

# Deshidrogenación catalítica del etilbenceno a estireno

## *Catalytic Dehydrogenation of Ethyl Benzene to Styrene*

**Robert E. Causado Escobar**  
**Rosario Muñoz Martínez**  
**Aída Liliana Barbosa López**

### Resumen

Este trabajo está orientado a mostrar el estado actual de las diversas investigaciones acerca de la reacción de deshidrogenación catalítica del etilbenceno en la producción de estireno, de acuerdo con las formulaciones catalíticas probadas en los últimos veinte años. Para ello se describen aspectos generales del proceso de deshidrogenación –entre los que se destaca el papel de los catalizadores en la reacción y sus aspectos cinéticos–, se analizan sus ventajas y desventajas frente a los agentes que causan la desactivación y se describen los nuevos materiales empleados en el diseño de sólidos catalíticos más activos y estables.

**Palabras clave:** deshidrogenación, desactivación catalítica, etilbenceno, estireno.

### Abstract

*This work pretends to show the present state in the subject of the catalytic dehydrogenation reaction of ethylbenzene to produce styrene. It focuses on the catalyst proposals that have been presented in the last twenty years. It describes general aspects of the dehydrogenation process, highlighting the role of catalysts in the reaction, the kinetic aspects. Through the analysis of their advantages and disadvantages in front of agents that cause disabling. Finally, trends that are emerging in new materials to be used for designing catalyst solids more active and stable are described.*

**Keywords:** Dehydrogenation, Ethylbenzene, Styrene, Catalytic deactivation.

• Fecha de recepción del artículo: 03-12-2012 • Fecha de aceptación: 23-01-2013

**ROBERT EDUARDO CAUSADO ESCOBAR.** Químico Universidad de Cartagena. Candidato a Magíster en Química de la Universidad de Cartagena. Investigador del laboratorio de investigaciones en catálisis y nuevos materiales de la Universidad de Cartagena. Correo electrónico: robertocausado@yahoo.com. **ROSARIO MUÑOZ MARTÍNEZ.** Química Farmacéutica de la Universidad de Cartagena. Master of Science (Analytical Chemistry) de la University of Tennessee, Knoxville USA, 1990-Scholarship Fulbright-Laspau. Docente titular de la Universidad de Cartagena. Correo electrónico: romumar@gmail.com. **AÍDA LILIANA BARBOSA LÓPEZ.** Química de la Universidad Nacional de Colombia (UNAL). Magíster en Ciencias del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Doctora en Ciencias de la Universidad de Zaragoza, España. Docente de la Universidad de Cartagena. Correo electrónico: abarbosal@unicartagena.edu.co.

\* Este artículo de revisión hace parte del proyecto de maestría “Producción de estireno a escala laboratorio utilizando sistemas catalíticos basados en hierro nanocoloidal y heteropolimolibdato de cobre soportados en carbón activo”. Grupo de investigación: “Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Materiales (Licatuc). Línea de investigación: “Reacciones industriales petroquímicas”, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, financiado por la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad de Cartagena. Fecha de inicio: febrero 22 de 2011. Fecha de finalización: diciembre 22 de 2012.

## Introducción

Para la manufactura del estireno se han desarrollado diversas técnicas en los últimos años. Este monómero puede prepararse en el laboratorio mediante diferentes métodos, de los cuales los más usados para la producción comercial se reportan en el Cuadro 1 (Bosa Poveda, 1994; Styles, 1983, p.137 y Conceição, 2003).

La deshidrogenación catalítica del etilbenceno es el método más empleado ya que los demás procesos utilizan cloro, materia prima cuyo costo es elevado y los residuos e impurezas orgánicas cloradas en el etilbenceno alimentado contaminan el estireno monómero, además de ser nocivos para el medio ambiente (Bosa Poveda, 1994; Conceição, 2003 y Gao; 1991).

De otra parte, los procesos en los cuales el estireno es obtenido directamente del petróleo son complejos y costosos en requerimientos energéticos (Bosa Poveda, 1994) aparte de presentar desventajas asociadas al proceso como migración de promotores y elevada exotermia así como a los sistemas catalíticos empleados, los cuales se desactivan por la formación de coque. Estos procesos han sido revisados en las últimas décadas en búsqueda de nuevas alternativas que ofrezcan soluciones efectivas en materia catalítica y de operación.

**Cuadro 1**

Procesos de producción comercial de estireno

Pirólisis del petróleo y recuperación en varias etapas del proceso.
Cloración de la cadena del etilbenceno seguida de deshidrogenación.
Cloración en cadena del etilbenceno e hidrólisis para dar el correspondiente alcohol y luego deshidrogenación.
Oxidación del etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno, el cual por reacción con propileno produce a-feniletanol y óxido de propileno. A continuación el alcohol es deshidratado a estireno.
Conversión oxidativa del etilbenceno a a-feniletanol por vía acetofenona y subsecuente deshidrogenación del alcohol.
Dimerización de etilbenceno seguida de desproporcionalamiento y degradación del mismo poliestireno reciclado.
Alquilación de tolueno con metanol.
Deshidrogenación catalítica de etilbenceno

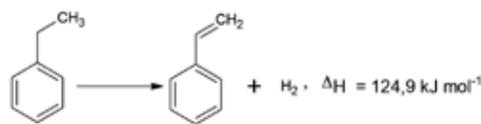
Fuente: los autores

## El estireno, monómero fundamental

El estireno es uno de los intermediarios químicos de más valor comercial y gran consumo en la actualidad (Droguett, 1983, pp. 38-40; Saito y col., 2003; Lee, 1963; Ji y col., 2010 y de Araújo y col., 2010), aparte de ser uno de los monómeros más importantes en la producción de polímeros como resinas, cauchos sintéticos y plásticos (Xu y col., 2011; Bautista y col., 2007; Khatamian y col., 2011; Causado, 2005; Ji y col., 2010 y de Araújo y col., 2010). La demanda de estireno se incrementa anualmente y su capacidad de producción mundial superó las 23 megatoneladas en el 2009 (Xu y col., 2011; Xu y col., 2011 y Atanda y col., 2011).

## La reacción de deshidrogenación catalítica del etilbenceno

Aunque el estireno se puede obtener por distintas vías, desde 1940 la deshidrogenación catalítica del etilbenceno ha sido el método de producción comercial más importante y sus resultados han sido los mejores (Xu y col., 2011; Causado, 2005 y de Araújo y col., 2010). En la actualidad, cerca del 90 % de la producción mundial de estireno está basada en la deshidrogenación directa del etilbenceno (Reacción I) en condiciones de operación que involucran el empleo de temperaturas superiores a los 600 °C, óxido de hierro como catalizador y una gran cantidad de vapor de agua con propósitos de calefacción y reducción de la formación de coque (Xu *et al.*, 2011; Kirk, 1997; Khatamian *et al.*, 2011; Atanda *et al.*, 2011; Kotarba *et al.*, 2011; Balasamy *et al.*, 2011; Causado, 2005). Este proceso presenta varias desventajas asociadas principalmente a su carácter reversible, a su endotermia y a la excesiva cantidad de vapor requerida [1.5 X 10<sup>9</sup> cal/ton estireno(ES)] lo que se ve reflejado en los altos costos del proceso (Lee, E., 1963; Matsui, J. y col., 1991; Xu *et al.*, 2011; Mimura, N. Y Saito, M. 1999 y de Araújo *et al.*, 2010).



## Procesos utilizados en la actualidad para la deshidrogenación del etilbenceno a estireno

**Proceso alemán.** Es de naturaleza isotérmica y en él el catalizador se mantiene dentro de un reactor compuesto por un haz de tubos paralelos calentados exteriormente por los productos de la combustión. En algunas instalaciones los convertidores constan de 92 tubos de 100 mm de diámetro y tres metros de longitud y en otras constan de 26 tubos de 185 mm de diámetro de la misma longitud (Bosa, 1994; Carberry, 1980).

El vapor y el etilbenceno se alimentan en una relación en peso de (1.2-1.5)/1 o (7-9)/1 molar y se calientan previamente en un intercambiador de calor en dos etapas: en la primera mediante los productos de la combustión del horno que salen del reactor y en la segunda con los productos del convertidor hasta valores cercanos la temperatura de reacción, como se ilustra en la Figura 1 (Bosa, 1994; Carberry, 1980).

Cuando se emplea un catalizador nuevo la temperatura asciende a 580 °C y se eleva lentamente hasta los 610 °C. En el curso de un año aproximadamente el deshidrogenado líquido adquiere la siguiente composición en peso: estireno 40 %,

etilbenceno 58.2 %, benceno 0.5 %, tolueno 1 % y alquitrán 0.3 %. El rendimiento de este método alcanza el 92 % (Bosa, 1994; Carberry, 1980).

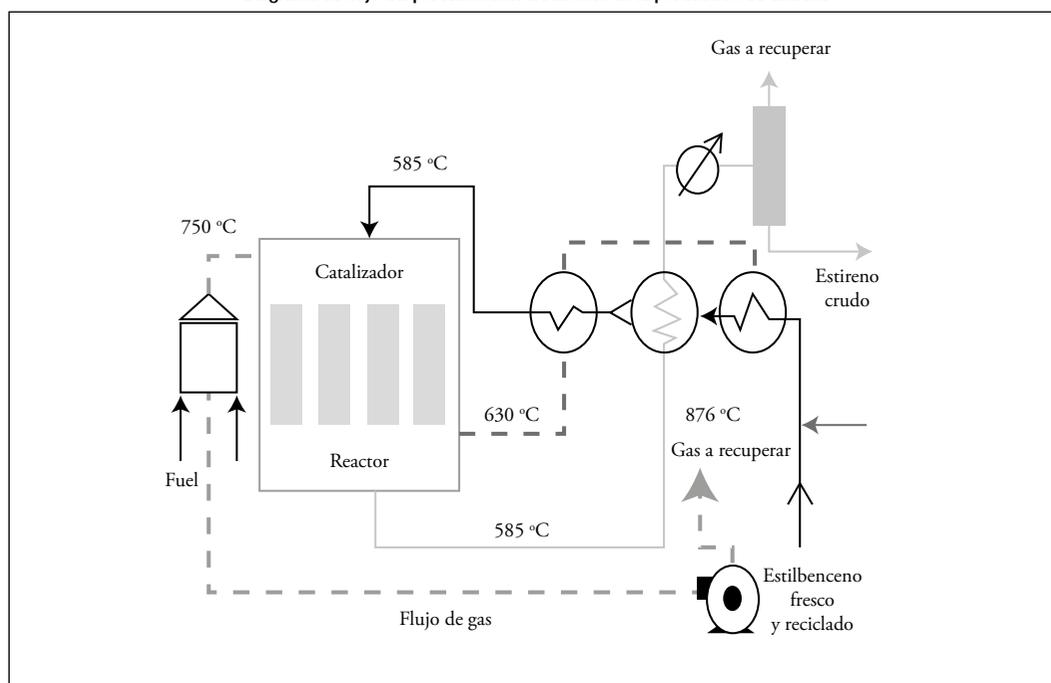
**Proceso americano.** Este difiere del alemán en tres aspectos (Bosa, 1994; Carberry, 1980):

1. El catalizador se mantiene en un lecho en lugar de un haz de tubos.
2. La unidad es adiabática; el calor es suministrado por calentamiento previo del vapor de agua. Al emplear esta condición la relación entre el vapor de agua y el etilbenceno es de 2.6/1 en peso o 15/1 molar (cerca del doble del proceso alemán).
3. La temperatura de reacción es ligeramente más alta.

En el proceso americano la puesta de un catalizador nuevo eleva la temperatura en la entrada del lecho hasta los 600 °C. Para compensar un ligero decrecimiento gradual en la actividad, la temperatura se eleva en forma lenta hasta los 660 °C (Bosa, 1994).

A una temperatura media del alimento de 630 °C para un período extenso de operación, la energía es suministrada por el 90 % de la masa de

**Figura 1**  
Diagrama de flujo del procedimiento isotérmico en la producción de estireno



vapor sobrecalentado hasta los 720 °C. El restante 10 % se mezcla con el etilbenceno antes de pasar por un vaporizador en el cual se calienta hasta los 160 °C. Posteriormente la mezcla fluye por un intercambiador y la energía es suministrada por los gases calientes procedentes del reactor. En este punto se alcanza una temperatura de 520 °C justamente antes de unirse la mezcla con el vapor recalentado, el cual aporta la energía necesaria para elevar la temperatura a 630 °C en la entrada del lecho catalítico. El producto sale del reactor a 565 °C y se enfría en dos etapas a 105 °C en un intercambiador de calor: primero con la corriente del etilbenceno y luego con el vapor de agua. Posteriormente se condensa para separar en dos fases el agua y el aceite a fin de eliminar el alquitrán. Estas etapas se ilustran en la Figura 2.

El reactor (una carcasa de acero forrada internamente con material refractario) contiene un catalizador el cual es mantenido en su puesto mediante un pistón. El etilbenceno y el agua se mezclan en un tubo concéntrico que fluye hacia arriba y en la salida una malla evita que el catalizador sea arrastrado (Bosa, 1994; Carberry, 1980).

El rendimiento final es del 90 % con una composición en producto líquido de 37 % de estireno,

61.1 % de etilbenceno, 0.6 % de benceno, 1.1 % de tolueno y 0.2 % de alquitrán (Carberry, 1980).

## Comparación de los dos procesos industriales patentados

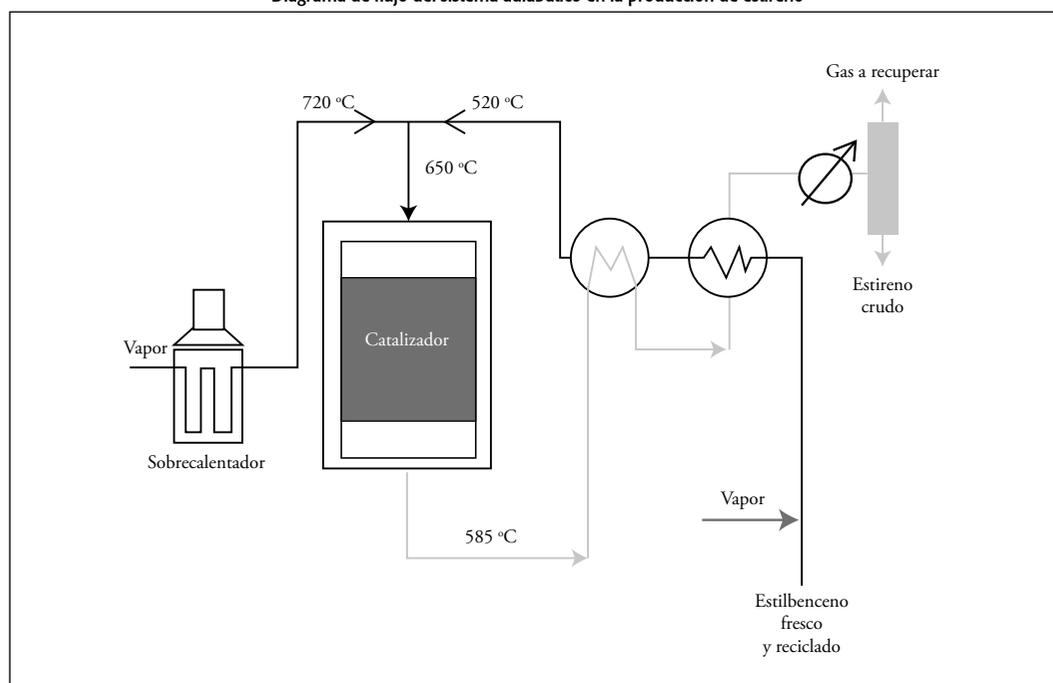
Se citan dos en especial para la manufactura del estireno:

1. Proceso de cracking adiabático desarrollado por la *Dow Chemical Company* en los Estados Unidos.
2. Proceso isotérmico desarrollado por la *Badische Anilin-und Soda Fabrick A.G. BASF* de Alemania.

En ambos procesos la reacción es endotérmica. Su diferencia estriba en la manera como se suministra calor a la reacción:

- En el adiabático la fuente de calor es el vapor recalentado y mezclado con el alimento antes del contacto con el catalizador a fin de mantener una temperatura alta a través de todo el lecho catalítico, favoreciendo así la reacción de deshidrogenación. El alimento mezclado es introducido cuando la temperatura está por

**Figura 2**  
Diagrama de flujo del sistema adiabático en la producción de estireno



- encima de los 630 °C momento en el cual se produce una ruptura térmica del hidrocarburo (Figura 2). A través de este proceso se logran rendimientos de conversión de estireno del 88 % - 91 % (Bosa, 1994; Carberry, 1980).
- En el proceso isotérmico el calor es proporcionado indirectamente al reactor tubular por el vapor recalentado, lo cual mantiene la temperatura entre los 580 °C y los 610 °C en todo el lecho catalítico. Consecuentemente no hay lugar a ruptura térmica del hidrocarburo y los resultados de producción de estireno alcanzan entre un 92 % y un 94 %, con un 40 % de conversión a estireno (Bosa, 1994; Carberry, 1980).
  - Eran investigaciones dirigidas a entender los fundamentos del proceso y del catalizador comercial de hematita.
  - Empleo de nuevos promotores catalíticos diferentes al cromo, al cloro y al potasio.
  - Utilización de nuevos agentes catalíticos diferentes al comercial que gracias a su trabajo con bimetálicos mejoren su desempeño en la reacción.
  - Uso de otros gases de reacción diferentes al vapor de agua o que mejoren la acción de este.
  - Utilización de diferentes soportes que permitan aumentar las ventajas catalíticas de la fase activa y le garanticen estructura e integridad mecánica al sistema catalítico.

## Catalizadores comerciales empleados

Los óxidos inorgánicos con promotores son los catalizadores más empleados en la industria para la producción de estireno-monómero, particularmente los óxidos de hierro en forma de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) promovidos por los óxidos de potasio, cerio y cromo (Mihajlova y col., 1988 y Causado, 2005). Si bien estos catalizadores presentan alta actividad, selectividad y bajo costo por ser abundantes, su desactivación rápida, su área superficial específica baja, su alta toxicidad y su mayor polución ambiental debido a la presencia de cromo constituyen notorias desventajas (Xu y col., 2011 y Khatamian y col., 2011).

## Antecedentes bibliográficos

Veinte años atrás las investigaciones que evaluaron los aspectos relacionados con el catalizador usado en la reacción de deshidrogenación catalítica de etilbenceno a estireno estaban basadas en múltiples enfoques lo cual hace muy difícil su clasificación histórica, pues en años posteriores se retomaron aspectos básicos como respuesta a los intereses de los investigadores y por décadas no se definieron adelantos concretos. Sin embargo, en los últimos veinte años se hicieron estudios para resolver los problemas de esta reacción y en ellos se destacan aspectos como los siguientes:

## Métodos de obtención de catalizadores para la deshidrogenación de etilbenceno

El gran número de variables que intervienen en los métodos de preparación, la relación directa entre la mayoría de ellas y el posterior comportamiento catalítico, suscitan que los procedimientos de obtención sean bastantes críticos y muchas veces complejos. Por tal razón, si bien resulta difícil es de gran importancia establecer los criterios y los parámetros en la consecución de la mejor ruta sintética (Nieto, 2001; Haber, 1991).

Para todos los catalizadores la síntesis depende de los siguientes factores:

- Las transformaciones físicas y químicas implicadas.
- Las leyes que gobiernan estas transformaciones; por ejemplo, si están basadas en aspectos fundamentales de la química inorgánica, coloidal o del estado sólido.
- Variables primarias como la temperatura, la presión, el pH y el tiempo, entre otras.

Los principales métodos de preparación son:

### 1. Fusión a temperatura elevada

Este procedimiento provee un buen mezclado entre los diferentes elementos metálicos durante

la fusión y una alta densidad de partículas (Nieto, 2001; Blanco y Linarte, 1971). Un inconveniente de este procedimiento estriba en que puede ocurrir agregación de fases o descomposición de la fase formada si no se conocen las condiciones de temperatura y tiempo bajo las cuales se forma la fase que se desea. Además, los componentes obtenidos de esta manera presentan baja área superficial pero el área interna es suficiente para que la catálisis se desarrolle mediante un proceso de activación como la extracción selectiva de algunos elementos del catalizador u otros procesos que generen porosidad al someterlos a una corriente gaseosa reductora (por ejemplo, con agua o una reducción sulfurante con una mezcla de hidrógeno y  $H_2S$ ). En esta categoría se incluye la preparación de catalizadores por vía sólida (Nieto, 2001).

## 2. Impregnación

Consiste –como su nombre lo indica– en impregnar el soporte con la solución de algún compuesto de la especie catalítica. De esta manera se han preparado numerosos catalizadores soportados para la reacción de deshidrogenación del etilbenceno; así lo demuestran las síntesis sobre materiales como alúmina (Park, 2003; Sun, 2004; Kustrowski, 2005; Chen, 2006; Saito, 2010; Ji, 2010 y Vislovsky, 2002), carbón activo (Ikenaga, 2000; Shuwei, 2009; Saito, 2010) y sílicas mesoporosas (Kustrowski, 2005; Liu, 2008; Batista, 2010), MgO (Saito, 2010), entre otros.

En este método de síntesis el catalizador se obtiene rellenando los poros de un soporte preformado con una solución de una sal metálica de concentración apropiada. También se disuelve en la solución la proporción adecuada del promotor (si la hay) formando así una suspensión o *slurry* con el soporte que se agita. Luego se evapora suavemente el solvente (a 60 °C-80 °C) hasta lograr la descomposición o reducción y posterior deposición de los solutos sobre el soporte. Tanto el compuesto que genera la especie activa como el del promotor deben ser fáciles de descomponer a temperatura no muy elevada. El resto de líquido (si lo hay) se separa por filtración y el sólido producido se seca y calcina a una temperatura determinada (Droguett, 1983; Nieto, 2001; Anderson y Dawson, 1976; Bond, 1962); el contenido metálico puede ser calculado de la concentración de la solución. La concentración del metal puede ser incrementada llevando a cabo impregnaciones sucesivas (Anderson y Daw-

son, 1976). Suele utilizarse para la preparación de compuestos con actividad catalítica, como óxidos simples o mixtos, sulfuros, carbonatos, fosfatos e incluso soportes (Nieto, 2001; Bond, 1962). La remoción del solvente (comúnmente agua) por evaporación concentra la solución impregnada a un punto tal que la cristalización metálica comienza. La evaporación no es instantánea pero arranca en el borde de los granos del soporte y procede preferencialmente de áreas de gran diámetro de poro. El líquido evaporado de los poros pequeños es reemplazado por el líquido sacado de poros más grandes por acción capilar, tendencia para una distribución desigual del componente metálico activo del catalizador (Anderson y Dawson, 1976).

## 3. Deposición/precipitación

Consiste en depositar o precipitar el agente activo sobre el soporte a partir de una solución (Mimura, 1991). El uso de la deposición en la preparación de catalizadores metálicos soportados ofrece considerables oportunidades para el control del tamaño y forma de la partícula metálica (Droguett, 1983; Anderson y Dawson, 1976).

Primero se prepara la solución del componente activo y el promotor (si lo hay) y se le agrega el soporte sólido para formar una suspensión, después de lo cual se adiciona una tercera sustancia para inducir la precipitación del agente activo sobre el soporte (Droguett, 1983; Bond, 1962). Una vez se hacen reaccionar los compuestos necesarios para la obtención del catalizador, se siguen varias etapas como son el lavado, el filtrado, el secado y la calcinación (Nieto, 2001; Dziewiecki y Ozdoba, 1991, Ferreto, 2002).

## 4. Coprecipitación

Consiste en producir la precipitación simultánea del agente activo o del compuesto que lo genere, del promotor y del soporte. Para ello se prepara una solución de dichas especies y por modificación de alguna propiedad (como el pH) se provoca la precipitación conjunta de los distintos componentes en la proporción que interese (Droguett, 1983). Suele utilizarse para la preparación de compuestos con actividad catalítica como óxidos simples o mixtos, sulfuros, carbonatos, fosfatos y una gran variedad de soportes, lo cual podemos observar en los trabajos con catalizadores a base de hierro (Mimura, 2000; Mimura, 2008; Kus-

trowski, 2001; Bispo, 2002; Saito, 2003; Carja, 2003; Ohishi, 2005; Balasamy, 2010), manganeso (Burri, 2006; Balasamy, 2010; Atanda, 2011; Tope, 2011; Balasamy, 2011), cobalto (Balasamy, 2010M; Atanda, 2011; Tope, 2011), circonio (Burri, 2006; Burri, 2007; Li, 2009), vanadio (Sun, 2004; Carja, 2008; Nederlof, 2011), cobre (Freire, 2009; Balasamy, 2010), níquel (Freire, 2009; Balasamy, 2010; Atanda, 2011) y cinc (Balasamy, 2010), entre otros.

Este método exige un cuidadoso control de las posibles impurezas y de variables como la concentración, la temperatura, el tiempo, el vacío y el pH. Muchas veces son necesarios tratamientos posteriores como la calcinación para optimizar las características fisicoquímicas del compuesto que se desea obtener. La asociación de dos o más elementos activos en el precipitado en una o varias fases, puede lograrse por coprecipitación, categoría dentro de la cual se incluye la vía húmeda (Nieto, 2001).

## Principales métodos de caracterización para los catalizadores de deshidrogenación

Las técnicas de caracterización de sólidos han sido una de las herramientas más importantes con que cuentan los investigadores de diversas áreas, como la catálisis, la electroquímica y la ciencia de materiales. En el área de catálisis constituye una parte integral de cualquier tipo de investigación que pretenda una trascendencia científica (Carballo, 2002).

Para la caracterización de sistemas catalíticos destinados a la reacción de deshidrogenación del etilbenceno a estireno se han empleado técnicas de caracterización que permiten obtener información importante de los sólidos, durante su preparación y posterior a ella, incluso después de la reacción. A continuación se describirán las más importantes y populares.

### Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja (FT-IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación in-

frarroja que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 1.000  $\mu\text{m}$ . Esta región se divide a su vez en infrarrojo cercano (NIR por sus siglas en inglés) con longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre 0.7 y 2.5  $\mu\text{m}$  o un número de onda ( $\omega$ ) entre 14.300 y 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , infrarrojo medio (MIR.  $\lambda = 2.5\text{-}25 \mu\text{m}$  y  $\omega = 4.000$  y  $400 \text{cm}^{-1}$ ; es la región más utilizada en espectroscopía IR), e infrarrojo lejano (FIR,  $\lambda = 25\text{-}1.000 \mu\text{m}$  y  $\omega = 400$  y  $10 \text{cm}^{-1}$ ). La radiación infrarroja fue descubierta en 1800 por William Herschel, astrónomo del rey de Inglaterra. La espectroscopía infrarroja es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, a fragmentos estructurales con propiedades químicas comunes.

La característica principal de la espectroscopía IR reside en permitir identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro FT-IR (Ferretto, 2002; Nestervenko, 2003; Conceicao y Rangel, 2003; Carja, 2003; Ponomoreva, 2004; Kustrowski, 2005; Bethelo, 2008; Freire, 2009; Pinheiro, 2009; Li, 2009; Balasamy, 2011; Nederlof, 2012). Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra. Por otra parte, mediante la comparación de los espectros FT-IR de dos muestras se puede determinar si ambas tienen la misma composición (Faroldos y Goberna, 2002; Secretaría General de los Estados Americanos, 1980). Entre sus desventajas está que para que una muestra presente un espectro FT-IR debe poseer enlaces químicos, por lo tanto los átomos y los iones monoatómicos no absorben radiación FT-IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas homonucleares como  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$ . También presenta limitaciones el análisis de mezclas complejas y de disoluciones acuosas ya que el agua absorbe fuertemente la radiación FT-IR.

### Difracción de rayos X (DRX)

Constituye una parte de la llamada espectroscopía de rayos X, que al igual que la espectroscopía óptica se basa en la medida de la emisión, la absorción, la dispersión, la fluorescencia y la difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas

proporcionan una información muy útil sobre la composición y la estructura de la materia [19, 30].

Hoy en día es una de las técnicas de caracterización más utilizadas para los catalizadores heterogéneos, ya que permite la determinación de las fases cristalinas presentes en los sólidos lo cual es determinante para establecer la presencia de fases activas a las reacciones. En la mayoría de las investigaciones tendientes a la reacción de deshidrogenación del etilbenceno se ha usado como técnica fundamental de caracterización y ello lo podemos observar en los trabajos de catálisis con óxidos metálicos soportados en materiales tradicionales (Ikenaga, 2000; Conceicao y Rangel, 2003; Chen, 2006; Moronta, 2006; Bothelo, 2008; Dias, 2008; Shuwei, 2009; Saito, 2010; Kotarba, 2011, ), óxidos metálicos soportados en materiales novedosos (Bispo, 2002; Ponomoreva, 2004; Zhao, 2006; Feng, 2007; Burri, 2007; Liu, 2008; Qioa, 2009; Pinhero, 2009; Araujo, 2010; Batista, 2010; Lima, 2011; Khatamian, 2011), sustitución metálica (Miyakoshi, 2001), estudios de acidez superficial (Ferretto, 2002), efecto promotor (Vislovsky, 2002; Park, 2003; Dulamita, 2005; Nogueira, 2011; Li, 2011), efectos polimetálicos (Carja, 2003; Liao, 2008; Li, 2009; Balasamy, 2010; Ji, 2010; ), catalizadores a base de hidrotalcitas (Ye, 2004; Ohishi, 2005; Tope, 2011; Balasamy, 2011), fenómenos de desactivación catalítica (Rossetti, 2005; Freire, 2009) e influencia del método de síntesis (Santos, 2006), entre otros.

## Reducción a temperatura programada (RTP)

Es una técnica relativamente nueva para la caracterización de sólidos, altamente sensible y no depende de ninguna otra propiedad específica del sólido en investigación que no sea su reducibilidad (Faroldos y Goberna, 2002; Hurst, 1982; Monti, 1983; Jones y McNicol, 1986).

En los equipos comerciales el sólido es reducido por un flujo de hidrógeno y la concentración de cada uno es monitoreada con la corriente del reactor. Como la reducción se da sobre un rampa de temperaturas a la que es sometida el reactor el registro de análisis es simplemente el consumo de hidrógeno, el cual es mostrado como una función

de la temperatura del reactor (Hurst, 1982; Jones y McNicol, 1986).

La RTP puede ser clasificada con un amplio rango de técnicas conocidas como técnicas termoanalíticas, usadas para obtener información física y química en sólidos (Jones y McNicol, 1986).

La técnica de RTP permite esclarecer fenómenos tales como la interacción del metal-soporte, el efecto de aditivos metálicos como promotores de la reducibilidad y el efecto del pretratamiento sobre la reducibilidad de catalizadores. Algunos ejemplos del empleo de esta técnica para sistemas catalíticos para la reacción de deshidrogenación del etilbenceno se observan en los trabajos de los siguientes investigadores:

- Park y col (2003), que utilizan esta técnica para investigar el papel promotor del antimonio sobre catalizadores basados en óxido de vanadio soportado en alúmina, y encontraron que su incorporación en  $VO_x/Al_2O_3$  aumentó la dispersión de las especies activas  $VO_x$  mejorando con ello las propiedades redox del sistema y formando una nueva fase de óxido de vanadio y antimonio catalíticamente más eficiente ( $V_{0.43}Sb_{0.57}O_x/Al_2O_3$ ) (Park y col., 2003: 207-211).
- Do Carmo Rangel y Conceição Oliveira (2003) quienes probaron sistemas catalíticos aluminio-hierro y mostraron que la hematita dopada de aluminio era más activa y selectiva para el estireno que la ferrita de aluminio. El papel del aluminio que actuó como promotor y como soporte textural y estructural fue evidenciado por la RTP (do Carmo y Conceição, 2003: 171-175).
- Chen, 2006 mostró como la estructura y propiedades de los soportes de alúmina sobre catalizadores de óxido de vanadio revelaron aspectos relacionados con la interacción metal-soporte (IMS) y revelaron que el comportamiento catalítico no solo depende de la estructura de las especies  $VO_x$  en la alúmina, sino también de la carga de vanadio.
- Santos (2006) y Albornoz y Do Carmo (2006) demostraron en estudios paralelos la fuerte influencia del método de preparación del catalizador en sus propiedades. En estos trabajos

catalizadores de óxido de hierro dopados con lantano sintetizados por distintos métodos, los perfiles de RTP de estos sólidos revelaron diferente resistencia frente a la reducción (Santos, 2006; Albornoz y Do carmo, 2006).

## **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

También conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA por sus siglas en inglés) se clasifica dentro de las técnicas analíticas de espectroscopía electrónica debido a que se miden electrones. La técnica XPS es actualmente uno de los métodos de caracterización de superficies más populares debido al alto contenido de información que suministra y a la posibilidad de ser utilizada en una gran variedad de muestras.

Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre todos los elementos presentes en una muestra con excepción de H y He. Inclusive en ciertas aplicaciones se puede obtener información detallada de la química, la organización y la morfología de la superficie del sólido. En términos más generales, el empleo de esta técnica permite:

- Identificar todos los elementos presentes en una muestra (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1 %.
- Obtener información acerca del estado de oxidación, orbitales moleculares, etc.
- La determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error < ± 10 %).
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Obtener perfiles de profundidad de 10 nm no destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Ejemplos del empleo de esta técnica se aprecian en las siguientes investigaciones:
- Freire (2009) en la que quedó demostrado que la técnica XPS es mucho más sensible que la XRD para la detección de las posiciones de los óxidos de superficie. Los investigadores

realizaron un estudio de la actividad catalítica y la desactivación por coque de catalizadores tipo  $MAI_2O_4$  ( $M = Cu^{2+}, Ni^{2+}, CuNi$ ) cuyos resultados fueron muy útiles en la identificación de las posiciones de los iones  $M^{2+}$  en los catalizadores tipo  $MAI_2O_4$ .

- Santos (2006) en la cual los resultados XPS permitieron la identificación de la especie  $Fe^{3+}$  característica de hematita. Además, a diferencia del resultado obtenido por difracción de rayos X, reveló que el catalizador sintetizado de hematita y magnetita se cubrió de una capa de hematita. Esta fase no pudo ser identificada por difracción de rayos X probablemente porque las partículas eran demasiado pequeñas o estaban presentes en muy poca cantidad.
- Ikenaga y otros (2000) ensayaron catalizadores basados en óxidos de cromo y cerio soportados en carbón activo para la reacción de deshidrogenación del etilbenceno a estireno. Si bien las especies activas de óxido de cromo (III) y óxido de cerio (IV) fueron detectadas por difracción de rayos X antes y después de las reacción, solo la técnica XPS pudo reconocer la reducción de la formación de especies de óxido de cromo sobre la superficie del catalizador después de la reacción en atmósfera de argón.

## **Análisis termogravimétrico (TGA)**

Este registra de manera continua la pérdida de masa de una muestra puesta en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo) y en el segundo (experimento isoterma) esta se mantiene constante durante todo el experimento. La representación gráfica de la pérdida de masa o del porcentaje en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial en los cuales se registra o se representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o al tiempo según sea el experimento dinámico o isoterma respectivamente.

Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. Entre las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentra el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas; además, los modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y en algunos casos pueden ser utilizados con finalidades de identificación.

Ejemplos de la aplicación de esta técnica se pueden observar en los siguientes trabajos:

- Nesterenko y col. (2003) y Chen y col. (2006) usaron la técnica para evaluar el contenido de carbono en los catalizadores después de la reacción de deshidrogenación del etilbenceno con el objetivo de evaluar el grado de desactivación por formación de depósitos de coque.
- En Conceicao y Rangel (2003) los termogramas de calorimetría diferencial de barrido obtenidos de los precursores catalíticos reflejaron la presencia de picos endotérmicos a temperaturas inferiores a 100 °C, los cuales fueron atribuidos a la pérdida de materiales volátiles. El empleo de la TGA permitió confirmar la pérdida de masa a esta región.
- Santos y col. (2006) mostraron termogramas de TGA con perfiles diferentes de acuerdo con el método de preparación utilizado y pusieron en evidencia la importancia del método de síntesis.
- Feng y col. (2007) usaron la técnica TGA para observar el contenido de óxido de hierro sobre nanotubos de carbono.

## Método BET

Este método fue desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller. Permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte –generalmente  $N_2$ – a baja temperatura. La idea central del método radica en que al conocer la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido.

## Desorción a temperatura programada (TPD)

Es una técnica de análisis de superficies sólidas en especial en lo que respecta a la presencia de sitios ácidos ( $NH_3$ -TPD) y sitios básicos ( $CO_2$ -TPD). Ejemplos de la aplicación de esta técnica los podemos encontrar en numerosas investigaciones sobre deshidrogenación de etilbenceno a estireno: Morais, 2010; Araújo, 2010; Ji, 2010; Balasamy, 2011; Ponomoreva, 2004; Liu, 2008; Shuwei, 2009; y Li, 2009; entre otros.

## El fenómeno de desactivación catalítica

Los estudios realizados por Matsui y col. (1991) demostraron que la desactivación del catalizador comercial de hierro se debía principalmente a la pérdida de los promotores, los cuales eran arrastrados por la corriente gaseosa.

Meima y Menon (2001) y Rossetti y col. (2005) presentaron de manera independiente estudios más detallados del fenómeno de desactivación catalítica en el proceso comercial de deshidrogenación catalítica del etilbenceno a estireno y demostraron que esta ocurre por mecanismos tales como:

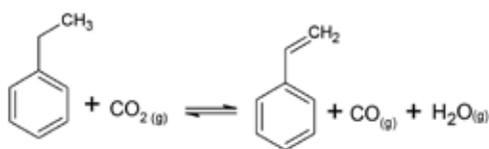
- La deposición de coque en la superficie catalítica.
- La migración, pérdida o redistribución de los promotores de potasio.
- Cambios en el estado de oxidación del hierro (de  $Fe^{+3}$  a  $Fe^{+2}$ )
- Degradación física del catalizador.

Otras investigaciones completaron los estudios referidos a la desactivación de los catalizadores comerciales de hierro. Usando adsorción con nitrógeno y porosimetría de mercurio se descubrió que los microporos y los mesoporos del catalizador usado fueron bloqueados por depósitos de carbono de manera permanente, produciendo con ello una reducción significativa del 29 % del área superficial. Los análisis mostraron igualmente que los poros en el catalizador son en efecto espacios vacíos entre aglomerados de pequeñas partículas (1-3  $\mu m$ ). Cerca del 95 % de los poros son macroporos (Baghalha y col., 2007 y Freire, 2009).

## Uso de CO<sub>2</sub> como atmósfera de reacción

Sun y col. (2004) estudiaron el papel del CO<sub>2</sub> en la reacción de deshidrogenación del etilbenceno para lo cual utilizaron catalizadores basados en óxidos de hierro y vanadio. Los resultados mostraron que la conversión de etilbenceno está asociada a la conversión de CO<sub>2</sub> y que existe un efecto sinérgico entre la deshidrogenación del etilbenceno y el cambio reversible entre agua y vapor.

En estudios independientes Sakurai y col. (2002) y Mimura y col. (1998) ensayaron catalizadores comerciales de óxidos de hierro soportados en alúmina y promovidos con calcio. Sus investigaciones demostraron una alta eficiencia (desactivación catalítica menor) y un consumo energético menor ( $6.3 \times 10^8$  cal/ton-estireno del nuevo proceso frente a  $1.5 \times 10^9$  cal/ton-estireno del proceso tradicional) si se reemplazaba el vapor de agua por CO<sub>2</sub> en pequeñas concentraciones (Reacción 2) (Mimura y col., 1998; Mimura y col., 1998; Sakurai, 2002:).



Otras investigaciones revelaron que el rendimiento de estireno era mucho más alto (70%) que con vapor de agua si se usaban catalizadores de óxido de hierro soportados en alúmina en

presencia de CO<sub>2</sub>. Además, la cantidad de energía requerida era menor en aproximadamente 1/10 en comparación con el proceso con vapor (Mimura y Saito, 2000: 174-176).

## Tendencias en el campo del conocimiento y conclusiones

Todavía hacen falta muchos estudios que permitan superar las desventajas que presenta la reacción de deshidrogenación catalítica del etilbenceno a estireno a fin de hacerla más eficiente y disminuir los costos de producción. De acuerdo con lo descrito anteriormente podemos asegurar que en los próximos veinte años se seguirá con la búsqueda de:

- Nuevos soportes que eviten la migración, la pérdida o la redistribución de promotores y estabilicen el hierro en su estado de oxidación activo como alúmina, carbón activo, óxidos de calcio, hidrotalcitas, zeolitas, etc.
- Promotores más estables y eficientes que reemplacen o apoyen al potasio.
- Diferentes alternativas en de gases de reacción como el CO<sub>2</sub> o el H<sub>2</sub> que reemplacen o mejoren el vapor de agua.
- Diversas fases activas catalíticas que mejoren las propiedades del hierro o lo reemplacen.
- Catalizadores bimetálicos funcionalizados.

## Bibliografía

- ADDIEGO, W.P., LIU, W. & BOGER, T. (2001). "Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene". En *Catalysis Today*, 69, 25-31.
- ANDERSON, R.B. & DAWSON, P.T. (1976). *Experimental Methods in Catalytic Research*. Vol. II. p. 44-67. New York: Academic Press.
- ANDRESSA H. de Morais Batista; DE SOUSA Francisco F.; HONORATO Sara B., AYALA Alejandro P., Josue M. Filho, PINHEIRO Antonio N., J.C.S. de Araújo, Ronaldo F. Nascimento, Antoninho Valentini & Alcineia C. Oliveira. (2010). "Ethylbenzene to chemicals: Catalytic conversion of ethylbenzene into styrene over metal-containing MCM-41". En *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 315, 86-98.
- ATANDA, L.A., Al-Yassir, N. & Al-Khattaf, S. (2011). "Kinetic modeling of ethylbenzene dehydrogenation over hydrotalcite catalysts". En *Chemical Engineering Journal*, 171, 1387-1398.
- ATANDA, L.A., BALASAMY, R.J., KHURSHID, A., Al-Ali, A.A.S., SAGATA, K., ASAMOTO, M., YAHIRO, H., NOMURA, K., SANO, T., TAKEHIRA, K. & Al-Khattaf, S.S. (2011). "Ethylbenzene dehy-

- drogenation over  $\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.5}$  catalysts derived from hydrotalcites: Comparison with  $\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.5-y}\text{Ni}_y\text{Al}_{0.5}$  catalysts.” En *Applied Catalysis A: General*, 396, 107–115.
- BAGHALHA, M. & EBRAHIMPOUR, O. (2007). “Structural changes and surface activities of ethylbenzene dehydrogenation catalysts during deactivation.” En *Applied Catalysis A: General*, 326, 143–151.
  - BALASAMY, R.J., KHURSHID, A., AL-ALI, A.A.S., ATANDA, L.A., SAGATA, K., ASAMOTO, M., YAHIRO, H., NOMURA, K., SANO, T., TAKEHIRA, K. & AL-Khattaf, S.S. (2010). “Ethylbenzene dehydrogenation over binary  $\text{FeO}_x\text{-MeO}_y/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$  catalysts derived from hydrotalcites”. En *Applied Catalysis A: General*, 390, 225–234.
  - BALASAMY, R.J., Tope, B.B., KHURSHID, A., AL-ALI, A., ATANDA, L.A., SAGATA, K., ASAMOTO, M., YAHIRO, H., NOMURA, K., SANO, T., TAKEHIRA, K. y AL-KHATTAF, S.S. (2011). “Ethylbenzene dehydrogenation over  $\text{FeO}_x/(\text{Mg,Zn})(\text{Al})\text{O}$  catalysts derived from hydrotalcites: Role of  $\text{MgO}$  as basic sites”. En *Applied Catalysis A: General*, 398, 113–122.
  - BALKRISHNA B. Tope, RABINDRAN J. BALASAMY, ALAM Khurshid, LUQMAN A. ATANDA, HIDE-NORI Yahiro, TETSUYA Shishido, KATSUOMI Takehira, SULAIMAN S. AL-KHATTAF. (2011). “Catalytic mechanism of the dehydrogenation of ethylbenzene over  $\text{Fe-Co/Mg}(\text{Al})\text{O}$  derived from hydrotalcites”. En *Applied Catalysis A: General*, 407, 118– 126.
  - BAUTISTA, F., Campelo, J., LUNA, D., MARINAS, J., QUIROS, R. & ROMERO, A. (2007). “Screening of amorphous metal–phosphate catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene”. En *Applied Catalysis B*, 70, 611–620.
  - BISPO, J.R.C., OLIVEIRA, A.C., CORREA, M.L.S., FIERRO, J.L.G., MARCHETTI, S.G. & RANGEL, M.C. (2002). “Characterization of  $\text{FeMCM-41}$  and  $\text{FeZSM-5}$  Catalysts Production to Styrene”. En *Studies in Surface Science and Catalysis*, 142, 517-524.
  - BLANCO, J. y LINARTE, R. (1971). *Catálisis, fundamentos y aplicaciones industriales*. México: Ed. Trillar.
  - BOND, G.C. (1962). *Catalysis by Metals*. London: Academic Press.
  - BOSA Poveda, J. (1994). *Estudio de la deshidrogenación catalítica del etilbenceno a estireno en un reactor de lecho fijo*. Tesis Ing. Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.
  - BURRI, D.R., CHOI, K.M., HAN, D.S., Koo, J.B. & PARK, S.E. (2006). “ $\text{CO}_2$  utilization as an oxidant in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over  $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$  catalysts”. En *Catalysis Today*, 115, 242–247.
  - BURRI, D.R., CHOI, K.M., LEE, J.H., HAN, D.S. & PARK, S.E. (2007). “Influence of SBA-15 support on  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with  $\text{CO}_2$ ”. En *Catalysis Communications*, 8, 43–48.
  - BURRI, D.J., CHOI, K.M., HAN, S.C., BURRI, A., & PARK, S.E. (2007). “Selective conversion of ethylbenzene into styrene over  $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  catalysts: Unified effects of  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$ ”. En *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 269, 58–63.
  - CAMPANATI, M., FORNASANI, G. Y VACCARI, A. (2003). “Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts”. En *Catalysis Today*, 77, 299-314.
  - CARBALLO, L. (2002). *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá: ed. Unidad de Publicaciones.
  - CARBERRY, J.I. (1980). *Ingeniería de las Reacciones Químicas y Catalíticas*. Buenos Aires: Editorial Géminis S. R. L.
  - CARJA, G., KAMESHIMA, Y. & OKADA, K. (2008). “Nanoparticles of iron and vanadium oxides supported on iron substituted LDHs: Synthesis, textural characterization and their catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation”. En *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 541–547.

- CARJA, G., NAKAMURA, R. Aida, T. & NIIYAMA, H. (2003). "Mg-V-Al mixed oxides with mesoporous properties using layered double hydroxides as precursors: catalytic behavior for the process of ethylbenzene dehydrogenation to styrene under a carbon dioxide flow". En *Journal of Catalysis*, 218, 104-110.
- CAUSADO, R. (2005). Desarrollo de Nuevos Catalizadores tipo NiMo, NiMo/CaO, FeMo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO y Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como posibles alternativas para la reacción de Deshidrogenación de Etilbenceno en presencia de CO<sub>2</sub> y vapor de agua en la producción de Estireno. Tesis para obtención del grado de Químico, Unicartagena-Licatum (Colombia).
- CHEN Shuwei, QIN Zhangfeng, SUN Ailing & WANG Jianguo. (2009). Effects of Li Promoter on the Catalytic Performance of Fe-Li/AC for Ethylbenzene Dehydrogenation in the Presence of CO<sub>2</sub>. *Chin J Catal*, 30(4), 359-364.
- CHEN, S., Qin, Z., XU, X. & Wang, J. (2006). "Structure and properties of the alumina-supported vanadia catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide". En *Applied Catalysis A: General*, 302, 185-192.
- CONCEIÇÃO Oliveira A. & DO CARMO Rangel, M. (2003). "Desidrogenação Do Etilbenzeno Sobre Compostos De Ferro E Alumínio". En *Quim. Nova*, 26(2), 170-176.
- CONCEIÇÃO, A., FIERRO, J., VALENTÍN, A., SANTANA, P. y DO CARMO, M. (2003). *Catalysis Today*, 85, 49-57.
- DE ARAÚJO J., SOUSA C., OLIVEIRA A., FREIRE, F., AYALA, A. y OLIVEIRA, A. (2010). "Dehydrogenation of ethylbenzenewith CO<sub>2</sub> to produce styrene over Fe-containing ceramic composites". En *Applied Catalysis A: General*, 377, 55-63.
- DE MORAIS Batista, RAMOS A.H., BRAGA F.S.O., LIMA T.P., C.L., DE SOUSA, F.F., BARROS, E.B.D., FILHO, J.M., de Oliveira, A.S., de Sousa, J.R., VALENTINI, A. & Oliveira, A.C. (2010). "Mesoporous MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub>". En *Applied Catalysis A: General*, 382, 148-157.
- DE SOUZA Ramos, M., DE SANTANA Santos, M., PACHECO Gomes, L., ALBORNOZ, A. y DO CARMO Rangel M. (2008). "The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation". En *Applied Catalysis A: General*, 341, 12-17.
- DIAS Holtz, R., DE OLIVEIRA, S.B., FRAGA, M.A. & DO CARMO Rangel, M. (2008). "Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation". En *Applied Catalysis A: General*, 350, 79-85.
- DROGUETT, S. (1983). *Elementos de la Catálisis Heterogénea*. Monografía N° 26. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C. 12-15, 38-40 y 90-91.
- DULAMITA, N., MAICANEANU A., SAYLE D.C., STANCA, M., CRACIUN, R., OLEA, M., AFLOROAEI, C. y FODOR, A. (2005). "Ethylbenzene dehydrogenation on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalysts promoted with transitional metal oxides". En *Applied Catalysis A: General*, 287, 9-18.
- DZIEWIECKI, Z. & OZDOBA, E. (1991). *Preparation of Catalysts V*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.
- FAROLDOS, M. y GOBERNA, C. (2002). Técnicas en el análisis y caracterización de materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC. Madrid, España.
- FREIRE, R.M., DE SOUSA, F.F., PINHEIRO, A.L., LONGHINOTTI, E., MENDES Filho, J., OLIVEIRA, A.C., DE TARSO, P., FREIRE, C., AYALA, A.P. & OLIVEIRA, A.C. (2009). "Studies of catalytic activity and coke deactivation of spinel oxides during ethylbenzene dehydrogenation". En *Applied Catalysis A: General*, 359, 165-179.
- GAO, Z., ZHANG, B. Y CUI, J. (1991). *Applied Catalysis A: General*, 12, 332.

- HABER, J. (1991). “Manual on Catalyst Characterization”. En *Pure and Applied Chemistry*, 63 (9), 1227-1246.
- HONG, D.Y., CHANG, J.S., LEE, J.H., VISLOVSKIY, W.P., JHUNG, S.H., PARK, S.E. & PARK, Y.H. (2006). “Effect of carbon dioxide as oxidant in dehydrogenation of ethylbenzene over alumina-supported vanadium–antimony oxide catalyst”. En *Catalysis Today*, 112, 86–88.
- HUERTA, L., MEYER, A. & CHOREN, E. (2003). “Synthesis, characterization and catalytic application for ethylbenzene dehydrogenation of an iron pillared clay”. En *Microporous and Mesoporous Materials*, 57, 219–227.
- HURST, N.W., GENTRY, S.J., JONES, A. y MCNICOL, B.D. (1982). Temperature Programmed Reduction. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24 (2), 233-309.
- IKENAGA, N.O., TSURUDA, T., SENMA, K., YAMAGUCHI, T., SAKURAI, Y. & SUZUKI, T. (2000). “Dehydrogenation of Ethylbenzene with Carbon Dioxide Using Activated Carbon-Supported Catalysts”. En *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1228-1234.
- JI, M., CHEN, G., WANG, J., WANG, X. y ZHANG, T. (2010). “Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO<sub>2</sub> over iron oxide-based catalysts”. En *Catalysis Today*. 158, 464–469.
- JONES, A. & MCNICOL, B.D. (1986). “Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization”. En *Chemical Industries/24*. Usa: *Marcel Dekker, Inc.*
- KHATAMIAN, M., KHANDAR, A.A., HAGHIGHI, M. & GHADIRI, M. (2011). “Nano ZSM-5 type ferrisilicates as novel catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of N<sub>2</sub>O”. En *Applied Surface Science*. 258, 865– 872.
- KIRK, Othmer. (1997). *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4ta Edición
- KOTARBA, A., BIENIASZ, W., KUSTROWSKI, P., STADNICKA, K. & SOJKA, Z. (2011). “Composite ferrite catalyst for ethylbenzene dehydrogenation: Enhancement of potassium stability and catalytic performance by phase selective doping”. En *Applied Catalysis A: General*. 407, 100–105.
- KUSTROWSKI, P., ŁASOCHA, A.R., MAJDA, D., TOMASZEWSKA, D. & DZIEMBAJ, R. (2001). “Preparation and characterization of new Mg–Al–Fe oxide catalyst precursors for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of carbon dioxide”. En *Solid State Ionics*. 141–142, 237–242.
- LANGE, Jean-Paul y OTTEN, Vincent. (2006). “Dehydration of phenyl-ethanol to styrene: Zeolite catalysis under reactive distillation”. En *Journal of Catalysis*. 238, 6–12.
- LI, Z., & SHANKS, E.H. (2011). “Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation”. En *Applied Catalysis A: General*. 405, 101– 107.
- LIAO, S.J., CHEN, T., MIAO, C.X., YANG, W.M., Xie, Z.K. & CHEN, Q.L. (2008). “Effect of TiO<sub>2</sub> on the structure and catalytic behavior of iron–potassium oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene”. En *Catalysis Communications*. 9, 1817–1821.
- MATSUI, J., SODESAWA, T. y NURAKI, F. (1990). “Influence of carbon dioxide addition upon decay of activity of a potassium-promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene”. En *Applied Catalysis A: General*. 67, 179.
- Meima, G.R. & MENON, P.G. (2001). “Catalyst deactivation phenomena in styrene production”. En *Applied Catalysis A: General*. 212, 239–245.
- MIMURA, N. & SAITO, M. (2000). “Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the presence of carbon dioxide”. En *Catalysis Today*. 55, 173–178.
- Mimura, N. y Saito, M. (1999). “Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the presence of carbon dioxide”. En *Catalysis Today*. 55, 173-178

- MIMURA, N., TAKANARA, L., SAITO, M., HATTORI, T., OHKUMA, M. y ANDO, M. (1998). “Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide”. En *Catalysis Today*. 45, 61.
- MIMURA, N., TAKANARA, L., SAITO, M., HATTORI, T., OHKUMA, M. y ANDO, M. (1998). “Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide”. En *Studies Surfaces Catalysis*. 114, 415.
- MIYAKOSHI, A., UENO, A. y ICHIKAWA, M. (2001). “Mn-substituted Fe–K mixed oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene towards styrene”. En *Applied Catalysis A: General*. 216, 137–146.
- MIYAKOSHI, A., UENO, A. y ICHIKAWA, M. (2001). “XPS and TPD characterization of manganese-substituted iron–potassium oxide catalysts which are selective for dehydrogenation of ethylbenzene into styrene”. En *Applied Catalysis A: General*. 219, 249–258.
- MONTI, D.A.M. & BAIKER, A. (1983). “Temperature-Programmed Reduction. Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters”. En *Journal of Catalysis*. 83 323-335.
- MORONTA, A., TROCONIS, M.E., GONZÁLEZ, E., MORÁN, C., SÁNCHEZ, J., GONZÁLEZ, A. & QUINÓNEZ, J. (2006). Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by Co, Mo and CoMo catalysts supported on natural and aluminum-pillared clays. Effect of the metal reduction. *Applied Catalysis A: General*. 310, 199–204.
- NEDERLOF, C., KAPTEIJN, F. & MAKKEE, M. (2012). “Catalysed ethylbenzene dehydrogenation in CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>—Carbon deposits as the active phase”. En *Applied Catalysis A: General*. 417– 418, 163– 173.
- NEDERLOF, C., TALAY, G., KAPTEIJN, F. & MAKKEE, M. (2012). “The role of RWGS in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in CO<sub>2</sub>”. En *Applied Catalysis A: General*. 423– 424, 59– 68.
- NIETO, S. (2001). *Síntesis y caracterización de molibdatos y heteropolimolibdatos de cobre como posible utilización en catálisis*. Tesis para obtención del grado de Químico. Universidad de Cartagena-I.V.I.C. Cartagena.
- NOGUEIRA, I.M., SABADIA, G. Q., MOREIRA, A.A., FILHO, J.M. & OLIVEIRA, A.C. (2011). “Investigation of the deactivation of iron nanocomposites by coking in dehydrogenation of ethylbenzene”. En *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 351, 81– 92.
- OHISHI, Y., KAWABATA, T., SHISHIDO, T., TAKAKI, K., ZHANG, Q., WANG, Y., NOMURA, K. & Takehira, K. (2005). “Mg–Fe–Al mixed oxides with mesoporous properties prepared from hydrotalcite as precursors: Catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation”. En *Applied Catalysis A: General*. 288, 220–231.
- PARK, M.S., VISLOVSKIY, V.P., CHANG, J.S., SHUL, Y.G., YOO, J.S. & PARK, S.E. (2003). “Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide: promotional effect of antimony in supported vanadium–antimony oxide catalyst”. En *Catalysis Today*. 87, 205–212.
- PENG Feng, FU Xiao-bo, YU Hao, WANG Hong-Juan. (2007). Preparation of carbon nanotube-supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their catalytic activities for ethylbenzene dehydrogenation. *New Carbon Materials*. 22 (3), 213–217.
- PINHEIRO Braga, T., LONGHINOTTI, E., PINHEIRO, A.N. & VALENTINI, A. (2009). “Synthesis of hybrid spheres for the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub>”. En *Applied Catalysis A: General*. 362, 139–146.
- PONOMOREVA, O.A, YUSCHENKO, V.V., LVANOVA, I.I., PASQUA, L., TESTA, F., Di RENZO, F. & FAJULA, F. (2004). “Dehydrogenation of Ethylbenzene Over Ga-And Fe-Containing MCM-41”. En *Studies in Surface Science and Catalysis*. 154, 2208-2211.
- ROSSETTI, I., BENCINI, E., TRENTINI, L., FORNI, L. (2005). “Study of the deactivation of a commercial catalyst for ethylbenzene dehydrogenation to styrene”. En *Applied Catalysis A: General*. 292, 118–123.

- SAITO, K., OKUDA, K., IKENAGA, N.O., MIYAKE, T. & SUZUKI, T. (2010). "Role of Lattice Oxygen of Metal Oxides in the Dehydrogenation of Ethylbenzene under a Carbon Dioxide Atmosphere". En *J. Phys. Chem. A*. 114, 3845–3854.
- Saito, M., KIMURA, H., MIMURA, N., WU, J. y MURATA, K. (2003). "Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub> over an alumina-supported iron oxide catalyst". En *Applied Catalysis A: General*. 239, 71-77.
- SAITO, M., KIMURA, H., MIMURA, N., WU, J. y MURATA, K. (2003). "Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub> over an alumina-supported iron oxide catalyst". En *Applied Catalysis A: General*. 239, 71-77.
- SAKURAI, Y., SUZAKI, T., NAKAGAWA, K., IKENAGA, N., AOTA, H. y Suzuki, T. (2002). *Journal of Catalysis*. 209(1),16-24.
- SANTOS M.D.S., ALBORNOZ, A. & DO CARMO Rangel, M. (2006). "The influence of the preparation method on the catalytic properties of Lanthanum-doped hematite in the ethylbenzene dehydrogenation". En *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*. Elsevier B.V, 753-760.
- SANTOS, M.D.S., MARCHETTI, S.G., ALBORNOZ, A. & DO CARMO Rangel, M. (2008). "Effect of lanthanum addition on the properties of potassium-free catalysts for ethylbenzene dehydrogenation". En *Catalysis Today*. 133–135 160–167.
- SECRETARÍA GENERAL DE LA ORGANIZACIÓN DE LOS ESTADOS AMERICANOS (1980). *La espectroscopía infrarroja*. Washington, D.C.
- SHEKHAH, O., RANKE, W. & SCHLÖGL, R. (2004). "Styrene synthesis: in situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium-promoted iron oxide model catalysts". En *Journal of Catalysis*. 225, 56–68.
- STYLES, A. B. (1983). *Applied Industrial Catalysis*. New York: Academic Press.
- SUGINO, M., SHIMADA, H., TURUDA, T., MIURA, H., IKENAGA, N. & SUZUKI, T. (1995). "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide". En *Applied Catalysis A: General*. 121, 125-137.
- SUN, A., QIN, Z., Chen, S. & WANG, J. (2004). "Ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide over alumina supported catalysts". En *Catalysis Today*. 93–95, 273–279.
- SUN, A., QIN, Z., CHEN, S. & WANG, J. (2004). "Role of carbon dioxide in the ethylbenzene dehydrogenation coupled with reverse water–gas shift". En *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 210, 189–195.
- VISLOVSKIY, V.P., CHANG, J.S., PARK, M.S. & PARK, S.E. (2002). "Ethylbenzene into styrene with carbon dioxide over modified vanadia–alumina catalysts". En *Catalysis Communications*. 3, 227–231.
- XIANG Bin, XU HENGYONG & LI Wenzhou. (2007). "Highly efficient nano-sized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>O catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene". En *Chinese Journal of Catalysis*. 28(10). 841–843.
- XU, J., HUANG, J., LIU, Y., Cao, Y., Li, Y. y FAN, K. (2011). *Catal. Lett.* 141, 198–206.
- XU, J., XUE, B., LIU, Y., LI, Y., CAO Y. y FAN, K. (2011). "Mesoporous Ni-doped ceria as an efficient catalyst for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene". En *Applied Catalysis A: General*. 405, 142–148.
- YE, X., MA, N., HUA, W., YUE, Y., MIAO, C., XIE, Z. & GAO, Z. (2004). "Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub> over catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors". En *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 217, 103–108.
- ZHAO, T.J., SUN, Y.J., GU, X.Y., LI, P., CHEN, D., DAI, D.Y., YUAN, W.K. & Holmen, A. (2006). "Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon nanofiber supported iron oxide carbon dioxide over". En *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159, 741-744.

- ZHU, X.M., SCHÖN, M., BARTMANN, U., VAN VEEN, A.C. y MUHLER, M. (2004). "The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over a potassium-promoted iron oxide-based catalyst: a transient kinetic study". En *Applied Catalysis A: General*. 266, 99–108.
- ZHYZNEVSKIY, V.M., TSYBUKH, R.D., GUMENETSKIY V.V. y KOCHUBEIY V.V. (2003). "Physico-chemical and catalytic properties of  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  catalyst ultrasound treated and promoted with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene". En *Applied Catalysis A: General*. 238, 19–28.