". En: *Chem. J. Chin. Univ. Chin.*, Jan, 1998, 19(1): 116-119.
36. HUMBLLOT, F., *et al.*, "Surface organometallic chemistry on metals: Selective dehydrogenation of isobutane into isobutene on bimetallic catalysts prepared by reaction of tetra n-butyltin on silica-supported platinum catalyst". En: *J. Catal.*, October 25, 1998, 179(2): 459-468.
37. IMAI, T., HUNG, Ch. *Dehydrogenation process using a catalytic composition, United States Patent 4,430,517*, February 7, 1984.
38. IMAI, T., *Dehydrogenation of dehydrogenatable hydrocarbons, United States Patent 4,435,607*, March 6, 1984.
39. IMAI, T., JAN, D., *Catalytic oxidative steam dehydrogenation process, United States Patent 4,788,371*, November 29, 1988.
40. INDOVINA, V., "Supported oxides: preparation, characterization and catalytic activity of CrOx, MoOx, VOx / ZrO₂". En: *Catal. Today*, 1998, 41: 95-109.
41. JALOWIECKIDHAMEL, L., *et al.*, "Oxidation of isobutane on heteropolycompound hydrogen reservoir". En: *Catalysis Today*, December 16, 1996, 32 (1-4): 237-241.
42. KADDOURI, A., MAZZOCCHIA, C., TEMPESTI, E., "Propane and isobutane oxidative dehydrogenation with K, Ca, and P-doped α -, and β -nickel molybdate catalysts". En: *Appl. Catal. A-gen.*, April 17, 1998, 169(1): L3-L7.
43. KHODAKOV, A., *et al.*, "Structure and properties of vanadium oxide zirconia catalysts for propane oxidative dehydrogenation". En: *J. Catal.*, July 25, 1998, 177(2): 343-351.
44. KUNG, H. "Oxidative dehydrogenation of light (C₂-C₄) alkanes". En: *Advances en Catalysis*, 1994, Vol. 40, 1-38.
45. LARSSON, M., *Methods of studying coke formation, Licentiate thesis, Chalmers University of Technology*, Göteborg, Sweden, 1995.
46. ———, *Coke on supported palladium and platinum catalysts, PhD Thesis*, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 1997.

47. LEE, K. H., *et al.* "An evidence of active surface MoOx over MgMoO4 for the catalytic oxidative dehydrogenation of propane". En: *Catal. Letters*, 1997, 46(3-4): 267-271.
48. LEFEBVRE, F. D., *et al.* "Surface organometallic chemistry on metals: Application to chemicals and fine chemicals". En: *Top. Catal.*, 1997, 4(3-4): 211-216.
49. MAZANEC, T., CABLE, T. *Process for the partial oxydation of hydrocarbons. United States Patent 5,476,982I*, 1995, December 19.
50. MAZZOCCHIA, C., TEMPESTI, E., ABOUMRAD, CH., *United States Patent 5,086,032*, February 4, 1992.
51. ———, *United States Patent 5,254,779*, October 19, 1993.
52. McKAY, D., OLBRICH, M., *Dehydrogenation process, United States Patent 4,902,849*, February 20, 1990.
53. McVICKER, G., *Hydrocarbon conversion processes utilizing a catalyst comprising a Group VIII noble metal component supported on Group IIA metal oxide-refractory metal oxide supports, United States Patent 4,141,817*, February 27, 1979.
54. MORICEAU, P., GRZYBOWSKA, B., BARBAUX, Y., "Oxidative dehydrogenation of isobutane on Nickel and chromium oxide systems dispersed on different supports". En: *Polish Journal of Chemistry*, May, 1998, 72(5): 910-915.
55. MORICEAU, P., *et al.*, "Oxidative dehydrogenation of isobutane on Cr-Ce-O oxide: I. Effect of the preparation method and of the Cr content". En: *Appl. Catal. A-gen.*, March 27, 1998, 168(2): 269-277.
56. NATAL-SANTIAGO, M., *et al.*, "Microcalorimetric studies of interations of ethene, isobutene and isobutane with silica-supported Pd, Pt, PtSn". En: *Catal. Letters*, 1997, 45(3-4): 155-163.
57. O'HARA, M., *et al.*, *Dehydrogenation of dehydrogenatable hydrocarbons. United States Patent 4,565,898*, January 21, 1986.
58. OLBRICH, M., *et al.*, *Dehydrogenation process, United States Patent 4,926,005*. May 15, 1990.
59. PARK, D., AHN, P., *Supported catalysts for converting methane or purified natural gas, preparation thereof, and process for preparation of ethylene using said catalysts, United States Patent 5,883,038*, March 16, 1999.
60. PARMALIANA, A., *et al.*, "Propane oxidative dehydrogenation on silica based oxide catalysts". En: *Catal. Letters*, 1996, 40(1-2):105-108.
61. ———, "Highly effective vanadia-silica catalyst for propane oxidative dehydrogenation". En: *Appl. Catal. A-Gen.*, February 1, 1996, 135(1): L1 - L5.
62. PIGLISI, M., *et al.*, "Effect of vanadia loading in propane oxidative dehydrogenation on V2O5/SiO2 catalysts". En: *Catal. Letters*, 1996, 41(1-2):41-43.
63. PINNA, F., "Supported metal catalysts preparation". En: *Catal. Today*, 1998, 41: 129-137.
64. PUJADO, P. R., VORA, B., "Make C₃-C₄ olefins selectively". En: *Hydrocarbon Process*, March, 1990, pp. 65-70.
65. REINHARD, R., DORAWALA, T., KERR, E., *Dehydrogenation process using a rhodium catalyst, United States Patent 4,476,339*, October 9, 1984.
66. ROBBINS, J., *et al.*, *Catalyst for dehydrogenation of paraffins, United States Patent 5,346,871*, September 13, 1994.
67. ———, *Catalyst for dehydrogenation of paraffins, United States Patent 5,476,982I*, December 19, 1995.
68. RODRÍGUEZ-REINOSO, F., "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis". En: *Carbon*, 1998, Vol. 36(3): 159-175.
69. SHIMADA, H., *et al.*, "Dehydrogenation of isobutane to isobutene with iron-loaded activated carbon catalysts". En: *Appl. Catal. A-gen.*, March 27, 1998, 168(2): 243-250.
70. SHUM, V., *Process to convert linear alkanes, United States Patent 4,962,266*, October 9, 1990.
71. SLOCZYNSKI, J., *et al.*, "Kinetic network for oxidative dehydrogenation of propane on vanadia titania catalysts". En: *Polish J. of Chem.*, November, 1997, 71(11): 1585-1593.
72. SOMMER, J., JOST, R., HACHOUMY, M., "Activation of small alkanes on strong solid acids: mechanistic approaches". En: *Catal. Today*, 1997, 38: 309-319.
73. STAGGS, D., *Control method for oxygen addition to oxidative reheat zone of hydrocarbon conversion process, United States Patent 4,891,464*, January 2, 1990.
74. TAKITA, Y., *et al.*, *Chem Letter*, 1993, 335.
75. ———, *Appl. Catal. A.*, 1998, 167: 49.
76. ———, "Oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene. II Rare earth phosphate catalysts". En: *Appl. Catal. A-Gen.*, May 25, 1998, 170(1): 23-31.
77. TEMPESTI, E., KADDOURI, A., MAZZOCCHIA, C., "Sol-Gel processing of silica supported Ni and Co Molybdate catalysts used for isoC(4) alkane oxidative dehydrogenation". En: *Appl. Catal. A-Gen.*, Jan. 8, 1998, 166(2):L259-L261.
78. UEDA, W., *et al.*, "Selective oxidative dehydrogenation of propane over surface molybdenum enriched MgMoO4 catalyst". En: *Catalysis Today*, September 30, 1998, 44(1-4) 199-203.
79. VEDRINE, J. C., MILET, J. M., VOLTA, J. C., "Molecular description of active sites in oxidation reactions acid-base and redox proprieties and role of the water". En: *Catalysis Today*, December 16, 1996, 32(1-4) 115- 123.
80. VIC, S., *et al.*, *Method for the methane chemical conversion into C2 hydrocarbons. United States Patent 5,763,722*, June 9, 1998.
81. VIEIRA, A., *et al.*, "The transformations of n-butane over platinum-promoted Mn-aluminophosphate molecular sieves". En: *J. Catal.*, 1998, 177, 60-71.
82. ZHANG, W. D., AU, C. T., WAN, H. L., "Active site of praseodymium orthovanadate catalyst in oxidative dehydrogenation of propane". En: *Chin. Sci. Bull.*, February, 1998, 43(3): 217-220.