

## DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE PROPANO POR FOSFATOS DE TIERRAS RARAS SOPORTADOS SOBRE PILC-AL

### OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE BY RARE EARTH PHOSPHATES SUPPORTED ON AL-PILC

**Carolina De Los Santos<sup>1</sup>, Pilar Yeste<sup>2</sup>, Marta Sergio<sup>1</sup>, Jorge Castiglioni<sup>1\*</sup>**

(1) Universidad de la República, Facultad de Química, LAFIDESU, DETEMA, Gral. Flores 2124, C.C. 1157, 11800 Montevideo - Uruguay

(2) Universidad de Cádiz, Facultad de Ciencias, Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Campus, Río San Pedro s/n, 11510 Puerto Real (Cádiz) - España

\*autor de contacto (e-mail: jcastig@fq.edu.uy)

*Recibido: 18/11/2011 - Evaluado: 19/12/2011 - Aceptado: 02/03/2012*

#### RESUMEN

Se presenta la actividad catalítica en la deshidrogenación oxidativa de propano de diferentes fosfatos de tierra rara  $\text{LnPO}_4$  (donde  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) y de los mismos soportados sobre una arcilla pilareada con aluminio de alta superficie específica. Los sólidos fueron caracterizados por ATG, DRX, adsorción de nitrógeno y análisis inmediato post reacción para determinar la eventual formación de carbón superficial. Los ensayos catalíticos usando como mezcla de reacción  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar} = 10/10/80$  se hicieron a temperaturas entre  $400^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ . Todos los catalizadores fueron activos. Los principales productos de reacción fueron:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{C}_3\text{H}_6$ , no detectándose compuestos orgánicos oxigenados. Aunque todos los sistemas investigados fueron activos, los catalizadores soportados sobre PILC-Al presentaron una actividad mayor que los máscicos, siendo el mayor efecto para el samario en que el rendimiento a  $600^\circ\text{C}$  aumenta del 4% al 10%. Este efecto fue atribuido al incremento en el área superficial específica.

#### ABSTRACT

Catalytic activity in propane oxidative dehydrogenation of rare earth phosphates  $\text{LnPO}_4$  (where  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) and of the same supported by an aluminum pillared clay, of high specific surface area, is presented. The solids were characterized by TGA, XRD, nitrogen adsorption and immediate analysis after reaction in order to determine eventual carbon formation. Catalytic assays were performed at temperatures in the range  $400^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$ , the reaction mixture was  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar} = 10/10/80$ . All the catalysts were active. The reaction products were  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$  and there were no organic oxygenated compounds detected. Although all the investigated systems were active, the Al-PILC supported catalysts presented a higher activity than the bulk materials. In this context, the samarium supported catalyst showed a propene yield increase from 4% to 10% compared with bulk samarium phosphate at  $600^\circ\text{C}$ . This effect was attributed to the increase in the specific surface area.

Palabras clave: deshidrogenación oxidativa; propano; PILC-Al; catalizadores; propeno

Keywords: oxidative dehydrogenation; propane; Al-PILC; catalyst; propene

## INTRODUCCIÓN

El propano, subproducto del refinado de petróleo y componente del gas natural, es comercializado principalmente por su poder calorífico. Su transformación en propeno aumenta considerablemente su valor económico, dado que éste encuentra una amplia gama de aplicaciones en la industria petroquímica, entre otras en la obtención de polipropileno y acroleína. Una alternativa, actualmente en estudio a nivel de laboratorio, para obtener propeno es mediante la deshidrogenación oxidativa de propano (DOP). Actualmente solo la deshidrogenación oxidativa del n-butano para obtener anhídrido maleico tiene aplicación a nivel industrial utilizando para ello los catalizadores conocidos como VPO (mezclas  $V_2O_5+P_2O_5$ ) (Centi *et al.*, 1988; Albonetti *et al.*, 1996; Emig & Martin, 1987).

Se han reportado diversos sistemas catalíticos activos en DOP. Como informa Cavani *et al.* (2007), las mejores performances en DOP se han obtenido con óxidos no reducibles de metales alcalinos o alcalinoterreos, como por ejemplo con Li/MgO dopado con Dy. Otros sistemas catalíticos que son conocidos por tener buenas performances en DOP son catalizadores a base de Molibdeno ( $Ni(Co)Mo_4$ ) y de vanadio (V-Mg-O) (Mamedov & Cortés-Corberan, 1995; Cavani *et al.*, 2007).

En los últimos 15 años ha aparecido un gran número de publicaciones en DOP, utilizando como catalizadores o como base para los mismos, sólidos de alta superficie específica, siendo el agente oxidante en esos trabajos tanto  $O_2$  como  $N_2O$ . Entre estos catalizadores, se encuentran: a) materiales mesoporosos: tamices moleculares MCM-41, (Fe-MCM-41 (Panov, 2000), V-MCM-41 (Solsona *et al.*, 2001; Karakoulia *et al.*, 2008; Karakoulia *et al.*, 2009; Kondratenko & Bruckner, 2010)) y óxidos mixtos de Co, Ni y/o Mo (Jibril & Ahmed, 2006); tamices moleculares SBA-15 (Fe-SBA-15 (Santhosh Kumar *et al.*, 2006), V-SBA-15 (Karakoulia *et al.*, 2008; Karakoulia *et al.*, 2009; Kilos *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 2009; Dinse *et al.*, 2009; Gruene *et al.*, 2010; Bulánek *et al.*, 2012), Mo-SBA-15 (Kilos *et al.*, 2005) y Nb-SBA-15 (Kilos *et al.*, 2005); espinelas  $MgAl_2O_4$  (V- $MgAl_2O_4$  (Evans *et al.*, 2004)) y b) materiales microporosos como las zeolitas, entre las que se encuentran las ZSM-5 (Fe-ZSM-5 (Pérez-Ramírez *et al.*, 2004; Pérez-Ramírez & Gallardo-Llamas, 2005a), Silicalita (Fe-Silicalita, Santhosh Kumar *et al.*, 2006; Pérez-Ramírez *et al.*, 2004) y V-Silicalita (Albonetti *et al.*, 1996; Karakoulia *et al.*, 2008; Karakoulia *et al.*, 2009; Centi & Trifiro, 1996), V-Si  $\beta$  (Dzwigaj *et al.*, 2006), MFI (Fe-MFI, Pérez-Ramírez & Gallardo-Llamas, 2005b), VAPO-5 (Blasco *et al.*, 1995) y V-MCM-22 (Teixeira-Neto *et al.*, 2008).

Los ortovanadatos de tierra rara, simbolizados como  $LnVO_4$  han tenido desempeños en DOP con resultados muy alentadores (Castiglioni *et al.*, 1993; Zhaorigetu *et al.*, 1996; Au & Zhang, 1997; Fang *et al.*, 1999; Barbero & Cadús, 2003). Sin embargo, uno de los inconvenientes que presentan estos compuestos es su baja área específica (del orden de  $10\text{ m}^2/\text{g}$ ) que compromete el rendimiento por unidad de masa. Por esta razón, nuestro grupo ha estudiado y desarrollado sistemas catalíticos basados en el uso de soportes que permiten aumentar el área efectiva del ortovanadato de tierra rara. En tal sentido, los autores de este trabajo (De Los Santos *et al.*, 2006; De Los Santos *et al.*, 2007), han reportado el uso de una arcilla pilareada con aluminio como soporte de  $LaVO_4$ , preparado por diferentes técnicas. Los sólidos obtenidos se ensayaron en DOP, verificándose una mayor actividad catalítica para los ortovanadatos soportados respecto tanto a la de los ortovanadatos máxicos como a la del propio soporte. El rendimiento en propeno fue del orden del 13%, para el catalizador  $LaVO_4/PILC-Al$  con una relación másica ortovanadato/PILC-Al igual a uno. Esta mejora es atribuida a una gran dispersión del ortovanadato sobre el soporte determinando un aumento del área efectiva de la fase activa del catalizador.

En la literatura se ha reportado el uso de diferentes fosfatos de tierra rara como catalizadores activos en DOP (Takita *et al.*, 1989; Garcia *et al.*, 2001; Sequeira *et al.*, 2002). Una característica común a ortovanadatos y fosfatos de las diferentes tierras raras es que si bien son activos en DOP tienen el inconveniente de presentar una baja área específica. Por esto, resulta interesante estudiar el efecto sobre la actividad catalítica en DOP de dispersar el fosfato de tierra rara sobre un soporte de alta área específica.

En este trabajo se presenta la preparación, caracterización y evaluación catalítica en DOP de diferentes fosfatos de tierra rara másicos,  $\text{LnPO}_4$  con  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$  y  $\text{Sm}$ , y de los mismos soportados sobre una arcilla montmorillonítica pilareada con aluminio (PILC-Al).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de catalizadores

**Fosfato de Tierra Rara:** Se preparó por el método de precipitación mezclando cantidades estequiométricas de soluciones acuosas de fosfato ácido de amonio (Fluka, 99.0%) y del nitrato de tierra rara correspondiente (hexahidratado, Fluka, 99.0%). Se evaporó hasta casi sequedad y se secó en estufa a  $110^\circ\text{C}$ . Este precursor del fosfato de tierra rara, se calcinó en horno CARBOLITE 2416 CG, en atmósfera estática de aire a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $600^\circ\text{C}$ , temperatura que se mantuvo constante durante tres horas. Se obtuvo así el fosfato correspondiente, que se representa como  $\text{LnPO}_4$  donde  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ .

**Arcilla pilareada:** Se utilizó un mineral nacional extraído del yacimiento de Bañado de Medina, departamento de Cerro Largo, Uruguay. El mineral está constituido en más de un 80% por arcilla montmorillonítica rica en calcio y con bajo contenido de sodio y potasio (Diano *et al.*, 1994; Sergio *et al.*, 2006). La arcilla montmorillonítica se pilareó según técnicas ya descritas (De Los Santos *et al.*, 2006) y el sólido se denominó PILC-Al.

**Fosfato de tierra rara soportado sobre PILC-Al:** Se precipitó el fosfato de tierra rara en presencia de la PILC-Al. La PILC-Al se agregó a una solución de fosfato ácido de amonio y sobre la suspensión se adicionó la solución del nitrato de tierra rara correspondiente. Las cantidades fueron las necesarias para obtener una relación másica fosfato/PILC-Al de 50/50. Se evaporó hasta casi sequedad y se secó en estufa a  $110^\circ\text{C}$ , obteniéndose así el precursor del fosfato de tierra rara soportado sobre la PILC-Al. Los sólidos se calcinaron como se describe en la preparación del fosfato de tierra rara y se denominaron como  $\text{LnPO}_4/\text{PILC-Al}$ , siendo  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ .

### Caracterización de los sólidos

**Análisis termogravimétrico (ATG):** Los precursores de  $\text{LnPO}_4$  y de  $\text{LnPO}_4/\text{PILC-Al}$  se analizaron en un equipo SHIMADZU, modelo TGA-50, calentando en atmósfera de aire ( $50\text{ml}/\text{min}$ ) a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  y hasta  $800^\circ\text{C}$ .

**Difracción de Rayos-X (DRX):** Los difractogramas se obtuvieron en un equipo, RIGAKU Ultima IV, trabajando con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), en el rango de ángulos  $2\theta$  entre 3 y 70 grados. Las fases cristalinas fueron identificadas recurriendo a archivos de la Powder Diffraction Data (PDF).

**Isotermas de adsorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$ :** Se determinaron en un equipo QUANTACHROME, Autosorb-1 con opción microporos. El área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) se determinó aplicando el modelo BET en el rango de  $p/p^\circ$  que conduce al mejor ajuste. El volumen específico total de poros ( $V_{\text{Total}}$ ) se calculó a partir de la adsorción a 0.95 de  $p/p^\circ$  (a menos que se indique lo contrario) convertida en volumen de líquido tomando para la densidad del nitrógeno adsorbido el valor de  $0.808 \text{ g}/\text{cm}^3$ . El volumen específico de microporos ( $V_{\text{up}}$ ) se determinó usando el modelo Dubinin-Radushkevich (Gregg & Sing, 1982).

**Análisis inmediato:** Se hizo en un equipo CARLO ERBA, modelo EA1108 CHNS-0. Se analizaron las muestras de catalizadores post-reacción (correspondiente a una 6 horas de reacción) como forma de determinar la eventual deposición de carbón en los mismos durante la reacción de DOP.

### Evaluación catalítica

La actividad catalítica en DOP se estudió en un reactor de lecho fijo en forma de "U", construido en tubo de cuarzo natural de 8 mm de diámetro externo y 1 mm de espesor de pared. El lecho catalítico ocupó

aproximadamente 2 cm en una de las ramas del reactor. El volumen libre del reactor, pre y post lecho catalítico, fue relleno con "chips" de cuarzo para minimizar la contribución de las reacciones en fase homogénea a la reacción de interés. Se realizó un ensayo en blanco donde se verificó que la actividad del reactor lleno de chips de cuarzo era despreciable. La mezcla de reacción contenía, en porcentaje molar, 10% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 10% de O<sub>2</sub> y 80% de Ar, siendo el flujo total de 50 mL/min, medido a temperatura ambiente. Los ensayos se realizaron a presión atmosférica utilizando 0.5 g de catalizador que fue pretratado en corriente de argón a 600°C, durante 30 minutos. La actividad catalítica se evaluó a temperaturas entre 400°C y 600°C. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases utilizando una columna Porapak Q (en cromatógrafo SHIMADZU GC14B, con detectores TCD y FID en serie) y una columna Carbosieve SII (en cromatógrafo SRI, con detector TCD).

La conversión, la selectividad y el rendimiento se definen de la siguiente forma:

$$\% \text{ Conversión de C}_3\text{H}_8 = (\text{Moles de C}_3\text{H}_8 \text{ transformados} \times 100) / \text{Moles de C}_3\text{H}_8 \text{ iniciales}$$

$$\% \text{ Selectividad en producto } i = (\text{Moles de C}_3\text{H}_8 \text{ transformados en } i \times 100) / \text{Moles de C}_3\text{H}_8 \text{ transformados}$$

$$\% \text{ Rendimiento en C}_3\text{H}_6 = (\text{Moles de C}_3\text{H}_8 \text{ transformados en C}_3\text{H}_6 \times 100) / \text{Moles de C}_3\text{H}_8 \text{ iniciales}$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a, se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de los precursores de los fosfatos de tierra rara. Estos, son los compuestos obtenidos por secado en estufa a 110°C y luego almacenados en recipientes de vidrio, por tiempos no estandarizados, antes de realizar el análisis termogravimétrico. Se observa una leve disminución de masa próximo a los 100°C debida a la pérdida de humedad. En el entorno de los 250°C una pérdida abrupta de masa es adjudicable a la descomposición de los precursores, formando NH<sub>3</sub> y óxidos de nitrógeno. Entre 250°C y 500°C se verifica una pérdida pequeña y continua de masa. A partir de los 500°C la masa permanece prácticamente constante.

En la Figura 1b se presentan los termogramas para los precursores de los diferentes fosfatos de tierra rara soportados. Para estos vale lo mismo dicho anteriormente para los fosfatos máscicos en cuanto al secado en estufa y el posterior almacenamiento. Se observa para todos los sólidos la pérdida de masa en el entorno de los 100°C, adjudicable a la pérdida de humedad, y una disminución posterior hasta 500°C en dos etapas bien diferenciadas, siendo la más significativa la que se da cerca de los 250°C. Este comportamiento es similar al observado para los precursores de los fosfatos de tierra rara (Figura 1a) aunque la pérdida de masa por encima de los 250°C es ligeramente superior, lo que indicaría una posible interacción entre los precursores y la PILC-Al.

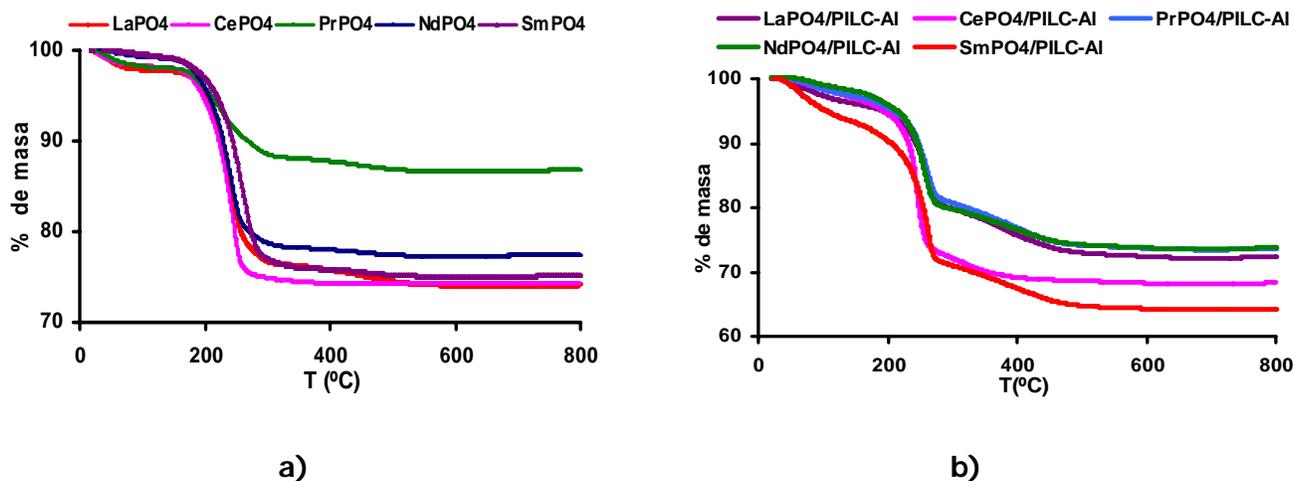


Fig. 1: Termogramas para los precursores de los fosfatos de tierra rara (a) y de los fosfatos de tierra rara soportados (b).

La similitud de los termogramas correspondientes al fosfato y al fosfato soportado para cada tierra rara sugiere que se ha formado el respectivo  $\text{LnPO}_4$ . Dado que los tiempos de secado a  $110^\circ\text{C}$  así como los de almacenamiento previo al análisis termogravimétrico no fueron siempre los mismos, se observan diferencias en la pérdida parcial y total de masa de los diferentes fosfatos, según el  $\text{LnPO}_4$  considerado. El haber dejado mucho tiempo (tal vez días) el compuesto en la estufa (ej.  $\text{PrPO}_4$ ), puede determinar una descomposición parcial del precursor. A su vez, el hecho de almacenar el precursor durante días o semanas puede determinar que se humedezca, como lo demuestra la pérdida de masa por debajo de los  $100^\circ\text{C}$  en el caso de varios de los  $\text{LnPO}_4$  (ej.  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{CePO}_4$  y  $\text{PrPO}_4$ ) y para todos los fosfatos soportados. Esto determina que no sea posible comparar las pérdidas de masa entre los  $\text{LnPO}_4$ , tampoco entre los fosfatos soportados y menos aún entre los fosfatos másicos y los soportados. Los análisis termogravimétricos permiten comprobar que todos los catalizadores y la propia PILC-Al, son térmicamente estables en las condiciones de los ensayos catalíticos en DOP.

Los difractogramas correspondientes a los distintos fosfatos de tierra rara se presentan en la Figura 2a. Se observa en todos los casos la presencia de los tres picos de mayor intensidad característicos de la fase cristalina correspondiente a los fosfatos de tierra rara a valores de  $2\theta$  entre  $26^\circ$  y  $32^\circ$ . Además, en casi todos los casos se observan picos de mediana intensidad, también característicos de los fosfatos de tierra rara, en valor de  $2\theta$  próximos a  $15^\circ$ ,  $20^\circ$  y  $42^\circ$  (PDF 32-493  $\text{LaPO}_4$ , 32-199  $\text{CePO}_4$ , 32-885  $\text{PrPO}_4$ , 25-1065  $\text{NdPO}_4$ , 32-983  $\text{SmPO}_4$ ).

Los difractogramas para: el fosfato de samario, el fosfato de samario soportado y la PILC-Al se presentan en la Figura 2b. El difractograma correspondiente a la PILC-Al presenta un pico a  $5.2$  grados de  $2\theta$  que corresponde a su espaciado basal  $d_{001}$ . Los picos en  $21^\circ$  y  $27^\circ$  de  $2\theta$  corresponden al dióxido de silicio (PDF 87-2096  $\text{SiO}_2$ ) que se encuentra como impureza en el mineral de partida. En el difractograma de  $\text{SmPO}_4$ /PILC-Al pueden observarse los picos característicos de la fase cristalina del fosfato, ya mencionados, así como los picos correspondientes al dióxido de silicio. El pico correspondiente al espaciado basal  $d_{001}$  de la PILC-Al ha disminuido en forma importante, llegando a desaparecer en el caso de algunos fosfatos de tierra rara soportados. Para los demás catalizadores soportados se observó un comportamiento similar, por lo que no se presentan los respectivos diagramas de Rayos-X.

A partir de la información obtenida por DRX se puede afirmar que se han formado los diferentes fosfatos de tierra rara sobre el soporte. En tanto no hay evidencia de la presencia de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  podría descartarse la formación de los óxidos mencionados, cuya presencia sería inconveniente en DOP, dado su carácter altamente oxidante.

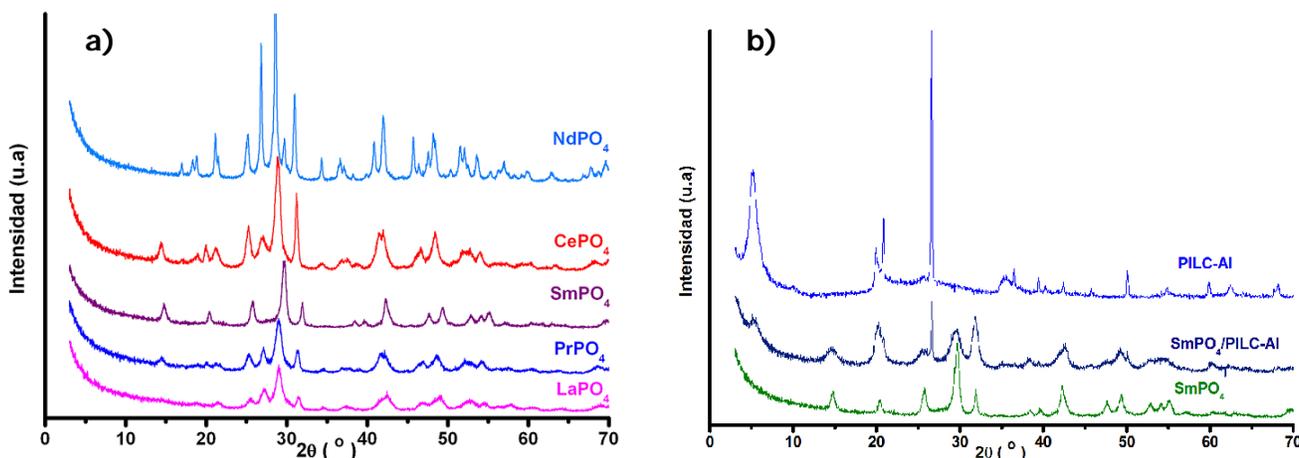


Fig. 2: Difractogramas para los fosfatos de tierra rara  $\text{LnPO}_4$  (a) y para PILC-Al,  $\text{SmPO}_4$  y  $\text{SmPO}_4$ /PILC-Al (b).

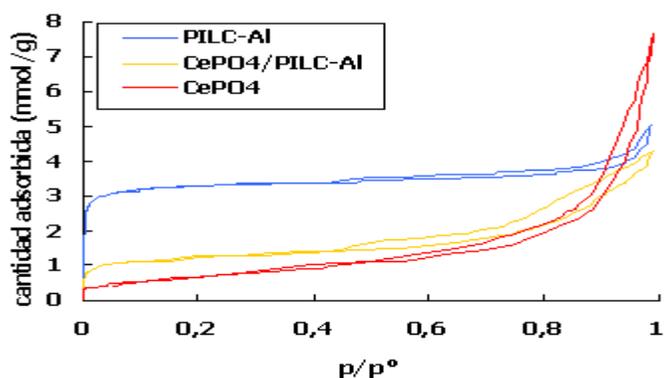


Fig. 3: Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para PILC-Al, CePO<sub>4</sub> y CePO<sub>4</sub>/PILC-Al.

En la Figura 3 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para PILC-Al, CePO<sub>4</sub> y CePO<sub>4</sub>/PILC-Al. Las correspondientes a los otros fosfatos de tierra rara son similares, por lo que no se muestran. A presiones relativas bajas la PILC-Al presenta una adsorción importante, característica de sólidos microporosos. Un aumento de la adsorción muy escaso a presiones relativas medias y altas, indica escasa contribución de meso y macroporos y un pequeño ciclo de histéresis, tipo H, es característico de adsorción entre partículas laminares. Para el fosfato de cerio la escasa adsorción a presiones relativas bajas indica la ausencia de microporos y el aumento de la misma a presiones superiores y a valores mayores a los de los demás sólidos, la presencia de mesoporos y macroporos pequeños. Para el CePO<sub>4</sub>/PILC-Al la adsorción a bajas presiones, superior a la del fosfato, indica que la PILC-Al ha contribuido, aunque muy ligeramente, a la presencia de microporos. A presiones relativas intermedias se observa un continuo aumento de la cantidad adsorbida que puede asignarse a mesoporos en el espacio interpartícula. A valores de p/p° cercanos a 1 la adsorción aumenta al llenarse los poros de mayor diámetro aunque la adsorción final es inferior a la de la PILC-Al. En todos los casos el ciclo de histéresis, de ramas casi paralelas y que cierra a p/p° cercano a 0.4 sugiere que el llenado y vaciado de mesoporos se lleva a cabo en forma reversible (Rouquerol *et al.*, 1999).

En la Tabla 1 se presentan los parámetros texturales para la PILC-Al, los LnPO<sub>4</sub> y los LnPO<sub>4</sub>/PILC-Al. Se observa para los diferentes fosfatos de tierra rara un área específica BET relativamente baja, entre 49 m<sup>2</sup>/g y 83 m<sup>2</sup>/g según el catalizador. Estos valores corresponden a lo esperado para este tipo de sólidos (García *et al.*, 2001; Sequeira *et al.*, 2002). El área específica para los catalizadores LaPO<sub>4</sub>, CePO<sub>4</sub> y SmPO<sub>4</sub> es similar y en el entorno de los 54 m<sup>2</sup>/g. PrPO<sub>4</sub> y NdPO<sub>4</sub> presentan valores de área específica más altos, 75 m<sup>2</sup>/g y 83 m<sup>2</sup>/g respectivamente, que resultan entre un 40% y un 50% superiores a las anteriores.

Tabla 1: Propiedades texturales de los catalizadores fosfato de tierra rara y fosfato de tierra rara soportados.

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>μp</sub> (mL/g)	V <sub>Total</sub> (mL/g)	Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>μp</sub> (mL/g)	V <sub>Total</sub> (mL/g)
				PILC-Al	282	0.115	0.140
LaPO <sub>4</sub>	58	0.023	0.087*	LaPO <sub>4</sub> /PILC-Al	93	0.037	0.177
CePO <sub>4</sub>	49	0.021	0.155	CePO <sub>4</sub> /PILC-Al	99	0.041	0.120
PrPO <sub>4</sub>	75	0.032	0.229	PrPO <sub>4</sub> /PILC-Al	123	0.051	0.157
NdPO <sub>4</sub>	83	0.034	0.184	NdPO <sub>4</sub> /PILC-Al	117	0.048	0.149
SmPO <sub>4</sub>	54	0.023	0.180	SmPO <sub>4</sub> /PILC-Al	132	0.054	0.138

\* Determinado a p/p° = 0.90

El volumen específico total de microporos (con valores entre 0.021 mL/g y 0.034 mL/g) indica el escaso desarrollo de éstos. Para  $\text{PrPO}_4$  y  $\text{NdPO}_4$  los volúmenes específicos de microporos son aproximadamente un 50% superiores a los correspondientes a los restantes fosfatos, hecho que se refleja en los mayores valores de área específica. El volumen específico de microporos representa entre un 13% y 26% del volumen específico total de poros reportado. Estos datos indican un escaso desarrollo de microporos y un volumen importante de mesoporos interpartícula.

La PILC-Al usada como soporte presenta un área específica BET importante (282  $\text{m}^2/\text{g}$ ). La incorporación de los fosfatos de tierra rara determina una disminución del área específica a la mitad o menos, según el fosfato considerado. Los catalizadores soportados que presentan menor área específica BET son el de La y el de Ce (93  $\text{m}^2/\text{g}$  y 99  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente). Para los otros fosfatos de tierra rara soportados se obtienen áreas específicas algo mayores (entre 117  $\text{m}^2/\text{g}$  y 132  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Comparando el área específica para los fosfatos de tierra rara soportados con la de los fosfatos de tierra rara máscicos se verifica un incremento importante de la misma, que va desde un 43% para Nd hasta un 144% para Sm. Es de destacar que al soportar sobre la PILC los fosfatos de tierra rara se obtiene una menor dispersión de los valores de área específica BET. Una tendencia similar se observa para los volúmenes de microporos. El volumen específico total de poros de los fosfatos soportados es menor que el del correspondiente fosfato máscico y, salvo en el caso del Cerio, es mayor que el de la PILC-Al.

El análisis inmediato de los catalizadores post-reacción muestra que es despreciable la cantidad de carbón depositada durante el ensayo catalítico, no superando para ningún catalizador el 0.5% máscico. Este resultado es promisorio en tanto no sería de esperar una desactivación del catalizador por este motivo.

La actividad catalítica se evaluó como: conversión de propano, selectividad a propeno y rendimiento en propeno a las diferentes temperaturas de ensayo. A partir de estos datos se determina la selectividad a propeno para valores de conversión de propano de 10%, 20% y 30%. En el rango de temperaturas ensayado se constató actividad para todos los catalizadores. Los productos obtenidos fueron  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ , no detectándose la formación de compuestos orgánicos oxigenados.

Tabla 2: Conversión de  $\text{C}_3\text{H}_8$  y selectividad a  $\text{C}_3\text{H}_6$  en función de la temperatura para los catalizadores  $\text{LnPO}_4$  y  $\text{LnPO}_4/\text{PILC-Al}$ .

Catalizador	Temperatura					
	400°C		500°C		600°C	
	Conv. $\text{C}_3\text{H}_8$ (%)	Select. $\text{C}_3\text{H}_6$ (%)	Conv. $\text{C}_3\text{H}_8$ (%)	Select. $\text{C}_3\text{H}_6$ (%)	Conv. $\text{C}_3\text{H}_8$ (%)	Select. $\text{C}_3\text{H}_6$ (%)
PILC-Al	3	100	24	31	57	11
$\text{LaPO}_4$	8	33	38	13	61	14
$\text{LaPO}_4/\text{PILC-Al}$	3	100	16	45	45	20
$\text{CePO}_4$	5	71	42	25	61	11
$\text{CePO}_4/\text{PILC-Al}$	5	65	25	35	49	21
$\text{PrPO}_4$	8	36	55	17	62	17
$\text{PrPO}_4/\text{PILC-Al}$	5	64	25	34	58	13
$\text{NdPO}_4$	7	43	30	22	70	10
$\text{NdPO}_4/\text{PILC-Al}$	3	100	12	52	41	23
$\text{SmPO}_4$	9	39	28	12	59	7
$\text{SmPO}_4/\text{PILC-Al}$	6	66	20	42	49	20

En la Tabla 2 se resumen los resultados de conversión de propano y de selectividad a propeno en función de la temperatura de reacción, para los diferentes fosfatos de tierra rara y los mismos soportados. Se incluye, a efectos comparativos, los resultados obtenidos con el soporte PILC-Al. El análisis de los resultados permite concluir que estos catalizadores muestran, en general, el típico comportamiento observado para otros sistemas catalíticos en DOP. En efecto, se verifica un aumento de la conversión de propano con el aumento de la temperatura, en tanto disminuye la selectividad a propeno. Se observa además que a temperaturas bajas los catalizadores son muy poco reactivos. Si se analiza la conversión de propano a 400°C, se encuentra que para los catalizadores másicos no supera el 9%, en tanto que para los catalizadores soportados no es mayor de 6%.

Observando la selectividad a propeno a 400°C, se ve que para los catalizadores LnPO<sub>4</sub>, la mayor alcanzada es de 71% (CePO<sub>4</sub>), estando para los restantes fosfatos de tierra rara en el rango 33% - 43%. Para los catalizadores soportados, se destaca la elevada selectividad a propeno (100%) para LaPO<sub>4</sub>/PILC-Al y NdPO<sub>4</sub>/PILC-Al, que resulta igual a la del soporte. Cabe señalar el bajo porcentaje de conversión de propano que se alcanza con estos catalizadores a esta temperatura. Los restantes catalizadores de este grupo, presentan selectividades a propeno similares (en el entorno del 65%), siendo inferiores a la obtenida para el propio soporte.

Al incrementar la temperatura a 500°C la conversión para los catalizadores LnPO<sub>4</sub> aumenta considerablemente, alcanzando valores entre 28% y 55%. Para los catalizadores soportados el incremento de la conversión con la temperatura fue menor, siendo del 25% para CePO<sub>4</sub>/PILC-Al y PrPO<sub>4</sub>/PILC-Al que es similar a la lograda con el soporte (24%). La selectividad en propeno al aumentar la temperatura a 500°C disminuye significativamente para todos los catalizadores, respecto a la determinada a 400°C. En particular, para los catalizadores soportados los valores de selectividad a propeno son superiores al 34%, destacándose el NdPO<sub>4</sub>/PILC-Al con un 52%.

A 600°C se observa que la conversión de propano lograda con los catalizadores LnPO<sub>4</sub> supera el 59%, siendo NdPO<sub>4</sub> el que presenta el máximo valor de conversión (70%). A esta temperatura los diferentes fosfatos de tierra rara soportados presentan conversiones de propano menores a la del propio soporte, excepto PrPO<sub>4</sub>/PILC-Al. A 600°C la selectividad a propeno para los catalizadores CePO<sub>4</sub>, NdPO<sub>4</sub> y SmPO<sub>4</sub> disminuye respecto al valor a 500°C, llegando a valores del orden del 10% para los primeros y al 7% para el SmPO<sub>4</sub>. Se destaca el hecho de que la selectividad a propeno permanece prácticamente en igual valor que a 500°C para LaPO<sub>4</sub> y PrPO<sub>4</sub>. Esto puede deberse a que para este aumento de temperatura la disminución de las reacciones de oxidación total sea compensada por un aumento de las reacciones de craqueo. La selectividad a propeno a 600°C para los diferentes fosfatos de tierra rara soportados es en general superior al 20%, excepto para PrPO<sub>4</sub>/PILC-Al que es del 13%.

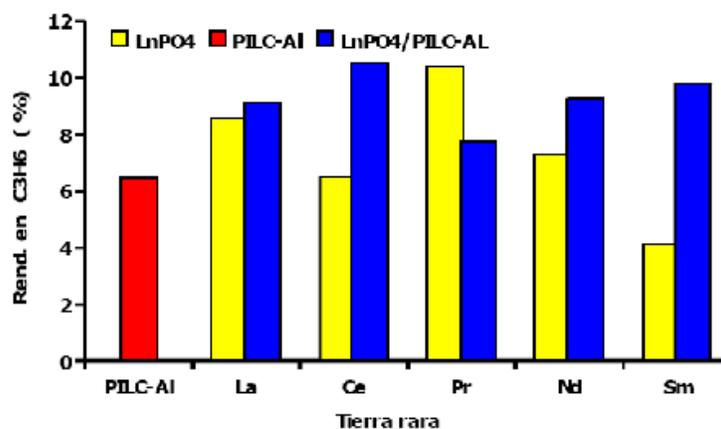


Fig. 4: Rendimiento en propeno a 600°C para los catalizadores LnPO<sub>4</sub> y LnPO<sub>4</sub>/PILC-Al.

A todas las temperaturas de reacción, el soportar el fosfato de tierra rara sobre la PILC-Al disminuye, en general, la conversión de propano, aumentando la selectividad a propeno. Las únicas excepciones se dan a 400°C para el fosfato de cerio y a 600°C para el fosfato de praseodimio. A temperaturas mayores a 400°C la conversión de propano alcanzada por LaPO<sub>4</sub>/PILC-Al y NdPO<sub>4</sub>/PILC-Al es menor que la obtenida ya sea con el correspondiente fosfato o con el propio soporte. Sin embargo la selectividad a propeno a temperaturas superiores a 400°C para los catalizadores soportados es siempre mayor tanto a la del fosfato correspondiente como a la del propio soporte, sugiriendo sinergia entre el soporte y el catalizador.

En la Figura 4 se presenta el rendimiento en propeno a 600°C (temperatura a la cual se obtienen, en general, los mayores valores), para los diferentes fosfatos de tierra rara y los soportados respectivos. Se incluye, a efectos comparativos, el resultado obtenido con la arcilla pilareada. A excepción del fosfato de praseodimio, el soportar el fosfato de tierra rara sobre la PILC-Al produjo un aumento del rendimiento a propeno. Esta excepción puede explicarse por la disminución de la actividad catalítica a esta temperatura, ya que el fosfato soportado presenta una menor selectividad a propeno. A esta temperatura el mayor aumento de la actividad catalítica del fosfato al ser soportado sobre la PILC-Al se evidencia para el fosfato de samario, cuyo rendimiento en propeno aumenta de 4% a 10%. Para el Sm se observó el mayor aumento relativo del área específica al incorporarlo sobre el soporte. Este aumento de actividad de los catalizadores soportados respecto a la de los no soportados se debería a que la dispersión del fosfato de tierra rara ha aumentado su área efectiva en la catálisis.

Según informa Cavani *et al.* (2007), en una revisión, la gran mayoría de los sistemas catalíticos usados en DOP, registran rendimientos en propeno menores al 20%. En el caso estudiado en este trabajo, en general los rendimientos en propeno para los catalizadores soportados trabajando a 600°C, están en el entorno del 10%.

En la Figura 5 se presentan los valores de selectividad en propeno a isoconversión de propano (para 10, 20 y 30% de conversión) para los distintos fosfatos de tierra rara y los correspondientes fosfatos soportados. Se incluye los resultados obtenidos para la PILC-Al a efectos comparativos.

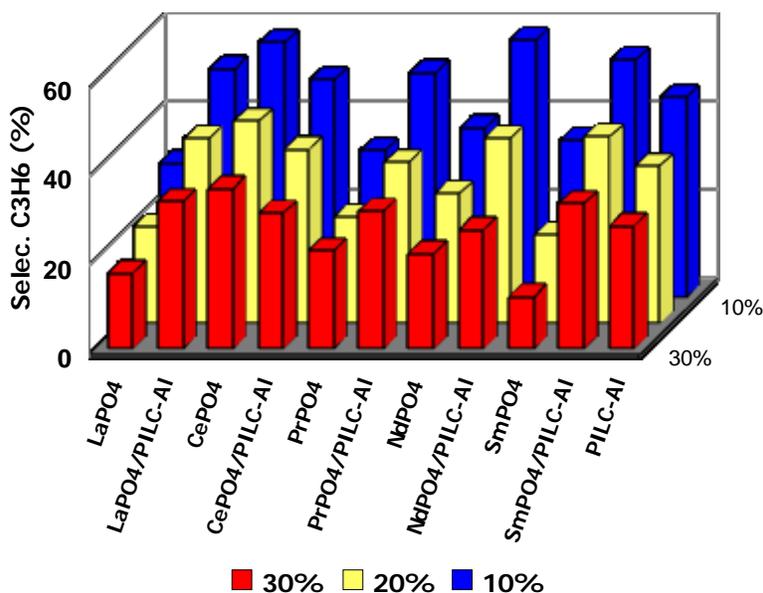


Fig. 5: Selectividad en propeno a isoconversión de propano (10, 20 y 30%) para todos los catalizadores.

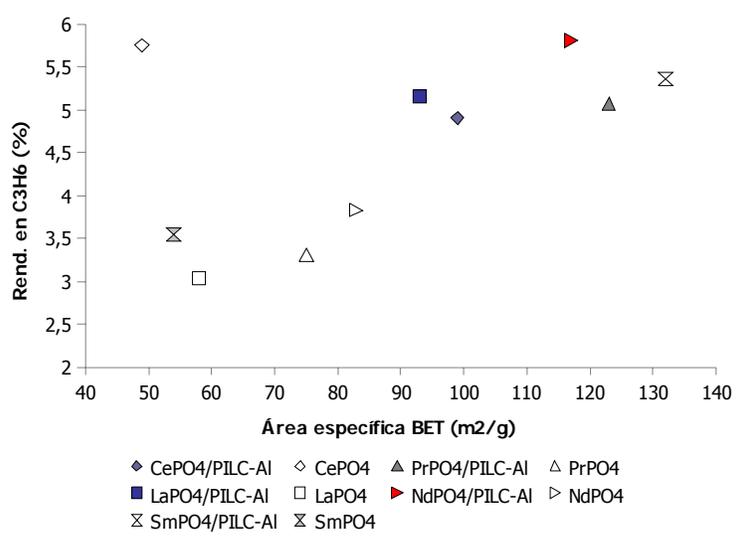


Fig. 6: Rendimiento en propeno a 10% de conversión de propano en función del área específica BET.

Se observa en general que al soportar el fosfato de tierra rara sobre la PILC-Al aumenta la selectividad en propeno para las conversiones de propano indicadas. El Ce constituye una excepción a ese comportamiento y el mismo podría atribuirse a que CePO<sub>4</sub>/PILC-Al tiene el menor volumen específico total de poros, menor aun que el de la PILC-Al, a la vez que un área específica BET entre las menores de los catalizadores soportados (Tabla 1). Nuevamente, se observa para el Sm, que a una dada conversión la selectividad a propeno aumenta significativamente al comparar el catalizador soportado con el másico, lo que atribuimos anteriormente a un aumento a más del doble de su área específica BET. Entonces, el efecto de dispersar el fosfato de tierra rara sobre el soporte y/o la propia actividad de la PILC-Al podrían ser los responsables de esta observación.

En la Figura 6, se representa el rendimiento en propeno a 10% de conversión de propano en función del área BET de los distintos catalizadores estudiados en DOP. Se observa claramente que los catalizadores soportados se ubican en la zona superior derecha y los másicos en la inferior izquierda. Esto demuestra nuevamente que los catalizadores soportados tienen mejores performances que los másicos. El caso del CePO<sub>4</sub> constituye, como ya se dijo al discutir la Figura 5, una excepción y la posible explicación de este comportamiento ya fue dada más arriba.

## CONCLUSIONES

Los resultados del análisis térmico y de la difracción de Rayos-X permiten afirmar que se han formado los diferentes fosfatos de tierra rara sobre el soporte y descartar la formación de cantidades apreciables de los óxidos Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, cuya presencia sería inconveniente dado su carácter altamente oxidante.

El gran tamaño del anión fosfato sumado a la cantidad del mismo incorporada determinaría la obstrucción de la boca de los microporos, con la consiguiente disminución del área BET y de la microporosidad de la PILC-Al. Así mismo el recubrimiento de las partículas de la PILC-Al por los fosfatos, determinaría un cambio de la morfología y tamaño de las partículas de la PILC-Al y sería responsable del aumento del volumen específico total de poros al incrementar el volumen interpartícula en los catalizadores soportados respecto al de la PILC-Al.

Todos los catalizadores ensayados son activos en la DOP. El aumento de la temperatura de reacción, aumenta la conversión de propano y en general disminuye la selectividad a propeno.

La mayoría de los fosfatos de tierra rara soportados son más activos en DOP que el respectivo fosfato másico. El incremento de la actividad catalítica estaría dado por una mayor dispersión, lo cual aumentaría el área expuesta de la especie activa.

Para la mayoría de los fosfatos de tierra rara soportados se alcanzan rendimientos en propeno de entre 9% y 10% a 600°C.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. R. Faccio por los DRX y a la Dra. L. Otero por los ensayos de análisis inmediato.

## REFERENCIAS

1. Albonetti, S., Cavani, F. & Trifiró, F. (1996). Key aspects of catalyst design for the selective oxidation of paraffins. *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, 38, 413-438.
2. Au, C.T. & Zhang, W.D. (1997). Oxidative dehydrogenation of propane over rare-earth orthovanadates. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 93, 1195-1204.
3. Barbero, B.P. & Cadús, L.E. (2003). Vanadium species: Sm-V-O catalytic system for oxidative dehydrogenation of propane. *Applied Catalysis A*, 244, 235-249.
4. Blasco, T., Concepción, P., López Nieto, J.M. & Pérez-Pariente, J. (1995). Preparation, characterization and catalytic properties of VAPO-5 for the oxydehydrogenation of propane. *Journal of Catalysis*, 152, 1-17.
5. Bulánek, R., Kaluzová, A., Setnicka, M., Zukal, A., Cicmanec, P. & Mayerová, J. (2012). Study of vanadium based mesoporous silicas for oxidative dehydrogenation of propane and n-butane. *Catalysis Today*, 179, 149-158,
6. Castiglioni, J., Poix, P. & Kieffer, R. (1993). Oxidative Dehydrogenation of Propane in presence of Rare Earth Vanadates. *Studies in surface Science and Catalysis*, 75, 2309-2312.
7. Cavani, F., Ballarini, N. & Cericola, A. (2007). Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today*, 127, 113-131.
8. Centi, G., Trifiró, F., Ebner, J.R. & Franchetti, V.M. (1988). Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C-4 hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide. *Chemical Reviews*, 88, 55-80.
9. Centi, G. & Trifiro, F. (1996). Catalytic behavior of V-containing zeolites in the transformation of propane in the presence of oxygen. *Applied Catalysis A*, 143, 3-16.
10. De Los Santos, C., Sergio, M. & Castiglioni, J. (2006). Catalizadores Ortovanadato de Lantano sobre PILC-Al. Su utilización en la deshidrogenación oxidativa del propano. Resumen de trabajos del XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Brasil, pp. 135.
11. De Los Santos, C., Sergio, M. & Castiglioni, J. (2007). Estudio de catalizadores ortovanadato de Lantano-PILC-Al para la deshidrogenación oxidativa del propano. Caracterización y reactividad. Resumen de trabajos del XV Congreso Argentino de Catálisis y 4º Congreso de Catálisis del MERCOSUR, Argentina, ID-064.
12. Diano, W., Rubino, R. & Sergio, M. (1994). Al-pillared montmorillonite: Preparation from concentrated slurries of homoionic Ca clay, characterization and thermal stability. *Microporous Materials*, 2, 179-184.

13. Dinse, A., Khennache, S., Frank, B., Hess, C., Herbert, R., Wrabetz, S., *et al.* (2009). Oxidative dehydrogenation of propane on silica (SBA-15) supported vanadia catalysts: A kinetic investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 307, 43-50,
14. Dzwigaj, S., Gressel, I., Grzybowska, B. & Samson, K. (2006). Oxidative dehydrogenation of propane on VSi  $\beta$  catalysts. *Catalysis Today*, 114, 237-241.
15. Emig, G. & Martin, F. (1987). Economics of maleic anhydride production from C-4 feedstocks. *Catalysis Today*, 1, 477-498.
16. Evans, O.R., Bell, A.T. & Tilley, T.D. (2004), Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-based catalysts supported on high-surface-area mesoporous  $MgAl_2O_4$ . *Journal of Catalysis*, 226, 292-300.
17. Fang, Z.M., Hong, Q., Zhou, Z.H., Dai, S.J., Weng, W.Z. & Wan, H.L. (1999). Oxidative dehydrogenation of propane over series of low-temperature rare earth orthovanadates catalysts prepared by the nitrate method. *Catalysis Letters*, 61, 39-44.
18. Garcia, M.F., Sequeira, M. & Castiglioni, J.R. (2001). Deshidrogenación oxidativa del Propano sobre Ortofosfatos de tierras Raras. Actas del 11º Congreso Brasileiro de Catálisis y 1º Congreso de Catálisis del MERCOSUR, Brasil, pp. 168.
19. Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. 2<sup>nd</sup> ed. London (UK), Academic Press, 303p.
20. Gruene, P., Wolfram, T., Pelzer, K., Schögl, R. & Trunschke, A. (2010). Role of dispersion of vanadia on SBA-15 in the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, 157, 137-142.
21. Jibril, B.Y. & Ahmed, S. (2006). Oxidative dehydrogenation of propane over Co, Ni and Mo mixed oxides/MCM-41 catalysts: Effects of intra- and extra-framework locations of metals on product distribution. *Catalysis Communications*, 7, 990-996.
22. Karakoulia, S.A., Triantafyllidis, K.S. & Lemonidou, A.A. (2008). Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 157-166.
23. Karakoulia, S.A., Triantafyllidis, K.S., Tsilomelekis, G., Boghosian, S. & Lemonidou, A.A. (2009). Propane oxidative dehydrogenation over vanadia catalysts supported on mesoporous silicas with varying pore structure and size. *Catalysis Today*, 141, 245-253.
24. Kilos, B., Nowak, I., Ziolk, M., Tuel, A. & Volta, J.C. (2005). Transition metal containing (Nb, V, Mo) SBA-15 molecular sieve- Synthesis, characteristic and catalytic activity in gas and liquid phase oxidation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, 1461-1468.
25. Kondratenko, E.V. & Bruckner, A. (2010). On the nature of active oxygen species formed from  $O_2$  and  $N_2O$  on  $VO_x$ /MCM-41 used for oxidative dehydrogenation of propane. *Journal of Catalysis*, 274, 111-116,
26. Liu, Y.M., Cao, Y., Yi, N., Feng, W.L., Dai, W.L., Yan, S.R., *et al.* (2004). Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane. *Journal of Catalysis*, 224, 417-428.

27. Mamedov, E.A. & Cortés-Corberán, V. (1995). Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks. *Applied Catalysis A*, 127, 1-40.
28. Panov, G.I. (2000). Advances in oxidation catalysis: oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide. *Cattech*, 4, 18-32.
29. Pérez-Ramírez, J., Gallardo-Llamas, A., Daniel, C. & Mirodatos, C. (2004). N<sub>2</sub>O-mediated propane oxidative dehydrogenation over Fe-zeolites. TEOM studies for continuous propylene production in a cyclically-operated reactor. *Chemical Engineering Science*, 59, 5535-5543.
30. Pérez-Ramírez, J. & Gallardo-Llamas, A. (2005a). Impact of the preparation method and iron impurities in Fe-ZSM 5 zeolites for propylene production via oxidative dehydrogenation of propane with N<sub>2</sub>O. *Applied Catalysis A*, 279, 117-123.
31. Pérez-Ramírez, J. & Gallardo-Llamas, A. (2005b). Framework composition effects on the performance of steam-activated Fe-MFI zeolites in the N<sub>2</sub>O-mediated propane oxidative dehydrogenation to propylene. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 20529-20538.
32. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. (1999). Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications. 1<sup>st</sup> ed. London (UK), Academic Press, 467p.
33. Santhosh Kumar, M., Pérez-Ramírez, J., Debbagh, M.N., Smarsly, R., Bentrup, U. & Brückner, A. (2006). Evidence of the vital role of the pore network on various catalytic conversions of N<sub>2</sub>O over Fe-silicalite and Fe-SBA-15 with the same iron construction. *Applied Catalysis B*, 62, 244-254.
34. Sequeira, M., Garcia, M.F. & Castiglioni, J.R. (2002). Ortofosfatos de tierras raras como catalizadores para la deshidrogenación oxidativa del propano. Actas del XVIII Simposio iberoamericano de Catálisis, Venezuela, pp. 223.
35. Sergio, M., Musso, M., Medina, J. & Diano, W. (2006). Aluminium-Pillaring of a montmorillonitic clay: textural properties as a function of the starting mineral particle size. *Advances in Technology of Material and Materials Processing Journal*, 8, 5-12.
36. Solsona, B., Blasco, T., López Nieto, J.M., Peña, M.L., Rey, F. & Vidal-Moya, A. (2001). Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes. *Journal of Catalysis*, 203, 443-452.
37. Takita, Y., Yamashita, H. & Moritaka, K. (1989). Selective partial oxidation of propane over metal phosphate catalysts. *Chemical Letters*, 18, 1733-1736.
38. Teixeira-Neto, A.A., Marchese, L., Landi, G., Lisi, L. & Pastore, H.O. (2008). (V,Al)-MCM-22 catalyst in the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, 133, 1-6.
39. Xu, J., Chen, M., Liu, Y., Cao, Y., He, H. & Fan, K.N. (2009). Vanadia supported on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-detemplated mesoporous SBA-15 as new effective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118, 354-360.
40. Zhaorigetu, B., Kieffer, R. & Castiglioni, J. (1996). Deshidrogenación Oxidativa del Propano sobre Vanadatos de Tierras Raras. Efecto promotor de metales de los grupos V y VI. Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Argentina, Vol. 2, pp. 879-884.

