

## CAPITULO IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Caracterización de los materiales

##### 4.1.1. *Análisis termogravimétrico y termodiferencial (ATG-ATD)*

En la *Figura 4.1*, se observó una pérdida de peso total en el precursor de VPO con relación molar P/V = 0.9, alrededor de un 13 % entre 30-379 °C, debido principalmente a la eliminación de solventes empleados en la síntesis [1-3]. Los precursores preparados en medio orgánico, su transformación a VPO ocurre a temperaturas bajas (300 °C aproximadamente) y a más bajas temperaturas se lleva a cabo la eliminación del agua no estructural como resultado del ácido fosfórico [4], por otro lado, puede ocurrir una descomposición de los solventes a temperaturas altas (400 °C aproximadamente) en ausencia de oxígeno [5].

Asimismo, en la curva termodiferencial (*Figura 4.1*) se ve reflejado un pico endotérmico a 58 °C, asociada al desprendimiento del agua fisisorbida; además, dos picos exotérmicos centrados en 307 y 379 °C, relacionados a la descomposición de los alcoholes orgánicos (isobutílico y bencílico) residuales ocluidos en la estructura del material [1-3, 5] y a la energía desprendida en la formación del pirofosfato de vanadio, respectivamente [1]. A 341 °C, se apreció un pico endotérmico asociado a la pérdida de agua de cristalización [2, 5]. Finalmente, se observó un pico exotérmico intenso centrado a 656 °C, atribuido a la estabilización de la fase  $(VO)_2P_2O_7$  [5], llevando a una mayor cristalinidad en los VPO, lo cual fue corroborado por difracción de rayos X.

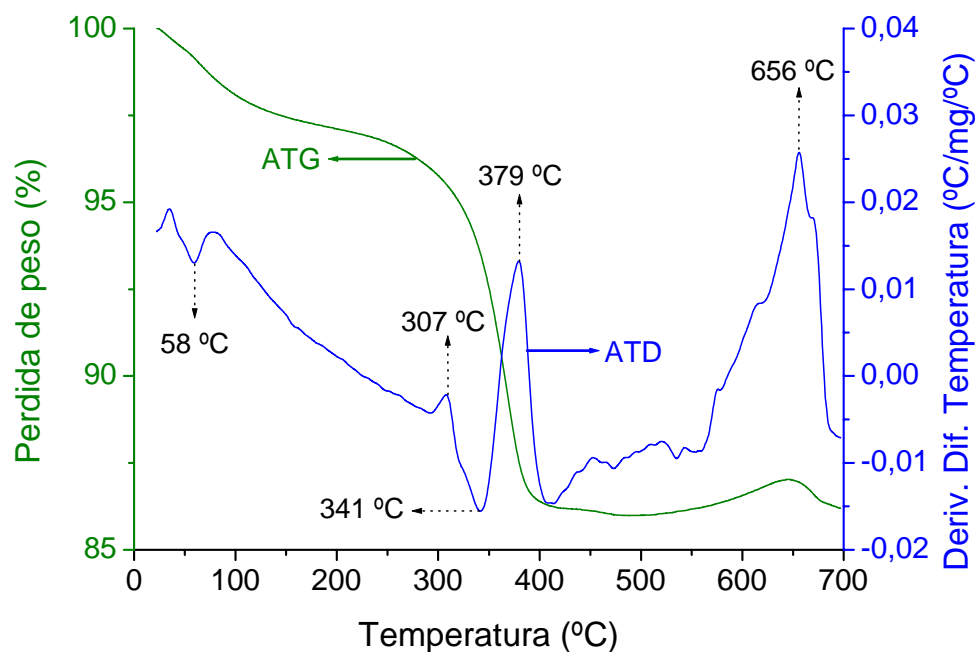


Figura 4.1. Perfil ATG-ATD del precursor de VPO con relación molar P/V = 0.9.

El comportamiento antes mencionado para el precursor 0.9VPS (*Figura 4.1*), fue similar tanto en ATG, como en ATD para los otros precursores con relaciones molares P/V = 1.0 y 1.1 (*Figuras 4.2 y 4.3*); aunque hubo un ligero corrimiento en escala de temperatura, se observaron los mismos picos endotérmicos y exotérmicos para el material 1.0VPS y 1.1VPS, siendo, asociadas en forma general al proceso de eliminación, descomposición, formación de la fase del pirofosfato de vanadio y estabilización de dicha fase, haciendo énfasis en que la relación molar P/V no fue significativa como para causar un cambio abrupto en las muestras.

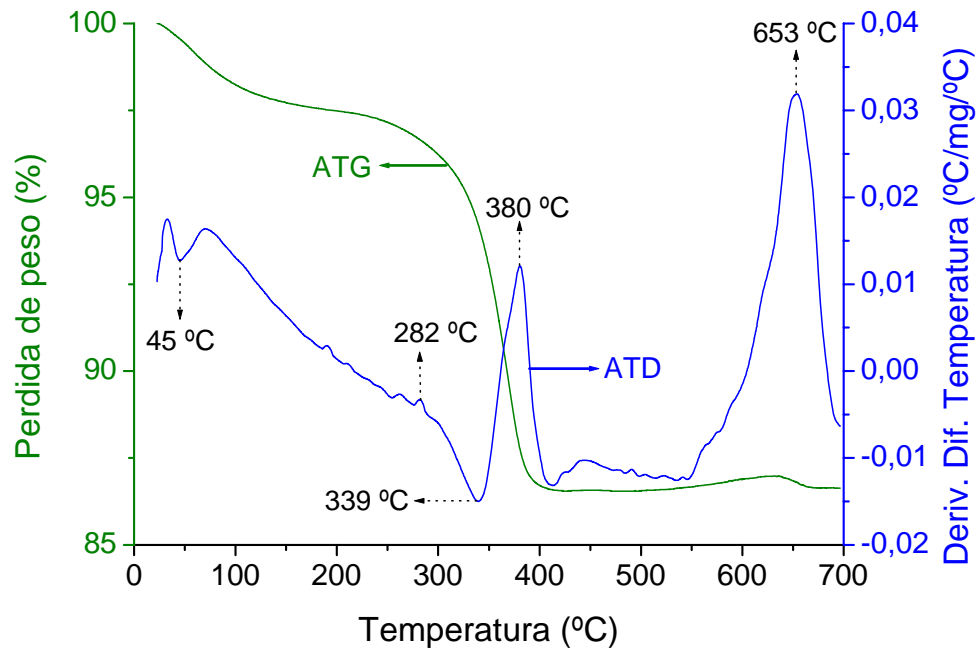


Figura 4.2. Perfil ATG-ATD del precursor de VPO con relación molar P/V = 1.0.

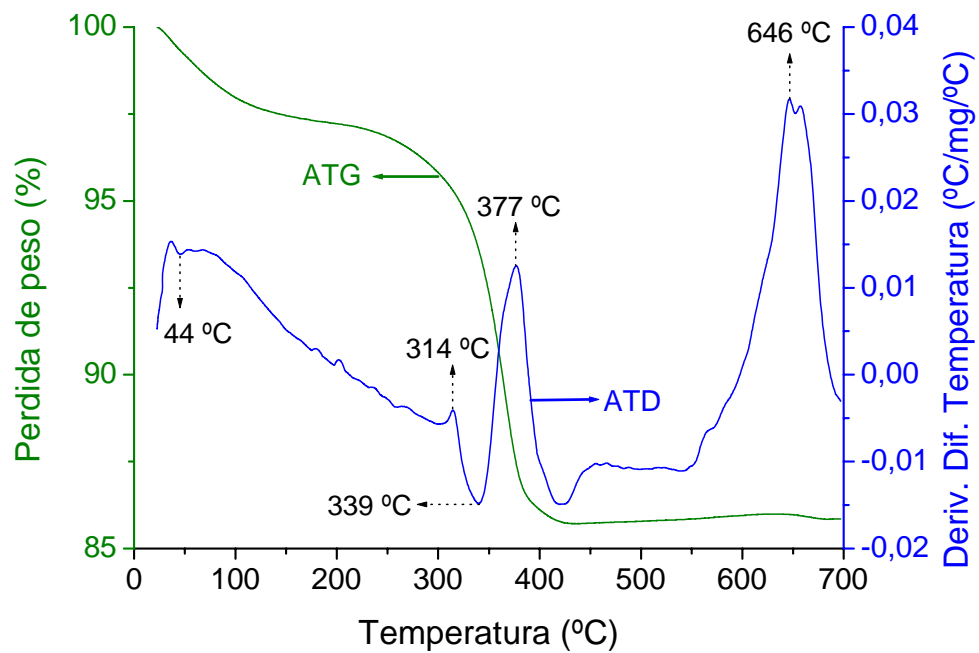


Figura 4.3. Perfil ATG-ATD del precursor de VPO con relación molar P/V = 1.1.

#### 4.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la *Figura 4.4*, se observan señales de difracción para los tres precursores de VPO ( $P/V = 0.9, 1.0$  y  $1.1$ ) a  $15.5, 18.4, 19.7, 22.2, 24.2, 27.1, 28.7, 30.4, 32.2, 34.4, 37.4, 40.7, 42.9, 44.5, 46.5, 46.7, 47.9, 49.2, 52, 54.6, 56.3^\circ$ , correspondientes al precursor  $\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  de la fase activa [6-8]. El incremento del fósforo en la relación molar  $P/V$  no influyó en algún cambio de la fase cristalina de los precursores, sin embargo, existió un ligero aumento en la intensidad de los planos  $(010)$ ,  $(121)$ ,  $(220)$  y  $(331)$  atribuido a una mayor cristalinidad promovida por el fósforo. Se ha reportado diferentes grados de desorden en los planos  $(hkl)$  para los precursores de VPO, esto depende del método de preparación [5].

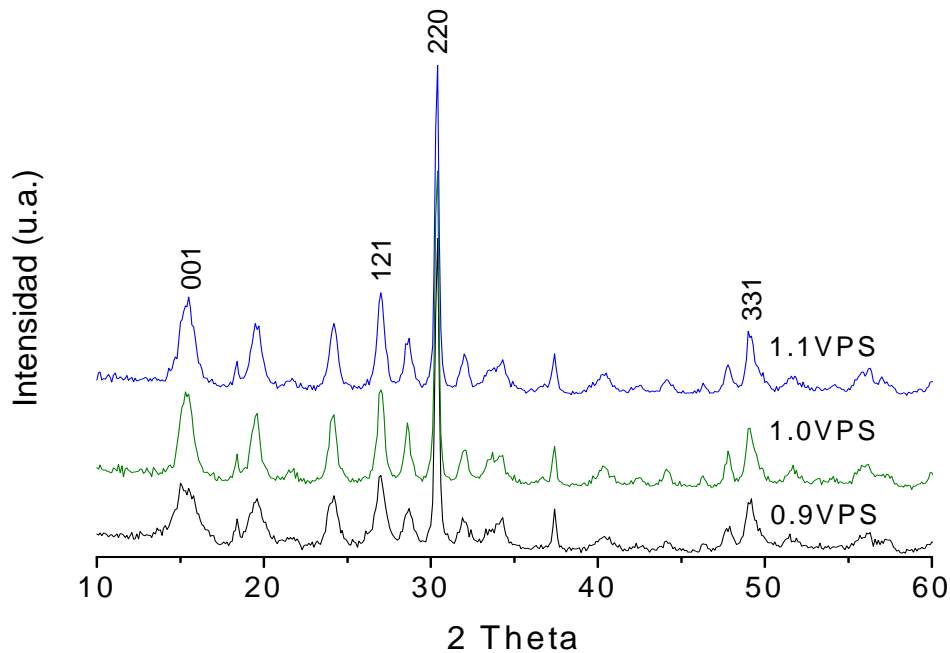


Figura 4.4. Patrones DRX de los precursores de VPO ( $P/V = 0.9, 1.0$  y  $1.1$ ).

Los patrones característicos del VPO que identifican la fase cristalina del pirofosfato de vanadio ( $(VO)_2P_2O_7$ ), se observan (Figura 4.5) a 14.2, 18.4, 22.8, 28.4, 29.9, 33.7, 36.8, 43.2, 49.4 y 58.5° (JCPDS: 50-380), esta fase es considerada como la fase activa para la deshidrogenación oxidativa (DHOX) de hidrocarburos  $C_2$ - $C_4$  [2, 9]. Existen otras fases que se pueden encontrar en los VPO dependiendo el método de preparación y la atmósfera de calcinación. Se han reportado síntesis de VPO, obteniendo mezcla de fases cristalinas  $(VO)_2P_2O_7$ ,  $\beta$ -,  $\alpha_{II}$ - y  $\gamma$ - $VOPO_4$ , para la DHOX de etano y oxidación selectiva del *n*-butano a anhídrido maleico [1, 4-6, 9-12]. También, se ha estudiado la fase  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  en la DHOX de  $C_2$ , asociando la presencia de las 2 moléculas de agua a una rehidratación debida a la utilización de atmósfera oxidante [13]. Estas fueron algunas fases cristalinas de los VPO reportadas en la literatura por mencionar algunas.

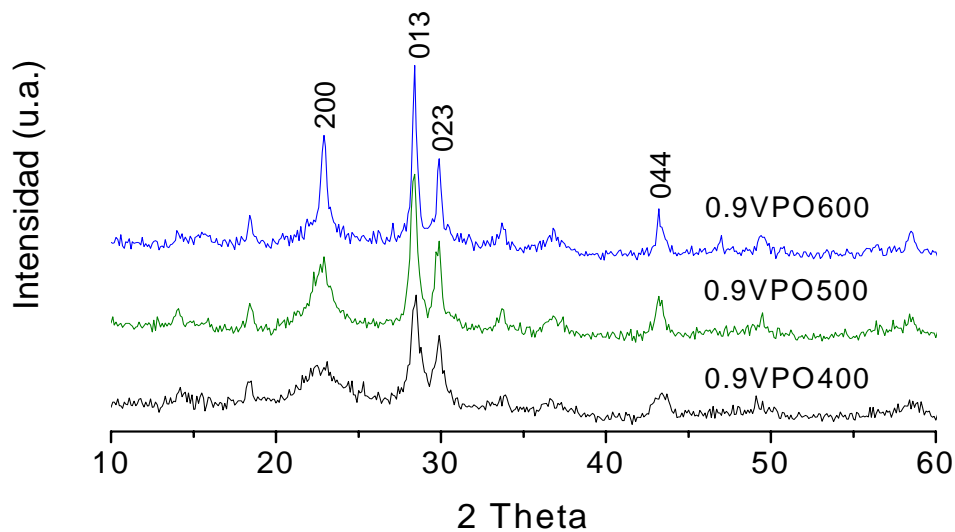


Figura 4.5. Patrones DRX del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

Las señales de difracción características del pirofosfato de vanadio también se observaron en las relaciones molares de  $P/V = 1.0$  y  $1.1$  e independientemente de la temperatura de calcinación a  $400$ ,  $500$  y  $600$  °C, respectivamente (*Figura 4.6 y 4.7*). A medida que se incrementa el tratamiento térmico la intensidad de los picos aumenta en todos los materiales sintetizados, esto sugiere una mayor cristalinidad de los VPO en los planos  $(200)$ ,  $(013)$ ,  $(023)$  y  $(044)$ , debido a la estabilidad de la fase del  $(VO)_2P_2O_7$  por la liberación de los compuestos orgánicos residuales ocluidos en la estructura del pirofosfato de vanadio [1-3, 5], como se apreció en los perfiles de ATG-ATD, esto ocasionó un incremento en el tamaño de cristal en función de la temperatura de calcinación (*Tabla 4.1*) en todas las relaciones  $P/V$ , estudiadas en este trabajo de investigación.

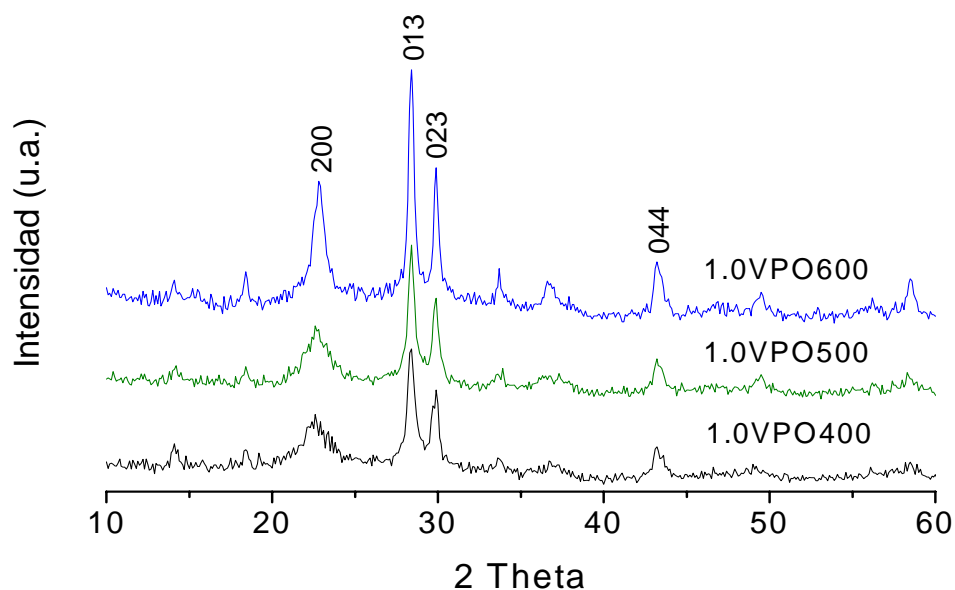


Figura 4.6. Patrones DRX del VPO con  $P/V = 1.0$ , calcinado a  $400$ ,  $500$  y  $600$  °C, respectivamente.

Es sabido por literatura que los VPO con cristalinidad moderada tienen mejor desempeño catalítico en la oxidación selectiva de *n*-butano a anhídrido, atribuido a un desorden gradual en sus respectivos planos [5, 6, 9]. Cabe mencionar que no se encontró reportado datos del tamaño de cristal en los VPO en su fase cristalina (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

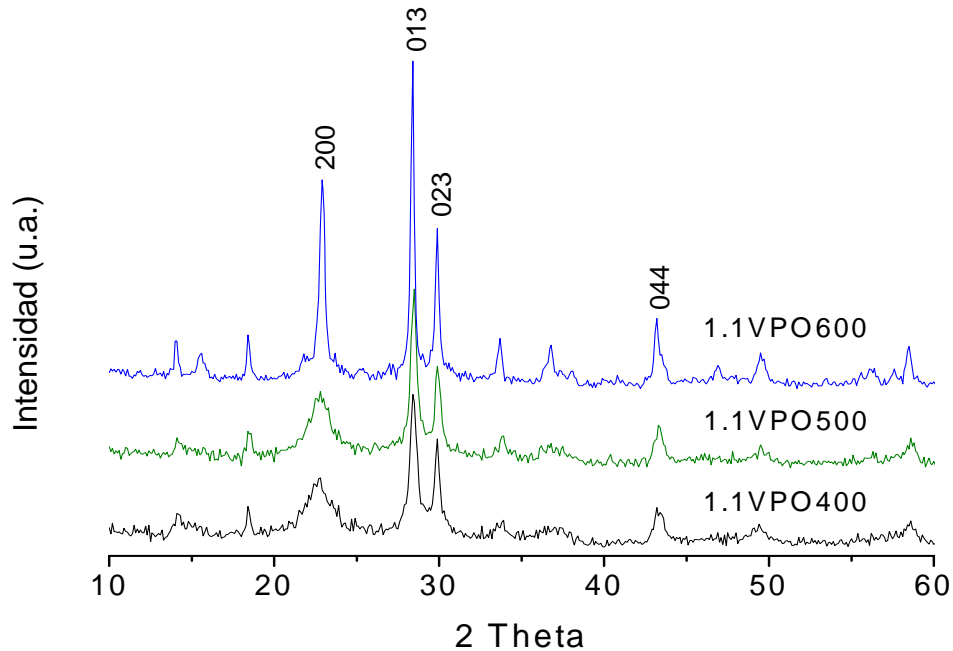


Figura 4.7. Patrones DRX del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

Para el cálculo del tamaño de cristal de los VPO, se tomó en cuenta solo el pico de mayor intensidad y se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$TC = \frac{K * \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

$$\beta = \frac{2\theta_f - 2\theta_i}{59.2957} \quad (4.2)$$

$$\cos \theta = \frac{2\theta * \pi}{180} \quad (4.3)$$

donde:

$TC$  = Tamaño del cristal

$K$  = 0.9; constante.

$\lambda$  = 1.5418; longitud de onda (Å)

$2\theta_f$  = Angulo 2 theta en la mitad del pico; al final.

$2\theta_i$  = Angulo 2 theta en la mitad del pico; al inicio.

$2\theta$  = Angulo 2 theta del máximo en intensidad del pico.

Tabla 4.1. Cristalografía de los VPO.

Catalizador	Fase cristalina	Tamaño del cristal (Å)	Plano principal ( $h, k, l$ )
0.9VPS	$\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	---	220
1.0VPS	$\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	---	220
1.1VPS	$\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	---	220
0.9VPO400	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	174	013
0.9VPO500	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	186	013
0.9VPO600	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	293	013
1.0VPO400	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	164	013
1.0VPO500	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	205	013
1.0VPO600	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	328	013
1.1VPO400	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	152	013
1.1VPO500	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	186	013
1.1VPO600	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	228	013



### 4.1.3. Titulación redox

Mediante esta técnica se determinó el estado de oxidación promedio del vanadio ( $N_V$ ) en los catalizadores, utilizando  $KMnO_4$  y  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  (sal de Mohr) al 0.05N, como agentes titulantes [3, 8, 9].

El estado de oxidación del vanadio en los precursores fue de 4.3 a 4.5, esto hace suponer que el vanadio tiene mayor resistencia al tratamiento de reducción, debido principalmente a los alcoholes utilizados y al tiempo de reducción [14, 15]. Lo anterior, de acuerdo a lo reportado en la literatura, donde se establece que las propiedades redox depende de las condiciones de preparación y la relación P/V al iniciar la mezcla con los solventes ya sea por el método acuoso (HCl y agua) u orgánico (alcoholes), el cual lleva a la obtención del precursor  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  [4-6, 9, 12, 15]. Cabe mencionar que la fase precursora no se modificó en ninguna de las tres relaciones P/V.

Por otro lado, las muestras calcinadas presentaron un estado de oxidación promedio ( $N_V$ ) del vanadio próximo a 4 (*Tabla 4.2*), característico de la fase cristalina del pirofosfato de vanadio [4-6, 14-16], corroborado mediante análisis de DRX. Se observó que no existe un cambio significativo en el número de oxidación con respecto a la temperatura de calcinación a la que fue sometida cada muestra, obteniéndose así los VPO en la fase requerida para el estudio en la deshidrogenación oxidativa de propano.

La reducción parcial del vanadio pentavalente a su estado de oxidación tetravalente, ocurre cuando los compuestos orgánicos (alcoholes) son adsorbidos sobre los cristales de vanadio, evitando así la oxidación del vanadio tetravalente a pentavalente [1].

---

---

Tabla 4.2. Estado de oxidación de los VPO.

<b>Muestra</b>	<b>N<sub>v</sub></b>
0.9VPS	4.3
0.9VPO400	4.1
0.9VPO500	4.2
0.9VPO600	4.4
1.0VPS	4.3
1.0VPO400	4.4
1.0VPO500	4.1
1.0VPO600	4.2
1.1VPS	4.5
1.1VPO400	3.6
1.1VPO500	4.2
1.1VPO600	4.1

N<sub>v</sub> = Estado de oxidación promedio del vanadio.

#### **4.1.4. Fisisorción de nitrógeno**

Se ha reportado que los catalizadores de vanadio-fósforo-oxígeno se caracterizan por desarrollar áreas específicas de 25 m<sup>2</sup>/g [9, 10], teniendo una gran influencia sobre esto el medio de síntesis [6, 9, 11, 12]. En especial, los catalizadores preparados en medio orgánico desarrollan áreas específicas más grandes que los sintetizados en medio acuoso [5, 14, 16]; por otra parte, de acuerdo a los resultados

obtenidos en este estudio de investigación, el contenido de fósforo parece afectar ligeramente el área de la misma, conforme se varió la relación  $P/V = 0.9, 1.0$  y  $1.1$  (Tabla 4.3), asimismo, se observó una disminución con el aumento de la temperatura de calcinación.

Tabla 4.3. Área específica de los VPO.

Catalizador	S (m <sup>2</sup> /g)
0.9VPO400	32.6
0.9VPO500	31.9
0.9VPO600	30.9
1.0VPO400	40.3
1.0VPO500	38.3
1.0VPO600	37.1
1.1VPO400	38.7
1.1VPO500	36.4
1.1VPO600	33.4

S = Área específica.

Las áreas específicas de los VPO (31-40 m<sup>2</sup>/g) reportados en este trabajo, son tres veces mayores que las obtenidas por Solsona (2003), quien reporta 12 m<sup>2</sup>/g, sintetizando en medio orgánico, empleando butanol como solvente, relación molar  $P/V = 1.15$  y calcinado a 500 °C [10]. Sin embargo, Harrouch (1991) reportó vanadatos de fósforo con áreas específicas de hasta 43 m<sup>2</sup>/g, preparando sus catalizadores a partir de  $VCl_3$  y  $V_2O_5$  en medio orgánico (alcohol isobutílico y bencílico), con relación  $P/V = 1.0$  y calcinado a 500 °C en atmósfera de nitrógeno [6].

Muchos estudios muestran que la fase  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  puede ser preparado por diferentes métodos y que la ruta de síntesis tiene un efecto sobre las propiedades fisicoquímicas y el desempeño de los VPO en la actividad catalítica. En este trabajo para llevar a cabo la síntesis de VPO en medio orgánico inicialmente se partió del  $\text{V}_2\text{O}_5$  disolviéndolo en una relación de alcoholes (isobutílico-bencílico) como agentes reductores, después la adición del  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , atribuyendo los resultados en áreas específicas a la naturaleza de los alcoholes utilizados, esto de acuerdo a lo reportado por Bartley (2001), donde demuestra que los alcoholes pueden ser usados para controlar la morfología o composición de los fosfatos de vanadio [7].

#### **4.1.5. Temperatura programada de desorción del amoníaco (TPD- $\text{NH}_3$ )**

En las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10, se presenta la distribución de sitios ácidos en función del amoníaco desorbido a temperatura controlada [17, 18], observándose una mayor acidez total para los catalizadores de VPO calcinados a 400 °C, aunque todos los materiales tuvieron una distribución de sitios ácidos débiles, medianos y fuertes [19], de acuerdo a la selección de una escala arbitraria para las diferentes fuerzas ácidas reportadas por Cadús (1996).

Las variaciones en la cantidad total de  $\text{NH}_3$  desorbido observados en cada uno de los VPO con sus diferentes relaciones molares de P/V, reportados en este trabajo, se atribuyen a la correlación entre la cantidad de amoníaco adsorbido y el contenido de grupos del fósforo [10], en contraste a lo reportado por Ciambelli (2002), quien no detectó desorción de  $\text{NH}_3$  en sus VPO máxicos, preparados por reflujo del  $\text{V}_2\text{O}_5$  en 300 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (3.3 mol/dm<sup>3</sup>) y calcinados a 550 °C en atmósfera de aire [2].

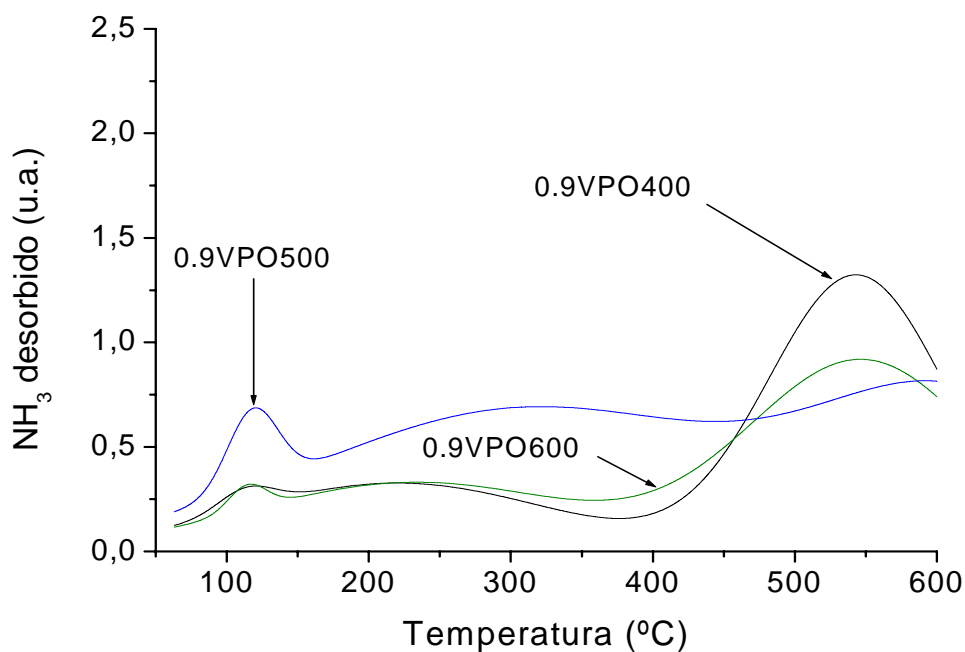


Figura 4.8. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600°C.

Además, la elevada adsorción de amoníaco que presentaron los VPO, deja entrever la alta acidez de los mismos, siendo relacionada al enriquecimiento del fósforo en la superficie de los catalizadores, el cual es responsable del incremento en los sitios ácidos [10]; sin embargo, ésta disminuye ligeramente por efecto de la temperatura de calcinación, probablemente debido a la pérdida de grupos funcionales del pirofosfato de vanadio [2].

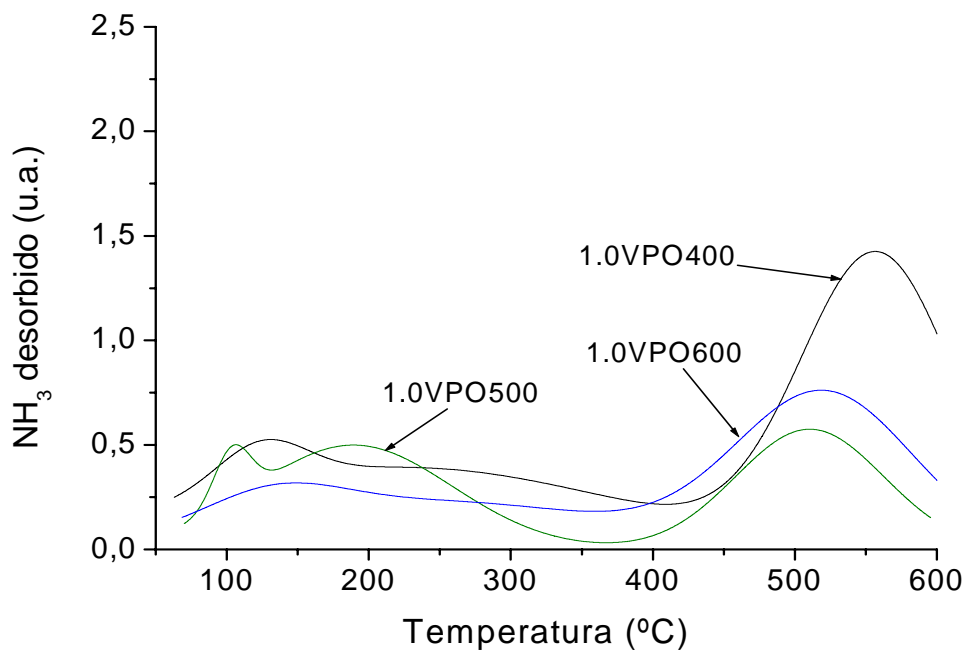


Figura 4.9. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600°C.

Cabe mencionar que la desorción del NH<sub>3</sub> se realizó a 600 °C, lo cual puede llevar a una incertidumbre en los resultados obtenidos con los VPO calcinados a 400 y 500 °C, pudiendo suponerse que estos materiales no presentan acidez fuerte y que los perfiles observados sean debido al desprendimiento de compuesto orgánicos todavía presentes en los materiales, los cuales no fueron eliminados completamente de la estructura de los VPO a temperaturas por a bajo de 500 °C. Por otro parte, el análisis termogravimétrico de los VPO, muestra que no existe pérdida de peso por arriba de 400 °C, lo que hace afirmar que las fuertes señales comprendidas entre 400-600 °C, son atribuidas a la desorción de la molécula de amoníaco adsorbida en los sitios ácidos fuertes. Lo anterior es de acuerdo con Ciambelli (2002), quién también encontró desorción de amoníaco a 600 °C para VPO soportados sobre TiO<sub>2</sub>,

atribuyéndolo a sitios ácidos fuertes, haciendo énfasis que sus materiales fueron calcinados a 550 °C [2].

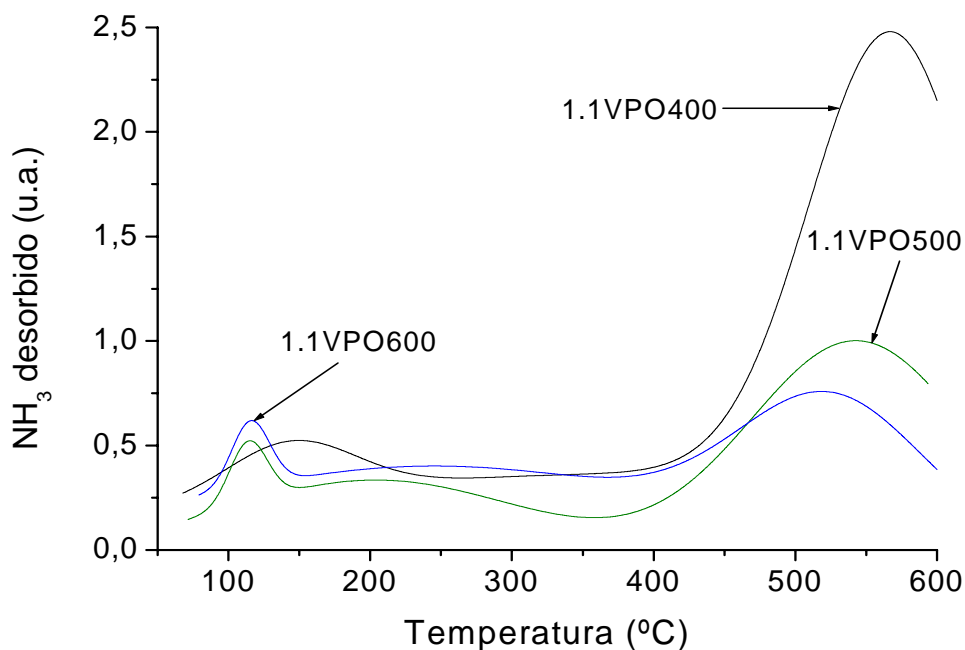


Figura 4.10. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600°C.

En la *Tabla 4.4* se puede apreciar en cifras la clasificación de la fuerza ácida de los VPO, el cual especifica los rangos de temperatura de acuerdo a la fuerza del sitio ácido. Como ya se mencionó, conforme se incrementó el contenido de fósforo (P/V = 0.9, 1.0 y 1.1) los VPO presentaron una mayor acidez, disminuyendo esta propiedad a causa de un tratamiento térmico más severo (600 °C), el cual provocó pérdidas de algunos grupos funcionales promotores de acidez, siendo los menos afectados los materiales calcinados a 400 °C.

Tabla 4.4. Clasificación de la fuerza acida de los VPO.

Catalizador	Acidez en $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$			
	Débil (30-200 °C)	Mediana (200-400 °C)	Fuerte (400-600 °C)	Total (30-600 °C)
0.9VPO400	17.93	25.18	87.08	130.19
0.9VPO500	17.49	28.60	66.53	112.62
0.9VPO600	31.24	64.19	68.57	164
1.0VPO400	28.96	32.34	83.42	144.72
1.0VPO500	26.46	18.10	34.23	78.79
1.0VPO600	17.50	21.73	53.46	92.69
1.1VPO400	27.92	32.95	150.04	210.91
1.1VPO500	21.66	24.12	68.03	113.81
1.1VPO600	24.74	37.38	58.14	120.26

#### 4.1.6. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

Considerando los resultados que se obtuvieron en el análisis de TPD-NH<sub>3</sub>, se realizaron estudios de titulación potenciométrica [20, 21] con *n*-butilamina (*n*BTA) a los VPO calcinados en un rango de temperatura de 400-600 °C con sus respectivas variaciones de relaciones molares (P/V = 0.9, 1.0 y 1.1).

En las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13, se presentan las máximas fuerzas ácidas de los vanadatos de fósforo, obtenida por el primer punto de lectura en la titulación con



*n*BTA, siendo el material con P/V = 0.9 el que presentó valores máximos en la fuerza ácida, sin importar la temperatura de calcinación. Se podría pensar que la máxima fuerza ácida (M.F.A.) aumentaría con un mayor contenido de fósforo en la relación P/V, debido a que dicho elemento funge como promotor de la acidez, lo cual no fue así, observándose una disminución drástica en la M.F.A. de los VPO cuando se incrementó la relación P/V de 0.9 a 1.1, los cuales no mostraron una tendencia lógica.

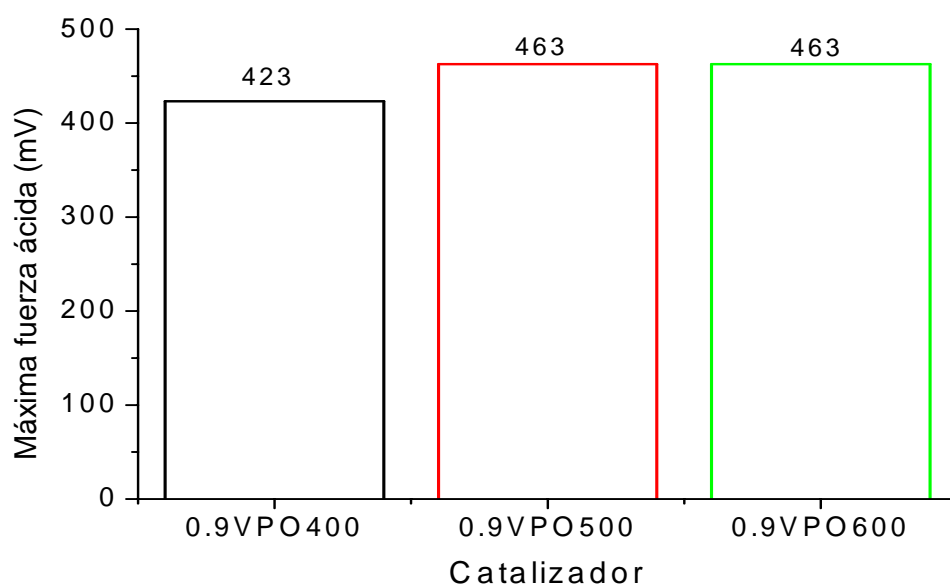


Figura 4.11. Máxima fuerza ácida del VPO con relación molar P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

A pesar de lo antes mencionado, todos los VPO mostraron sitios ácidos fuertes a muy fuertes de acuerdo a la clasificación de Pizzio (2001), donde establece: sitios ácidos fuertes,  $0 < \text{M.F.A.} < 100 \text{ mV}$  y sitios ácidos muy fuertes  $100 \text{ mV} < \text{M.F.A.}$  [22].

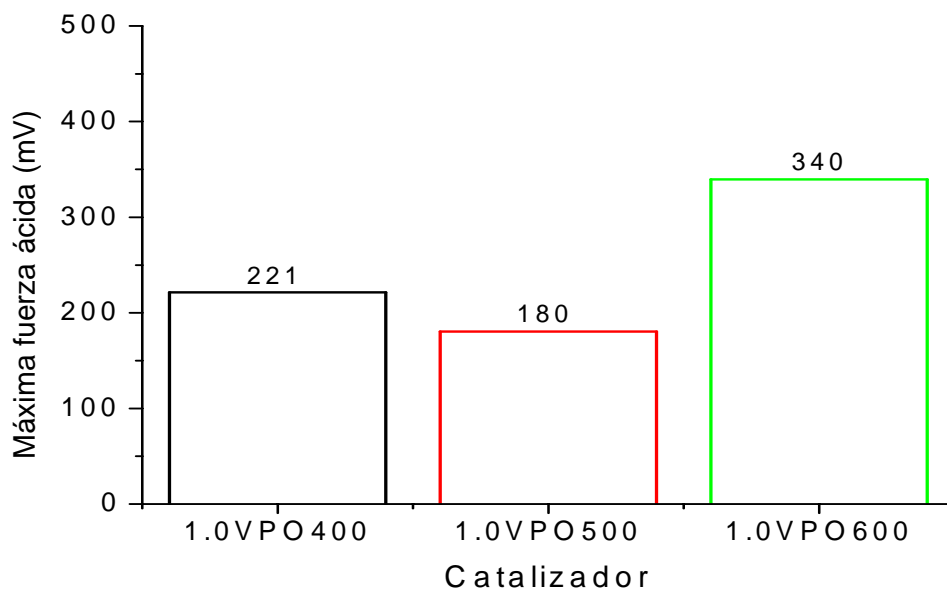


Figura 4.12. Máxima fuerza ácida del VPO con relación molar P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

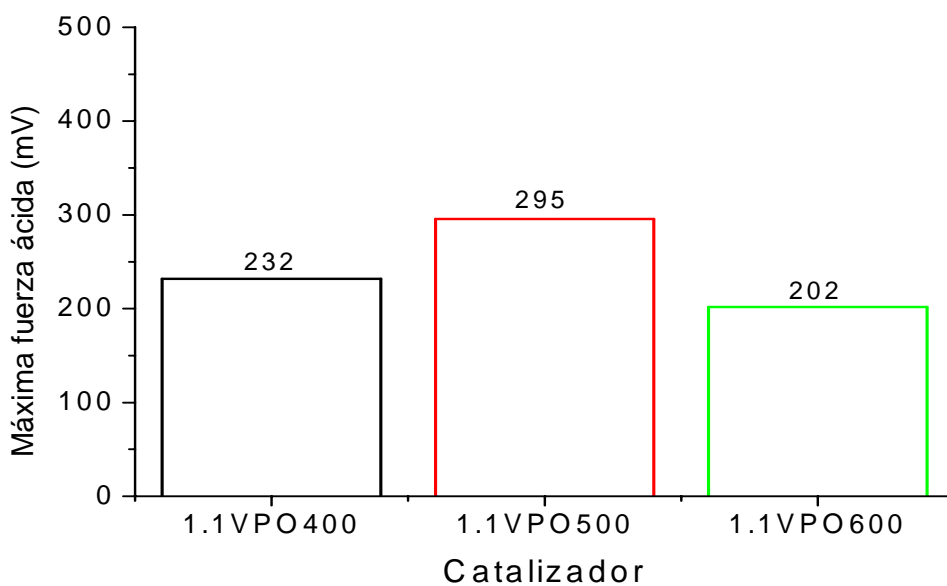


Figura 4.13. Máxima fuerza ácida del VPO con relación molar P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

El comportamiento de la distribución de sitios ácidos presentados en la Figuras 4.14, 4.15 y 4.16, confirman la existencia de una mayor concentración de sitios ácidos en general para todos VPO, conforme se aumenta el contenido de fósforo y la temperatura de calcinación, independientemente que la M.F.A. haya disminuido. Se observó una rápida neutralización de los sitios ácidos fuertes en cada serie de VPO, lo cual supone la existencia de una baja concentración de dichos sitios, presentándose una mayor población de sitios ácidos débiles:  $0 > \text{M.F.A.} > -100$  mV y sitios ácidos muy débiles:  $-100 \text{ mV} > \text{M.F.A.}$  [22] en los tres casos ( $P/V = 0.9$ , 1.0 y 1.1).

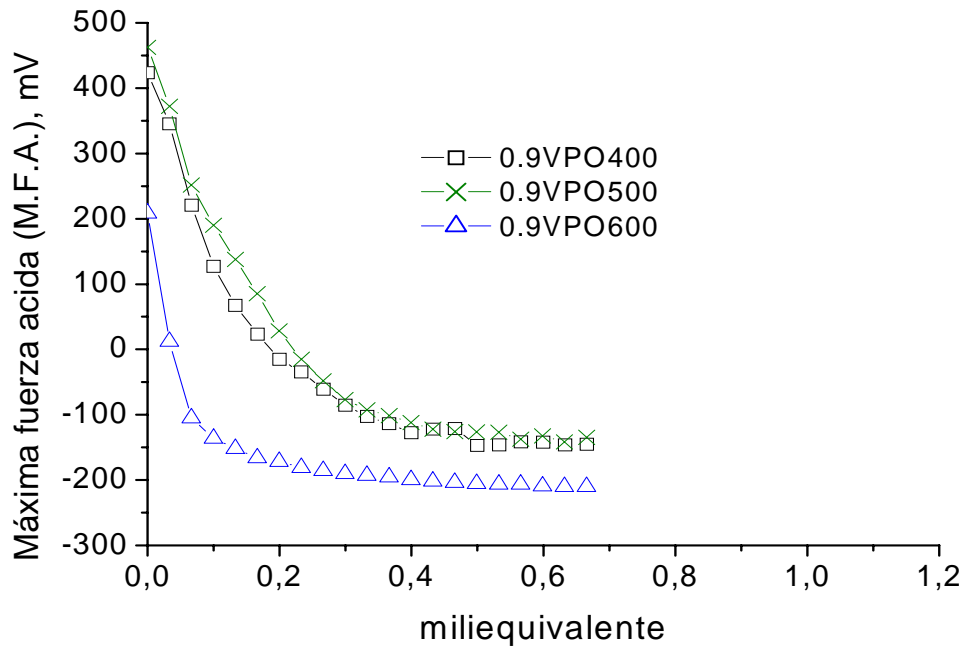


Figura 4.14. Distribución de la población de sitios ácidos del VPO con  $P/V = 0.9$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

Por otro lado, puede existir una discrepancia entre los resultados obtenidos mediante la titulación potenciométrica y TPD-NH<sub>3</sub>, probablemente debido a la naturaleza de las moléculas básicas utilizadas, ya que las técnicas difieren en la fase de adsorción de la molécula base: fase líquida (*n*BTA) y fase gas (NH<sub>3</sub>), respectivamente. Además, el tamaño de la molécula de la *n*BTA es de 0.5 nm [23], siendo adsorbida débil y fuertemente sobre la superficie de los VPO. Es por ello que se recurrió a la técnica de deshidratación del 2-propanol para discernir mejor las propiedades ácidas en los VPO, ya que de ello depende el buen desempeño o no de los VPO en la reacción de deshidrogenación oxidativa de los hidrocarburos de cadena corta C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, en este caso para la DHOX de propano.

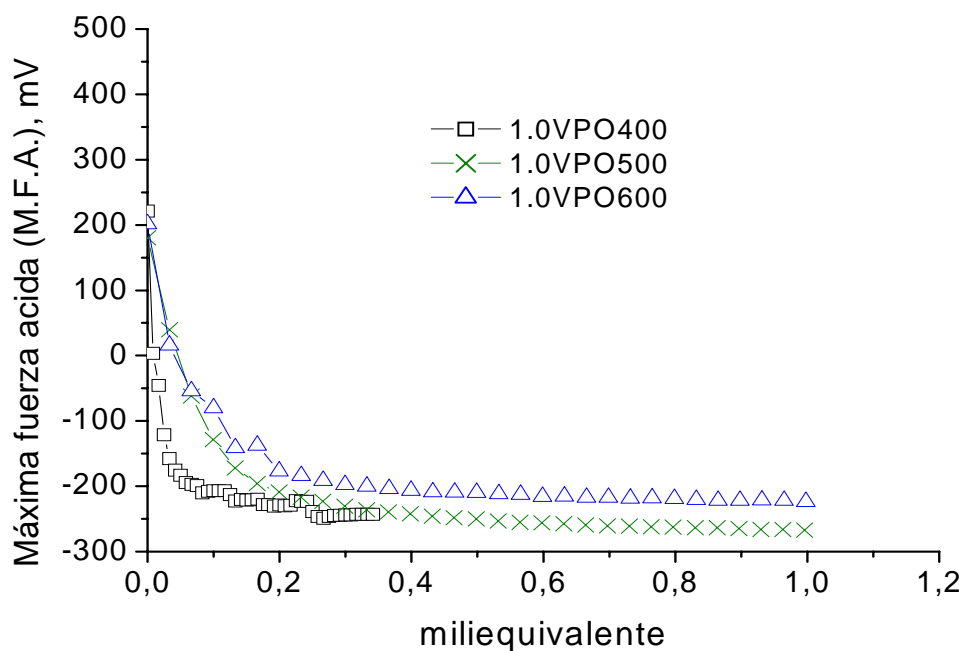


Figura 4.15. Distribución de la población de sitios ácidos del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

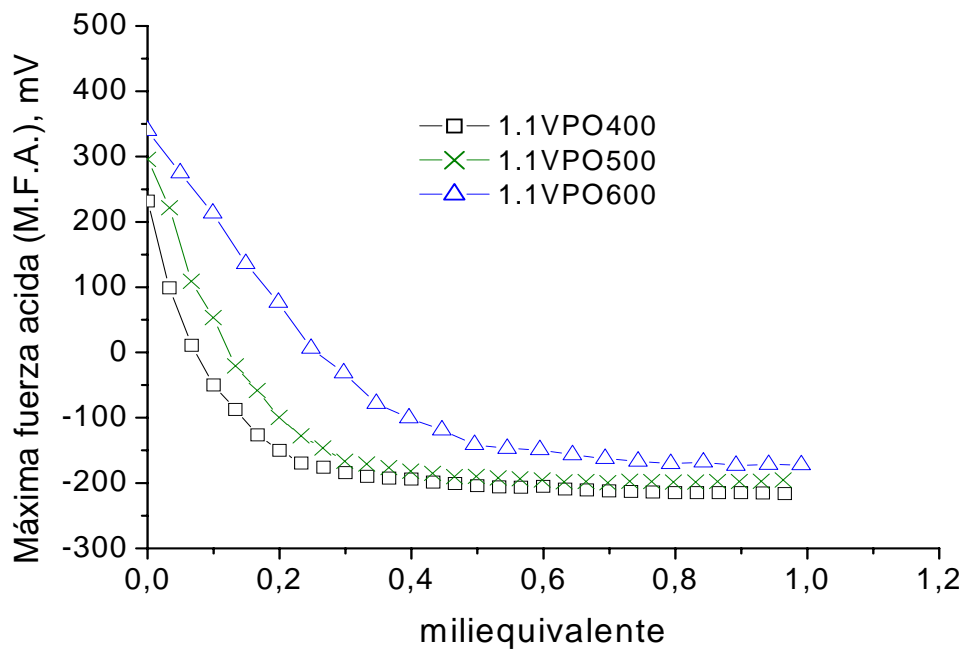


Figura 4.16. Distribución de la población de sitios ácidos del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

#### 4.1.7. Descomposición del 2 propanol

Se realizaron reacciones de descomposición del 2-propanol para evaluar la actividad, la acidez y/o la basicidad [24-26] de los VPO sintetizados; antes de llevar a cabo la reacción, los materiales fueron secados a 120 °C. Se utilizó un reactor en U de lecho fijo cargado con 0.05 g de catalizador, la temperatura de reacción fue de 120 °C, la presión de 1 atm. Se hizo pasar una corriente de nitrógeno como gas de arrastre a 25 ml/min, el cual previamente se pasó por un saturador con 2-propanol a una temperatura de saturación de 10 °C. El análisis de los productos de reacción se realizó en línea con un cromatógrafo de gases marca Varian Star 3400 CX con detector de ionización de flama (FID), columna PORAPAK Q de longitud 1.5 m y

mediante una estación de datos GC/MS Workstation versión 6.5 se registraron e integraron los productos de reacción, así como, el reactante.

En las Figuras 4.17-4.19 se presentan los resultados de la descomposición del 2-propanol sobre los VPO con diferentes relaciones molares P/V = 0.9, 1.0 y 1.1, calcinados a 400, 500 y 600 °C, respectivamente. Los principales productos fueron propileno y éter diisopropílico, no se observó formación de acetona.

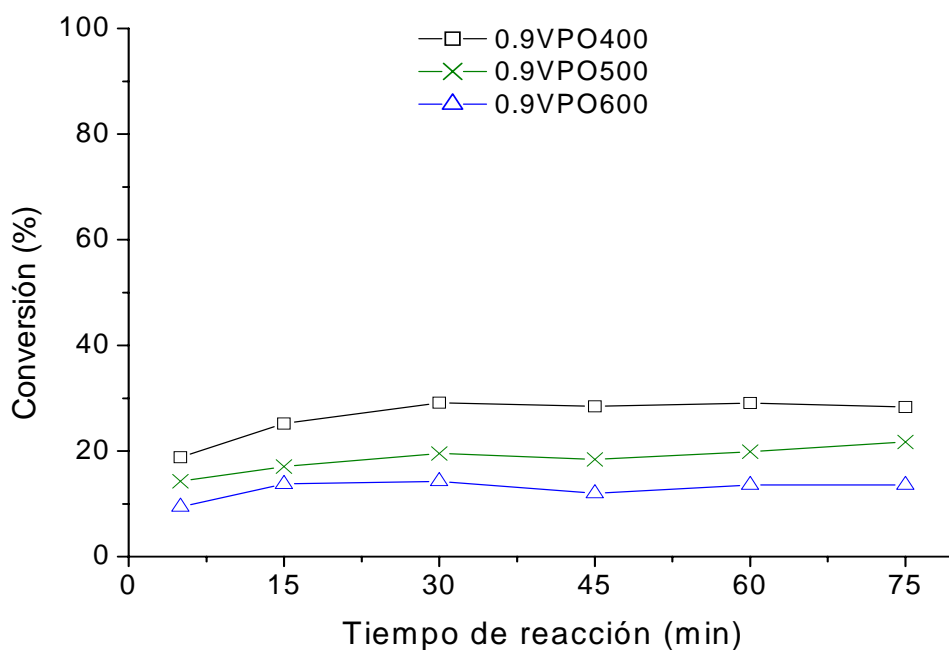


Figura 4.17. Descomposición del 2-propanol usando el VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

En concordancia con los perfiles de termodesorción programada de NH<sub>3</sub>, se obtuvieron resultados similares con las propiedades ácidas de todos los VPO en la descomposición del 2-propanol. Como se muestra en la Figura 4.17, se obtuvo una

mejor conversión (26 %) con el VPO calcinado a 400 °C (0.9VPO400), observándose una disminución en la actividad catalítica hasta el 13 % con el material tratado térmicamente a 600 °C (0.9VPO600), lo que provocó pérdidas de algunos sitios activos.

Por otro lado, los vanadatos de fósforo con  $P/V = 1.0$  y  $1.1$  (Figuras 4.18 y 4.19), presentaron conversiones máximas de 20 % (1.0VPO400) y 24 % (1.1VPO400), disminuyendo su actividad hasta 6 % y 13 % cuando se usaron los catalizadores 1.0VPO600 y 1.1VPO600, respectivamente, como también lo hicieron con respecto a la acidez total por TPD-NH<sub>3</sub> y *n*BTA.

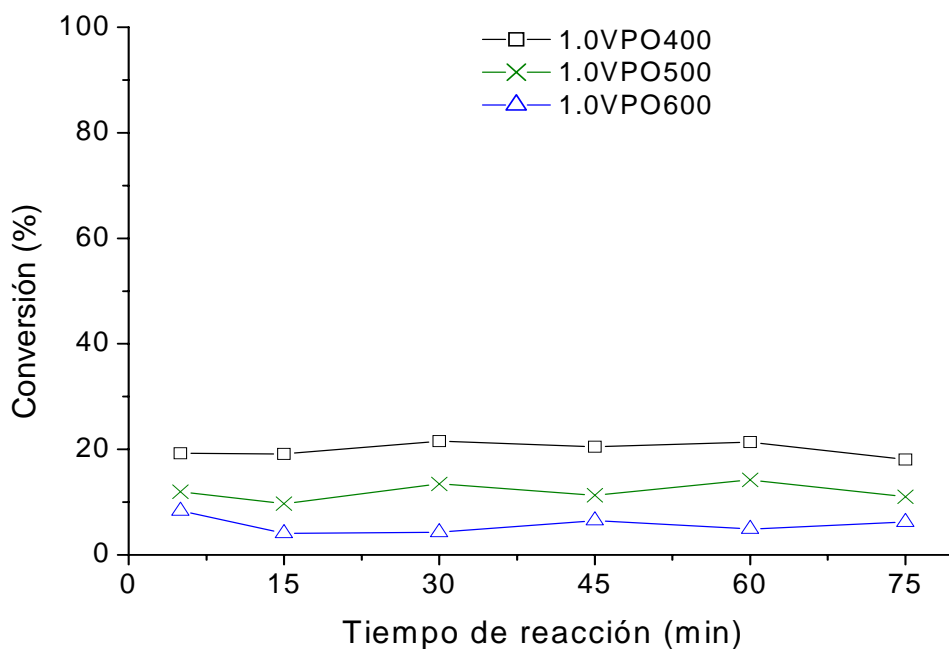


Figura 4.18. Descomposición del 2-propanol usando el VPO con  $P/V = 1.0$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

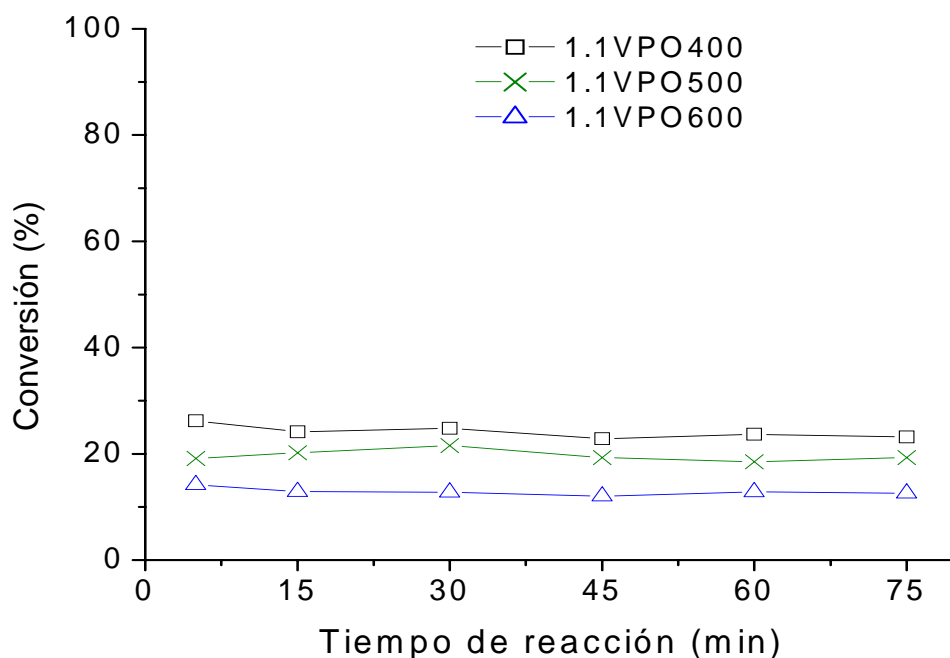


Figura 4.19. Descomposición del 2-propanol usando el VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

La reacción que predominó en la descomposición del 2-propanol fue la deshidratación la cual indicó el carácter ácido en todas los catalizadores, dado que el 2-propanol necesita de sitios ácidos [19, 27-29] para transformarse en su respectiva olefina (propileno). Además, se observó la formación del producto éter diisopropílico (*Figuras 4.20-4.22*), el cual es una especie de deshidratación del alcohol [20, 26, 28], siendo generada por sitios ácidos de mediana intensidad [26].

La producción de propileno fue incrementando con respecto al tiempo de reacción alcanzando el máximo de conversión a 75 min, atribuido a la existencia de una mayor concentración sitios fuertes de tipo Brønsted o pares ácidos-base Lewis [19, 27-29], siendo corroborada la intensidad de la fuerza de los sitios ácidos por



*n*BTA. Sin embargo, coexistió la producción del éter diisopropílico en baja conversión en todos los VPO ( $P/V = 0.9, 1.0$  y  $1.1$ ), debido a la presencia de sitios ácidos de mediana intensidad, los cuales están ligados a la generación del éter [28], sitios que se observaron en los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub>. Por otro lado, no se observó la presencia de la acetona como producto de reacción, la cual es producida por la deshidrogenación del 2-propanol, esta ruta de reacción requiere la presencia de pares de sitios ácido-base [19, 27-29].

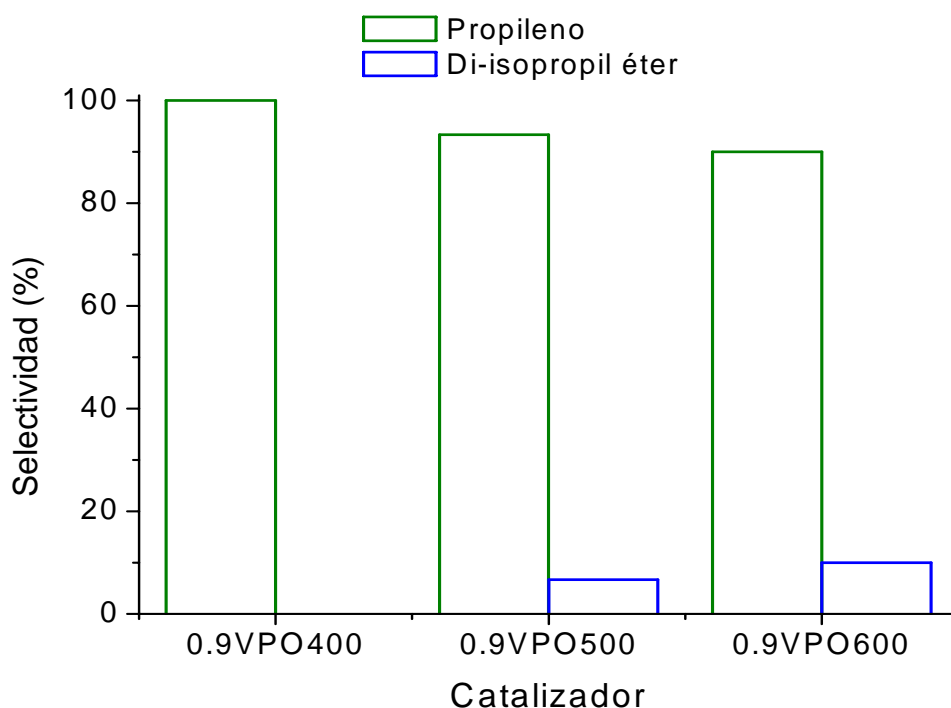


Figura 4.20. Selectividad a 75 min de reacción usando el VPO con  $P/V = 0.9$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

Está reportado por varios autores [19, 27-29] que la velocidad de formación del propileno es considerada como una medida de acidez mientras que la relación entre las velocidades de formación de la acetona con respecto al propileno refleja la basicidad; sin embargo, los materiales estudiados en este trabajo de investigación no muestran este comportamiento. La alta concentración de sitios ácidos en los VPO no puede ser benéfico a la hora de llevarse a cabo la reacción DHOX de alcanos de cadenas cortas ( $C_2-C_4$ ), debido a que la olefina pudiera interactuar más fuertemente con los catalizadores ácidos, llevando a una combustión u oxidación total de la carga [30-32].

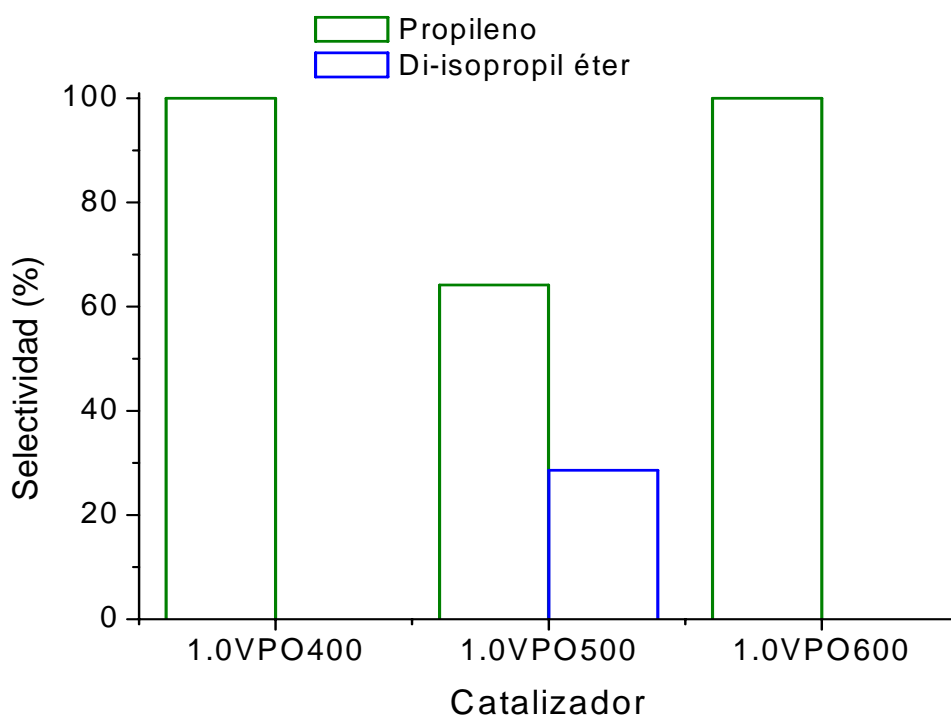


Figura 4.21. Selectividad a 75 min de reacción usando el VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

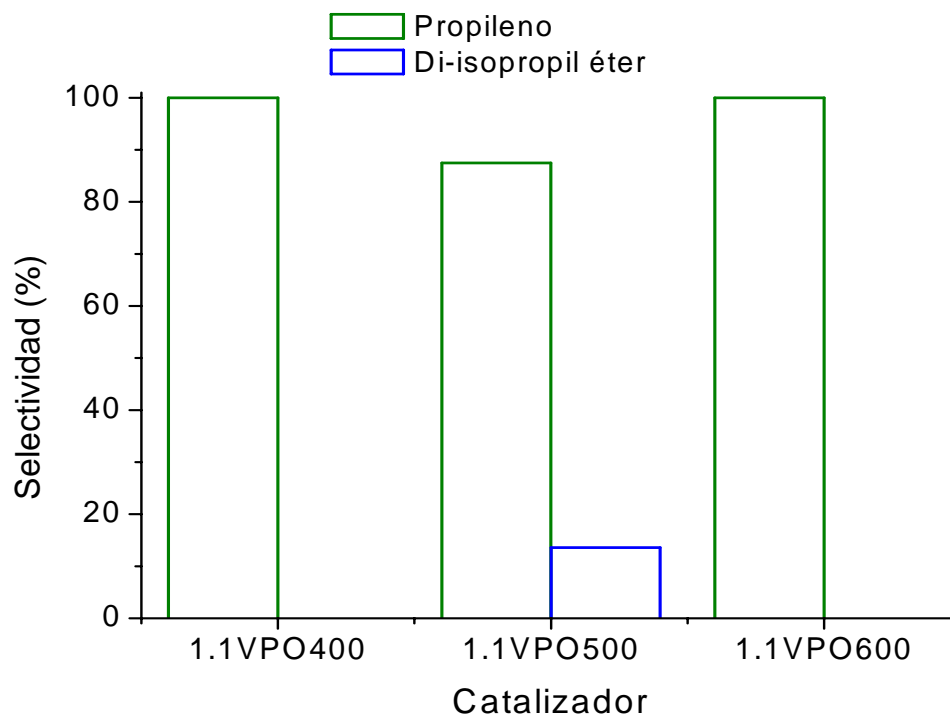


Figura 4.22. Selectividad a 75 min de reacción usando el VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

#### 4.1.8. Microcalorimetría

El calor de adsorción del  $\text{NH}_3$  a 200 °C para los VPO, se presenta en las Figuras 4.23-4.25. Previamente, se realizó un tratamiento térmico a 400 °C para eliminar agua fisorbida en la superficie de los catalizadores [33-35]. La mayor concentración de sitios ácidos fuertes y medios, se presentó en el rango de 60-260 kJ/mol en todos los casos, aunque la concentración de este tipo de centros ácidos disminuyen con el incremento de la temperatura de calcinación de acuerdo con los resultados del TPD de amoníaco y la descomposición del 2 propanol, lo cual se ha

reportado que ocasiona una ligera disminución en la actividad catalítica aumentando la selectividad del proceso de interés [36]. La acidez débil se presenta a menor proporción a menos de 60 kJ/mol [35].

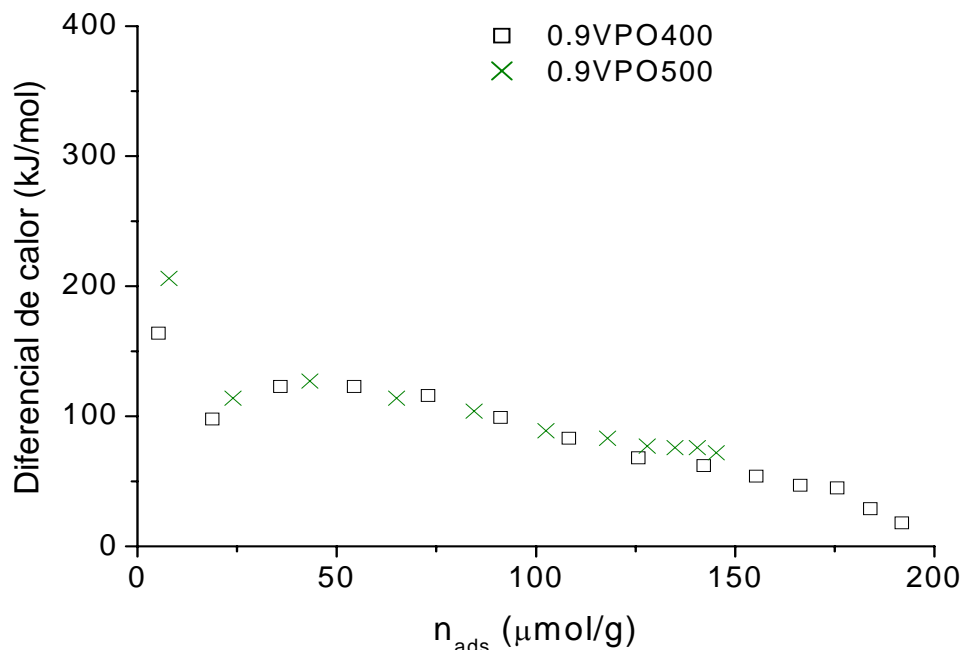


Figura 4.23. Calor de adsorción del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400 y 500 °C.

En base a los resultados de TPD-NH<sub>3</sub>, la distribución de energía de los sitios ácidos en los VPO disminuyó por una menor fuerza de adsorción entre la molécula de NH<sub>3</sub> y los sitios ácidos débiles, misma que se ve refleja en la energía generada en forma de calor, conforme aumentaron los micromoles de amoníaco.

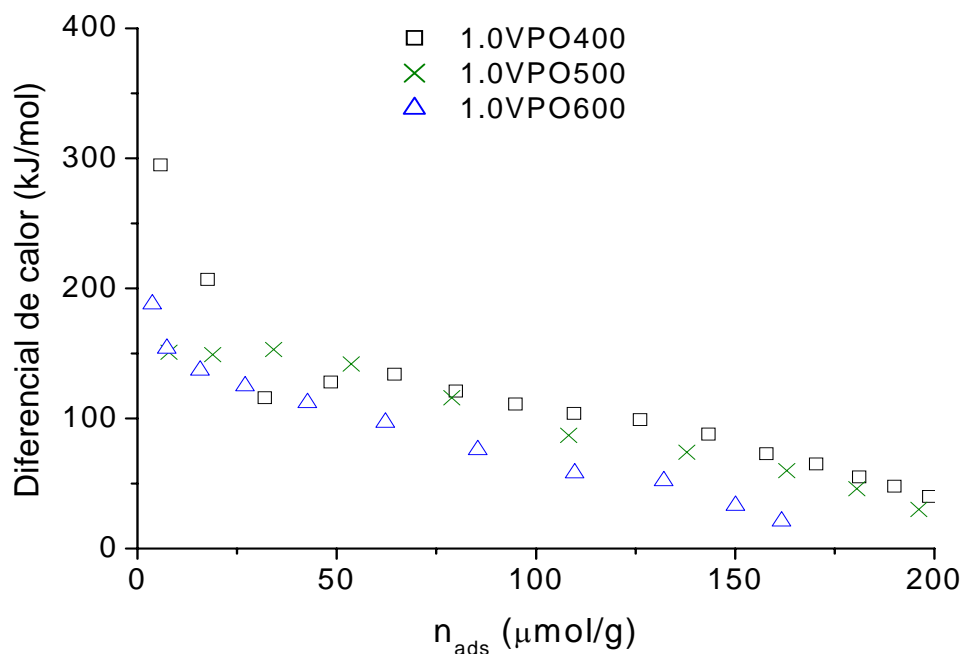


Figura 4.24. Calor de adsorción del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600°C.

Como se mencionó anteriormente, se apreciaron valores altos de diferencial de calor durante la adsorción del gas, lo que sugiere la existencia de sitios ácidos fuertes en todos los VPO, como se observó en la distribución de sitios ácidos por *n*BTA, donde se presentó la máxima fuerza ácida en el primer punto asociada a los primeros moles adsorbidos, mismas que se ven reflejadas en los perfiles de calor.

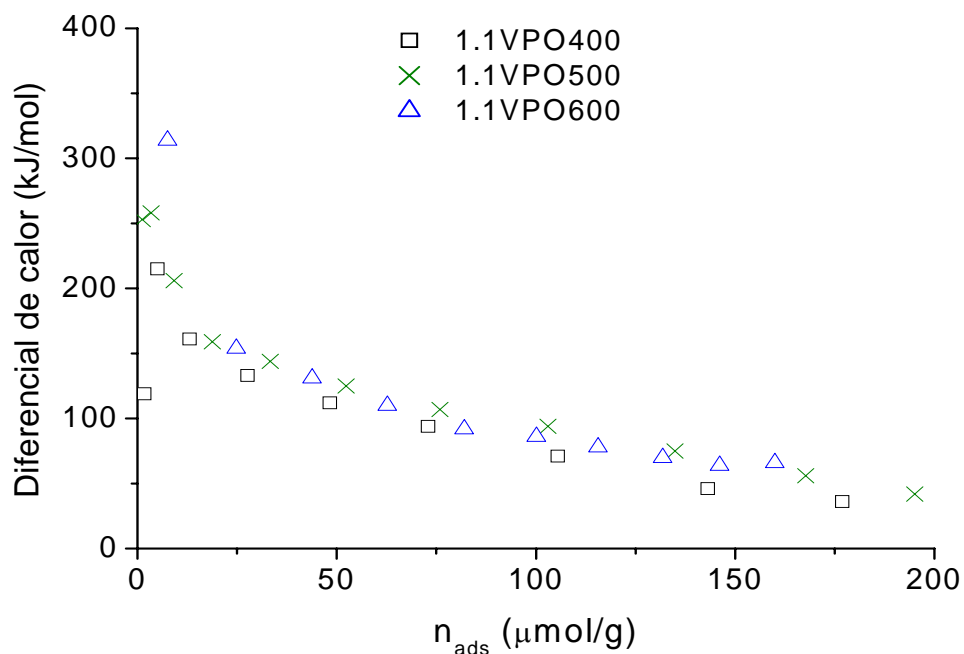


Figura 4.25. Calor de adsorción del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600°C.

#### 4.1.9. Espectroscopía IR (FT-IR)

Las bandas de absorción IR de los precursores de VPO (P/V = 0.9, 1.0 y 1.1), correspondientes a la fase  $\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , se presentan en la *Figura 4.26*. Las asignaciones para cada grupo funcional fueron hechas con base en lo reportado en la literatura [5, 12, 37]. Entre la región de  $1049 - 1193 \text{ cm}^{-1}$  se observaron estiramientos asimétricos correspondientes a grupos  $\text{PO}_3$ , asimismo, en esa misma región aparece una flexión del POH dentro del plano, específicamente a los  $1131 \text{ cm}^{-1}$ , comportamiento distinto al mostrado en el número de onda  $641 \text{ cm}^{-1}$  referido a un doble fuera del plano. Correspondientemente, la vibración de tensión del enlace V=O junto con la frecuencia de alargamiento simétrico del grupo  $\text{PO}_3$ , es

relativamente alta con respecto a las demás bandas de absorción, lo cual indica una pobre perturbación en dichos enlaces. Cercano al número de onda del  $\text{V}=\text{O}$ , se observó un estiramiento del  $\text{P}(\text{OH})$  a  $927\text{ cm}^{-1}$  y un aleteo fuera del plano de la molécula del agua a  $684\text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones de flexiones de  $\text{O-P-O}$  fueron detectadas en el rango más bajo de  $483\text{-}547\text{ cm}^{-1}$ .

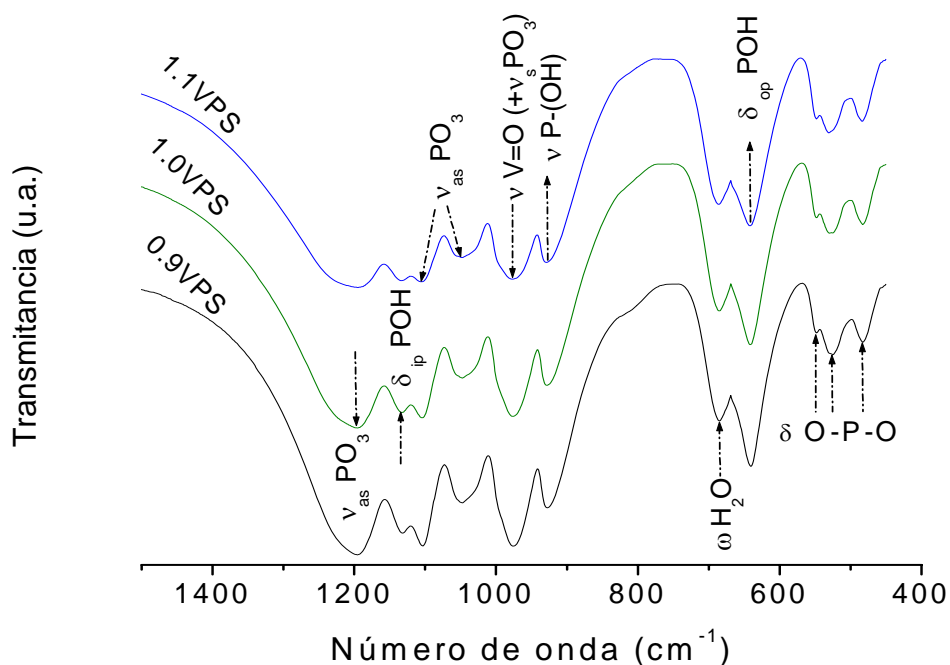


Figura 4.26. Espectros IR de los precursores de VPO con relación molar  $\text{P}/\text{V} = 0.9$ ,  $1.0$  y  $1.1$ .

Los espectros de los precursores de VPO preparados difieren ligeramente en la forma e intensidad de las bandas, confirmando que se presentó la misma fase cristalina en los precursores sin importar la variación de la relación  $\text{P}/\text{V}$ , corroborada por los análisis de DRX. Además, los análisis de FT-IR realizados a dichos precursores en el rango  $1450 - 450\text{ cm}^{-1}$ , fue útil para identificar los grupos o enlaces

que se pierden cuando se llevó a cabo la calcinación de las muestras a diferentes temperaturas. La simbología utilizada para identificar los tipos de vibraciones de los grupos o enlaces fueron con base en el libro The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra y An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry.

donde:

$\nu$	=	Tensión o estiramiento
$\delta$	=	Flexión
$\omega$	=	Aleteo
s	=	Simétrico
as	=	Asimétrico
ip	=	Dentro del plano
op	=	Fuera del plano

En las *Figuras 4.27-4.29*, se presentan los espectros FT-IR, para todos los VPO máxicos, observándose bandas de absorción IR en 1239 y 1144  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los estiramientos asimétricos de los grupos  $\text{PO}_3$  que prevalecieron después del tratamiento térmico; por otro lado, el modo vibracional del enlace  $\text{V}=\text{O}$  sufrió un desplazamiento a 966  $\text{cm}^{-1}$  con respecto a la banda de absorción mostrada en los precursores, además disminuyó en la intensidad de la banda por el incremento de la temperatura de calcinación. En cada uno de los espectros apareció una banda de menor intensidad pero ancha a 795  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al alargamiento de la especie  $\text{V}-(\text{O}=\text{V})$ , siendo favorecida a temperaturas de 600 °C [5, 12, 37].



Además, se observaron fuertes señales de absorción alrededor de 500 - 700 $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a flexiones del tipo O-P-O y la formación del enlace con vibración de tensión P-O-P vista a 740  $\text{cm}^{-1}$ , con lo cual confirma la presencia del  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  en los catalizadores [10].

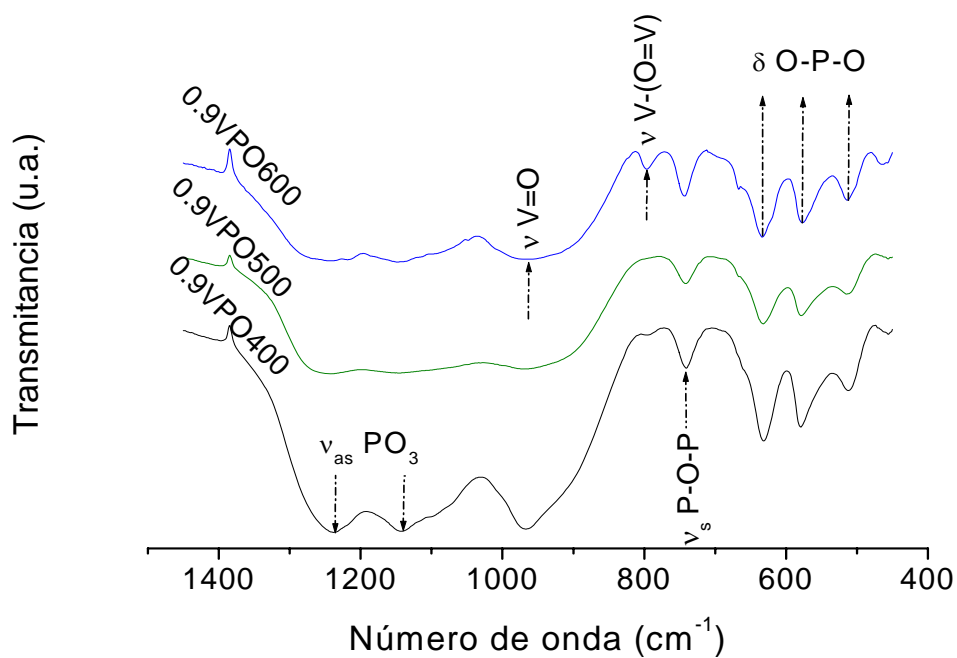


Figura 4.27. Espectros IR del VPO con relación molar P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

Asimismo, se observó que la intensidad de los picos en las muestras 0.9VPO600 y 1.0VPO600 disminuyen ligeramente, debido a la pérdida de algunos grupos funcionales del pirofosfato de vanadio por el aumento en la temperatura de calcinación. Sin embargo, a medida que se incrementó el contenido de fósforo los picos fueron un poco más definidos, debido a que el fósforo llevó a una buena cristalización de la fase del pirofosfato de vanadio, corroborado por DRX.

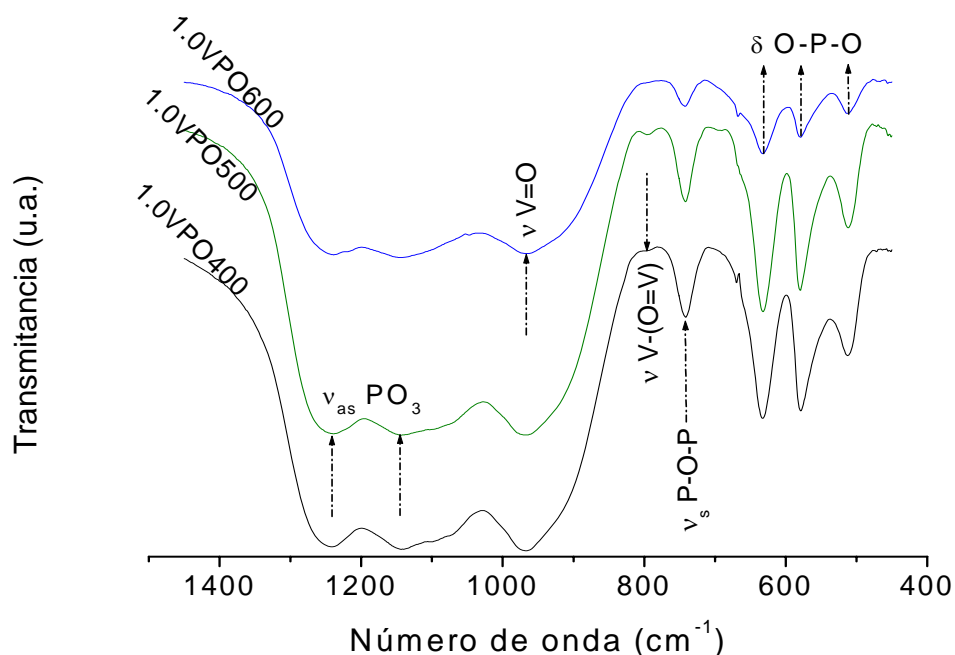


Figura 4.28. Espectros IR del VPO con relación molar P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

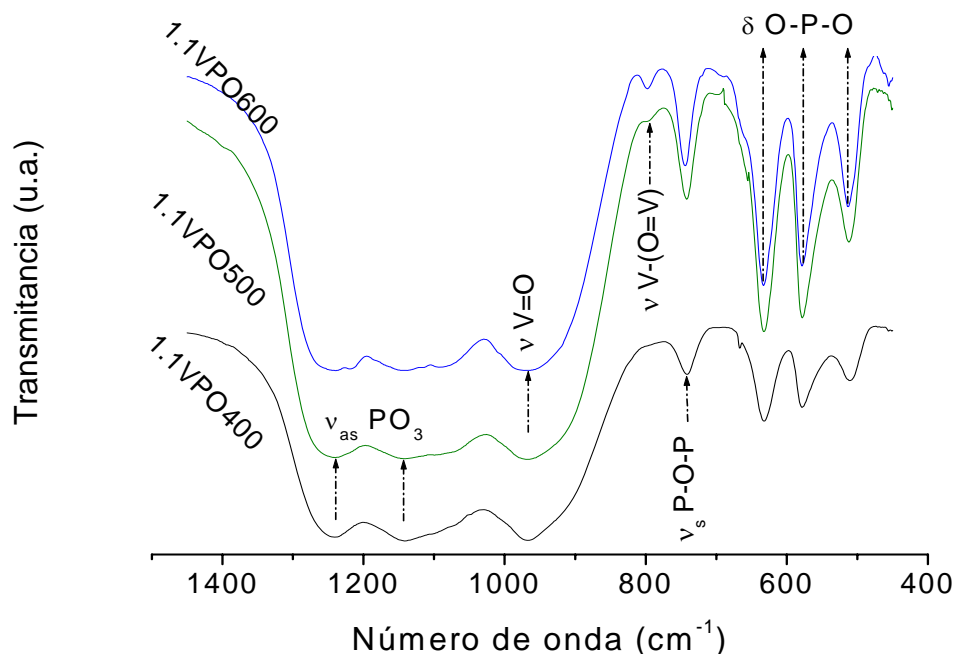


Figura 4.29. Espectros IR del VPO con relación molar P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

#### 4.1.10. Evaluación Catalítica

Las condiciones de la reacción de DHOX de propano se describen en el capítulo III. Los productos que se detectaron en un tiempo de reacción de 280 min fueron el propileno, acroleína y una especie que no se logró identificar, mediante cromatografía de gases.

##### 4.1.10.1. Catalizadores VPO másicos

En la *Figura 4.30*, se muestra los resultados de la actividad catalítica de los VPO con relación molar P/V = 0.9. Se observó un incremento de la actividad de cada

uno de los VPO, conforme transcurre la reacción, viéndose favorecido con el máximo de conversión (96 %) el material calcinado a 600 °C.

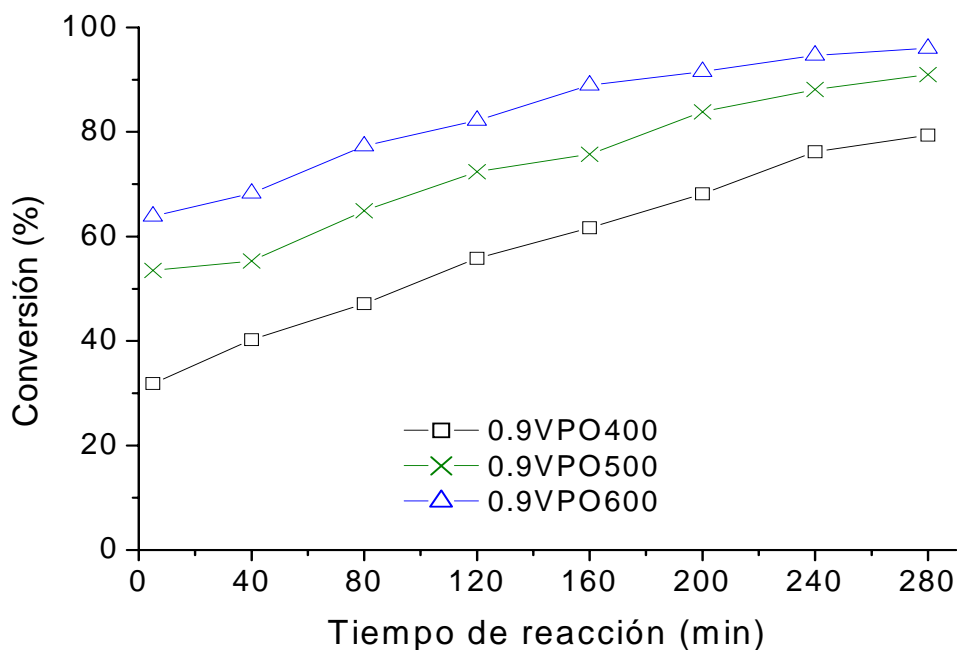


Figura 4.30. Comportamiento catalítico del VPO con  $P/V = 0.9$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

En el caso del VPO con relación equimolar ( $P/V = 1.0$ ) la reacción alcanza una conversión máxima de propano del 99 % con el catalizador etiquetado 1.0VPO600 (Figura 4.31). El igualar las cantidades molares de fósforo y vanadio favoreció en un ligero aumento en la actividad catalítica, comparado con el material con  $P/V = 0.9$  (Figura 4.30). Por otro lado, el comportamiento catalítico de igual forma se vio favorecido al aumentar más el contenido de fósforo ( $P/V = 1.1$ ), reflejándose en una elevada conversión de 99 % con la muestra etiquetada 1.1VPO600 (Figura 4.32).

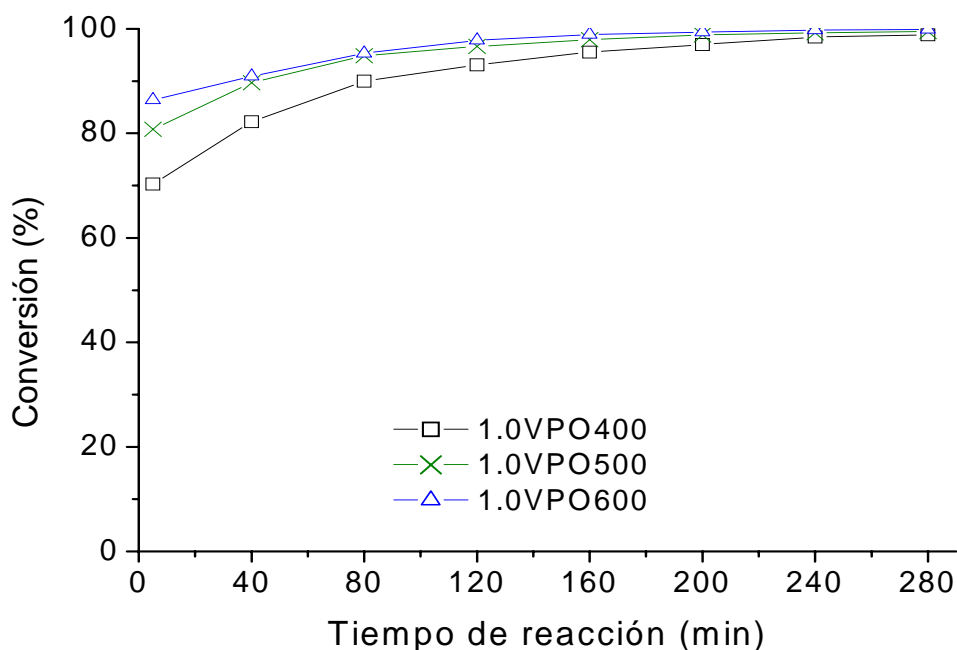


Figura 4.31. Comportamiento catalítico del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

Los resultados obtenidos indican que a temperatura de reacción de 470 °C, la velocidad de reacción aumenta con el contenido de fósforo, 96 % de conversión máxima que se obtuvo con el VPO (P/V = 0.9) calcinado a 600 °C y se incrementa a 99 % con la relación molar P/V = 1.1 calcinado a la misma temperatura, contrario a lo reportado por Murgia y col. (1996) donde establece que la conversión aumenta con el contenido de vanadio hasta los 485 °C de temperatura de reacción [38]. Cabe mencionar que el comportamiento catalítico de cada material mostrado en las figuras anteriores, presentaron un incremento en la conversión conforme transcurrió el tiempo de reacción, esto se atribuyó principalmente a una mayor presencia de sitios ácidos medios y fuertes en cada uno de los VPO, de acuerdo a la evaluación de dichas propiedades por las diferentes técnicas realizadas (TPD NH<sub>3</sub>, descomposición

del 2 propanol, calorimetría y titulación potenciométrica), también, aunado a la posible activación del VPO por la corriente de alimentación (propano-aire), principalmente al gas oxidante presente en la mezcla [39, 40], lo cual puede llevar a un cambio de fase del VPO [1, 4, 13], esto hace pensar que la reacción pudieran estar orientándose hacia la producción de CO, CO<sub>2</sub> y productos oxigenados [2, 13].

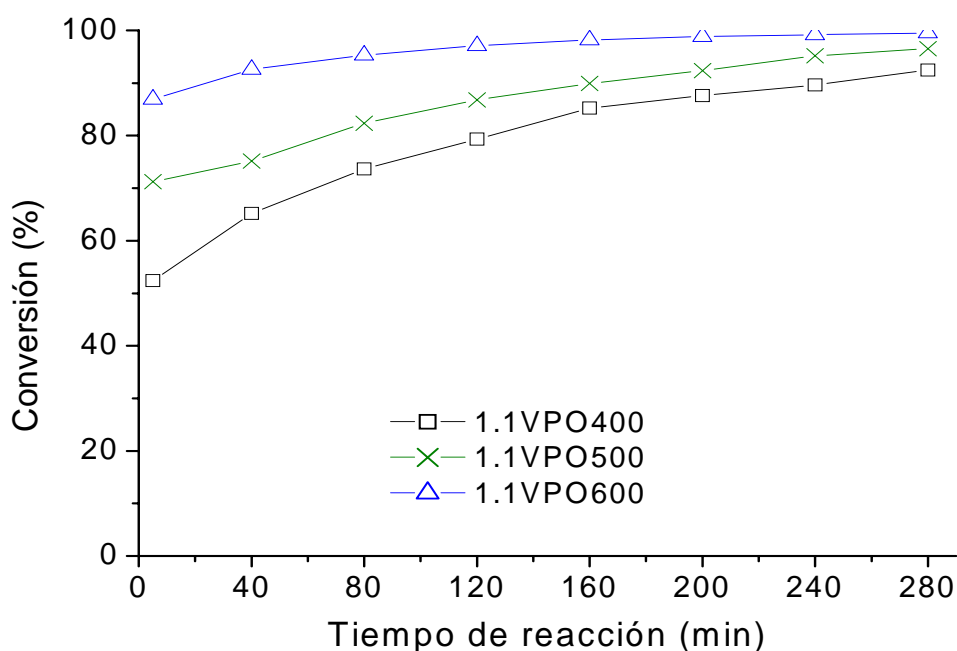


Figura 4.32. Comportamiento catalítico del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

A continuación, se presentan las distribuciones del producto obtenido que se logró identificar y cuantificar en la deshidrogenación oxidativa del propano, en función del tiempo de reacción. En la *Figura 4.33*, se presenta la selectividad promedio a propileno, con la finalidad de observar un cambio aparente en la disminución de la olefina con respecto a la temperatura de calcinación, debido a que la producción del

propileno fue prácticamente constante durante el transcurso de la reacción (280 min), obteniéndose selectividades entre 6.23 y 7.73 % para el catalizador con  $P/V = 0.9$ .

Se obtiene una sensible mejora en cuanto a selectividad a propileno usando el VPO con  $P/V = 1.0$ , lográndose selectividades que van de 5.48 a 8.06% (*Figura 4.34*), y conforme se incremento el contenido de fósforo, se exhibe un incremento de la selectividad de 5.70 a 8.82 % con el material con  $P/V = 1.1$  (*Figura 4.35*). En cuanto a la temperatura de calcinación de los VPO para cada una de las relaciones molares ( $P/V = 0.9, 1.0$  y  $1.1$ ) fue un factor determinante para la selectividad hacia la olefina, ya que este es causante de la disminución de la acidez, la cual provoca la oxidación total del hidrocarburo [2, 10, 13].

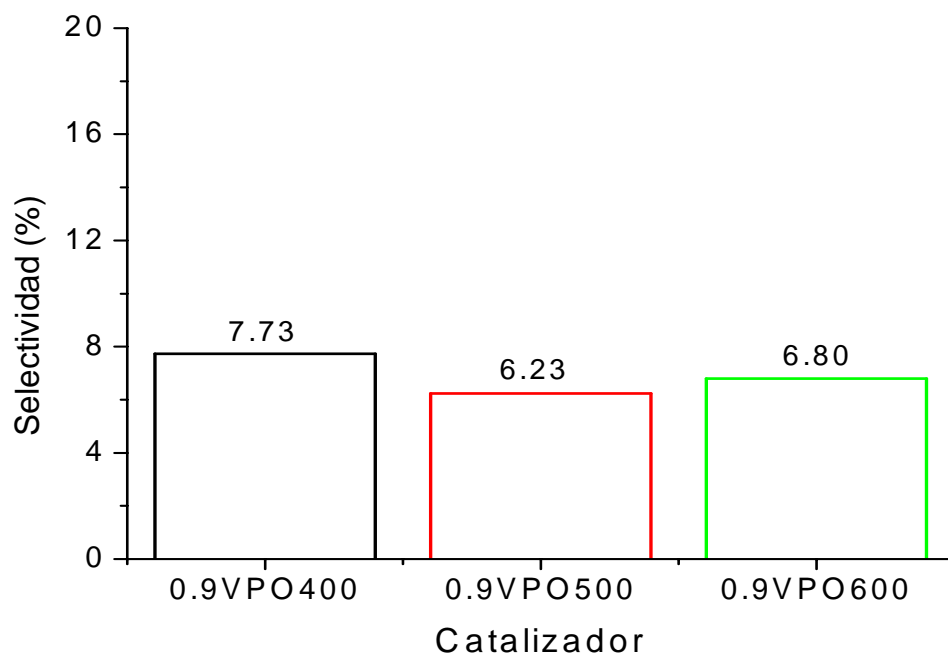


Figura 4.33. Selectividad a propileno usando el VPO con  $P/V = 0.9$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

De acuerdo a Blasco y col. (2004), generalmente, la deshidrogenación oxidativa de propano a propileno es la primera etapa de reacción, proceso que se lleva a cabo mediante la abstracción de dos hidrógenos del propano [10, 36], sin embargo, algunos autores reportan que a menor temperatura de reacción (350 °C) los primeros productos detectados son los de sobreoxidación y compuestos oxigenados [36, 38-40].

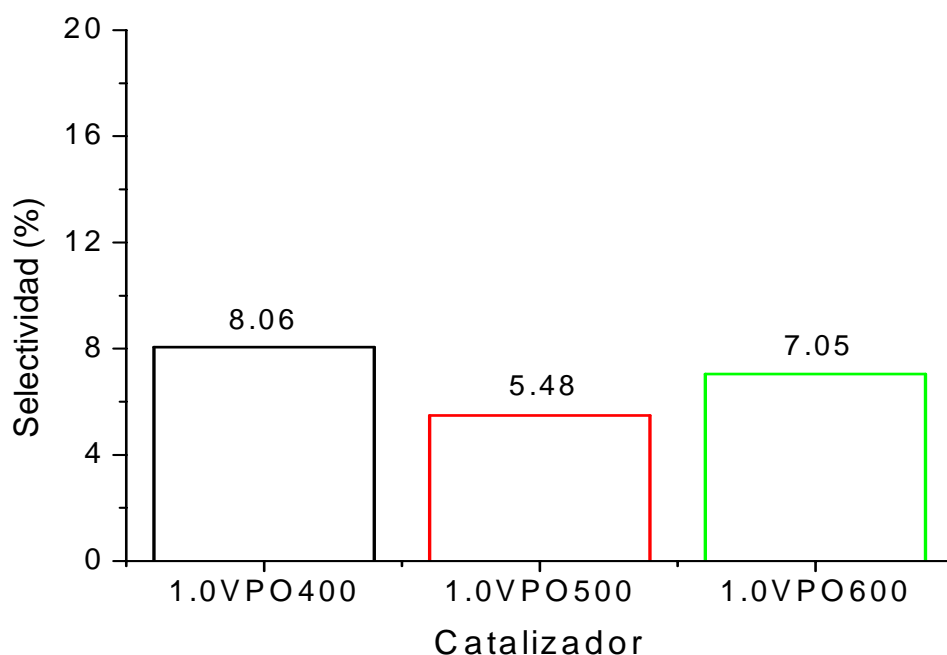


Figura 4.34. Selectividad a propileno usando el VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

A partir de los resultados anteriores, es claro que las olefinas interactúan más fuertemente con los catalizadores ácidos, evidenciado la presencia de sitios ácidos Brønsted y Lewis [41-43], esto pudo haber llevado a la formación de la acroleína como producto oxigenado [15, 23, 25], debido a que la desorción del



propileno es mucho más lenta en estos sitios ácidos favoreciendo su posible oxidación de acuerdo a la literatura [2, 10, 13, 41-43], provocando una reacción de oxidación parcial y posiblemente total, aunque no se haya podido cuantificar la producción de la acroleína, CO y CO<sub>2</sub>, por el tipo de columna empacada que se utilizó en esta reacción.

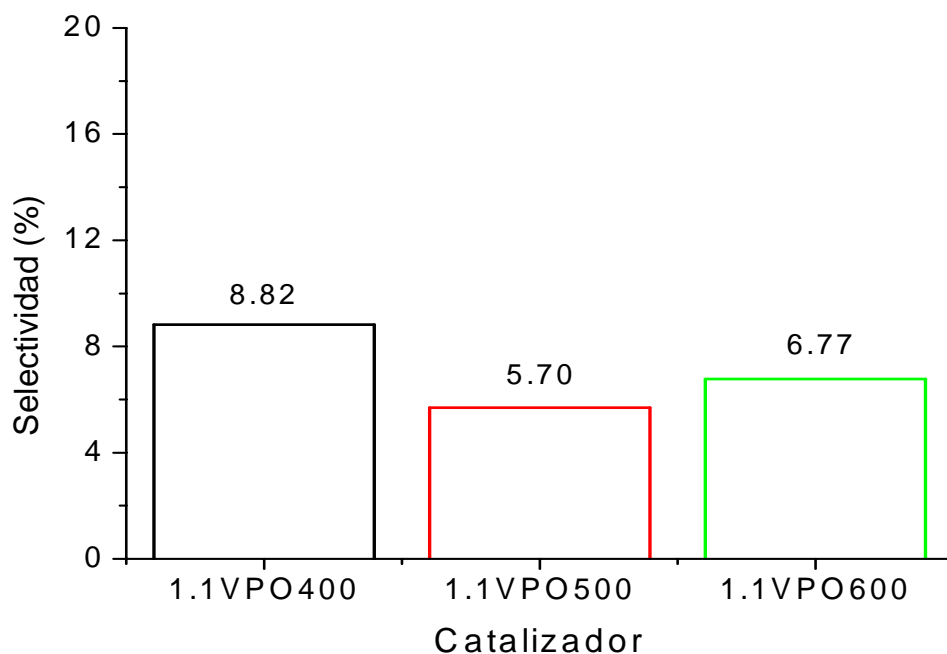


Figura 4.35. Selectividad a propileno usando el VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

#### 4.1.10.2. Catalizadores VPO/TiO<sub>2</sub>

De acuerdo a los resultados obtenidos de selectividad a propileno, se decidió soportar en TiO<sub>2</sub> (Aldrich) el VPO que obtuvo una producción media de la olefina,

suponiendo que este material cuenta con un mejor balance de sitios ácidos Brönsted y Lewis. El catalizador másico seleccionado fue el VPO con relación molar P/V =1.1, el cual se soportó 5 y 40 % en peso del VPO sobre  $\text{TiO}_2$  y se calcinó a 500 °C. En el capítulo III se presenta el método de preparación.

Antes de evaluar los vanadatos de fósforo soportados en  $\text{TiO}_2$  en la reacción de DHOX de propano, se caracterizaron los precursores de VPO/ $\text{TiO}_2$ , los catalizadores ya calcinados y el soporte  $\text{TiO}_2$ , mediante las técnicas de ATG-ATD y FT-IR.

#### **4.1.10.2.1. ATG-ATD de los catalizadores VPO/ $\text{TiO}_2$**

La mínima pérdida de peso que se observó en el soporte de  $\text{TiO}_2$  (*Figura 4.36*) es atribuida prácticamente al agua fisisorbida, comprendido entre el intervalo de 30-475 °C, viéndose, manifestada por un pico endotérmico a 77 °C. A la temperatura de 526 °C, se apreció un ligero pico exotérmico asociado a la poca energía desprendida de la estabilización de la fase anatasa [44-50]. Además, en la curva ATD se observaron otros picos exotérmicos entre 250-450 °C, esto posiblemente a perturbaciones externas en el desarrollo del análisis, como lo demuestra la curva ATG, donde es evidente una caída tajante en el peso a ciertas temperaturas, normalmente la pérdida de peso se lleva a cabo gradualmente.

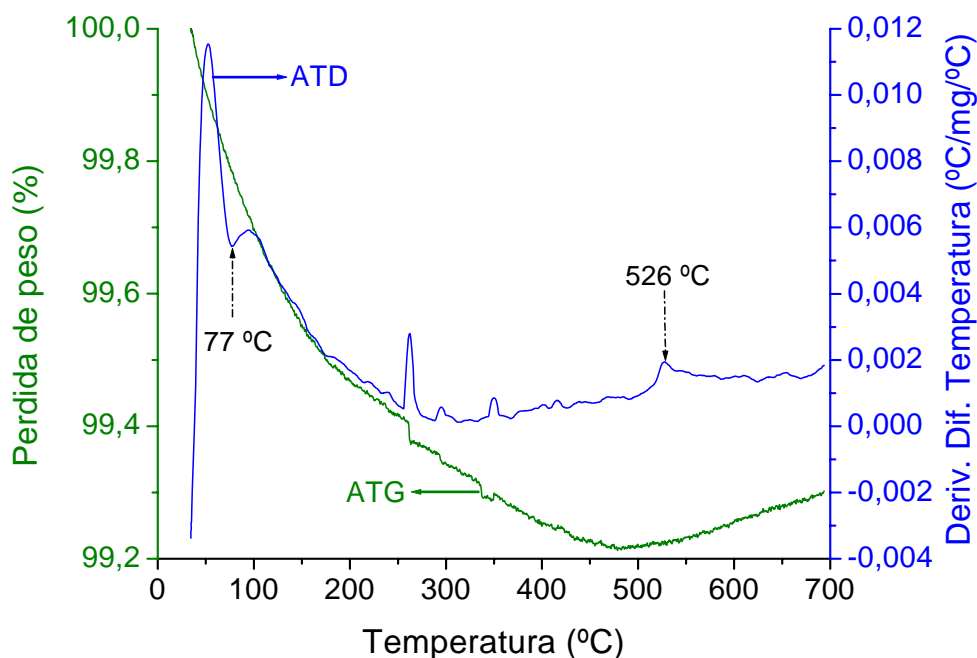


Figura 4.36. Perfil ATG-ATD del soporte  $\text{TiO}_2$  (comercial).

En la *Figura 4.37*, se presenta el perfil de ATG-ATD del precursor  $5\text{V}/\text{TiO}_2$  (5% en peso del VPO y  $\text{P}/\text{V} = 1.1$ ). El análisis mostró una pérdida de peso total en el material del 1.35 % en el intervalo 30-380 °C, el cual fue un poco mayor comparada con el soporte puro (pérdida de peso total de 0.79 %), esto debido a los solventes utilizados y el agua de formación del precursor, aunado al agua fisisorbida del soporte [1-5, 44-50]. La curva ATD del  $5\text{V}/\text{TiO}_2$  fue similar al observado en los precursores másicos y del soporte puro, viéndose, dos picos endotérmicos a 76 y 351 °C, correspondientes al agua superficial y de cristalización, respectivamente. Por otro lado, coexistieron picos exotérmicos entre 250-500 °C, relacionados a la combustión de alcoholes residuales (269 °C) y la liberación de energía por la formación de la fase del pirofosfato de vanadio a 381 °C [51], asimismo, picos centrados a 448 y 486 °C, debido a la estabilización de la fase cristalina (anatasa) del soporte [44-50].

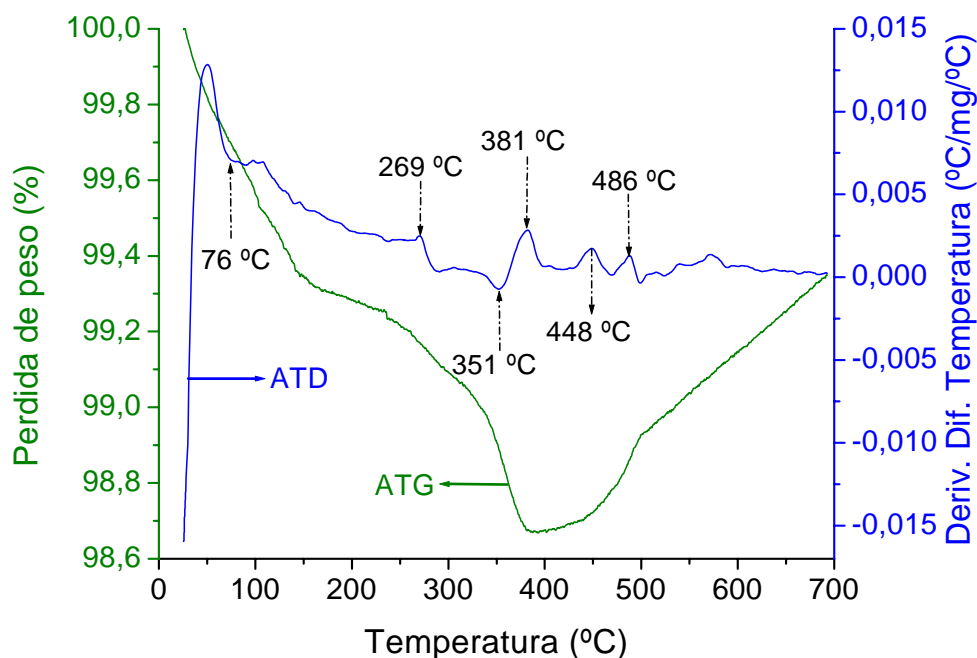


Figura 4.37. Perfil ATG-ATD del precursor 5V/TiO<sub>2</sub> (5 % en peso de VPO).

Se observó un comportamiento similar en las curvas ATG-ATD del precursor 40V/TiO<sub>2</sub> (40 % en peso del VPO y P/V = 1.1) mostrado en la *Figura 4.38*, aunque, los picos endotérmicos y exotérmicos fueron más intensos, junto con una pérdida de peso total del 6.5 %, debido principalmente al desalajo del agua superficial (85 °C) y estructural (353 °C), a la formación de la fase (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> característica de los VPO (407 °C) y la estabilización de su fase cristalina a 640 °C [1-5, 51]. También, a la fase correspondiente del soporte de TiO<sub>2</sub> [44-50]. Cabe mencionar que en este material la pérdida de peso fue ligeramente mayor comparado con el precursor 5V/TiO<sub>2</sub> (*Figura 4.37*), atribuido a una concentración relativamente alta del 40 % en peso del VPO soportado en TiO<sub>2</sub> (*Figura 4.38*).

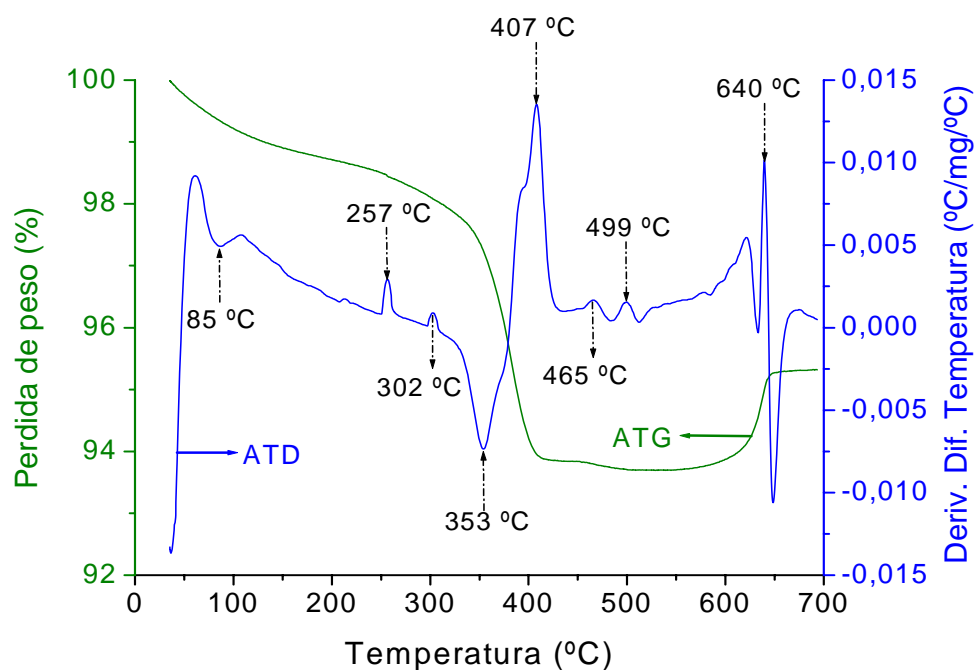


Figura 4.38. Perfil ATG-ATD del precursor 40V/TiO<sub>2</sub> (40 % en peso de VPO).

#### 4.1.10.2.2. FT-IR de los catalizadores VPO/TiO<sub>2</sub>

En los precursores de VPO/TiO<sub>2</sub> se vieron reflejados los mismos tipos de enlaces o grupo, con sus respectivos estiramientos (simétricos y asimétricos) y flexiones (dentro y fuera del plano) típicos de los VPO máxicos sin calcinar, pero con la aparición de una banda ancha a los 750 cm<sup>-1</sup> atribuido al modo vibracional del TiO<sub>2</sub> [52, 53]. La intensidad de las bandas de adsorción fue más fuerte con un mayor contenido en peso de VPO sobre el soporte (*Figura 4.39*).

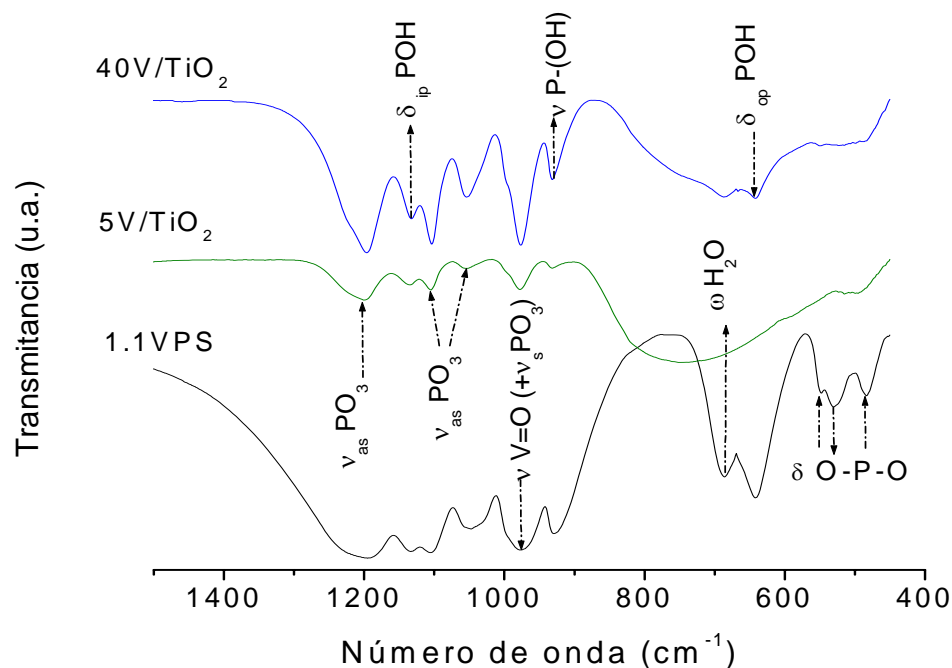


Figura 4.39. Espectros IR de los precursores: VPO con P/V = 1.1 y VPO/TiO<sub>2</sub> (5 y 40% en peso del VPO, respectivamente).

Los espectros IR de los catalizadores VPO/TiO<sub>2</sub> (5 y 40 % en peso de VPO) calcinados a 500 °C (Figura 4.40) confirman la discusión de los resultados obtenidos en ATG-ATD para los VPO máxicos y soportados, esto con respecto a la pérdida de algunos grupos funcionales con el tratamiento térmico. Se observó el caso del catalizador soportado con 40 % de VPO, el cual presentó fuertes señales de adsorción entre 900 - 1300 cm<sup>-1</sup> asignadas a enlaces V=O (estiramiento) y PO<sub>3</sub> (alargamientos asimétricos). Además, de débiles bandas de adsorción alrededor de 500 - 800 cm<sup>-1</sup> correspondientes al modo vibracional P-O-P (tensión simétrica) y O-P-O (flexión), con lo cual se confirma la presencia del (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en los catalizadores [5, 10, 12, 37].

También, se observó que la intensidad de los picos disminuyó, debido a una menor cantidad de la fase activa, lo que provocó la desaparición de algunas bandas de adsorción entre  $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  por la presencia del grupo funcional del  $\text{TiO}_2$  identificado a  $710\text{ cm}^{-1}$  [52, 53]. Sin embargo, cuando se incremento el contenido de por ciento en peso de VPO sobre el  $\text{TiO}_2$  los picos fueron un poco más definidos, lo cual llevaría un mayor contenido del pirofosfato de vanadio como fase activa.

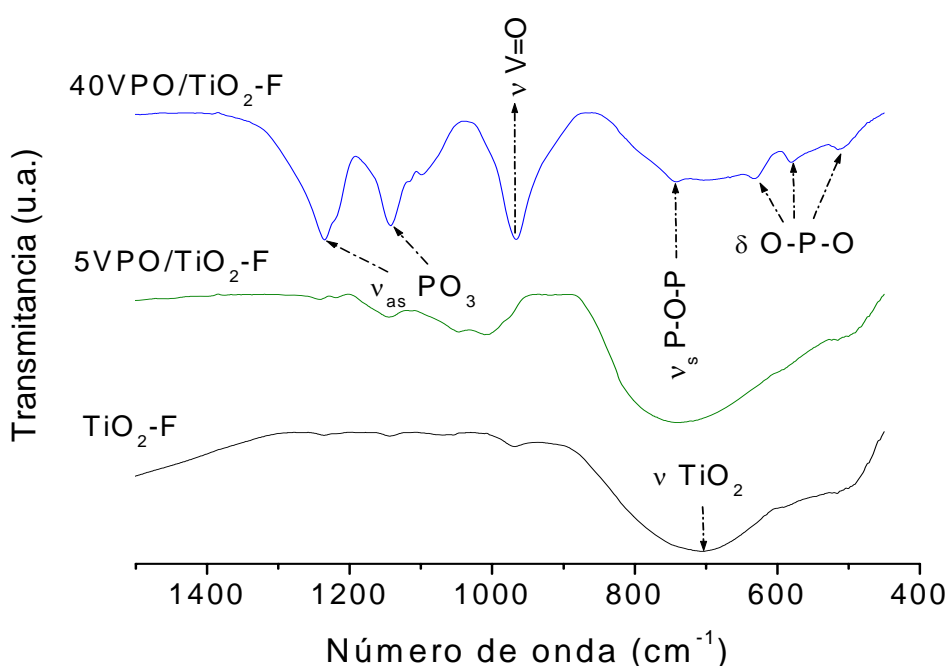


Figura 4.40. Espectros IR de los catalizadores frescos:  $\text{TiO}_2$  comercial y los VPO soportados en  $\text{TiO}_2$  (5 y 40 % en peso del VPO, respectivamente).

Ahora bien, el comportamiento en la actividad catalítica de la fase activa soportada en  $\text{TiO}_2$  se presentan en la *Figura 4.41*, donde, el soporte de  $\text{TiO}_2$ , desarrollo más actividad en menor tiempo de reacción, mientras que los  $\text{VPO}/\text{TiO}_2$  con sus respectivos porcentajes en peso de VPO, obtuvieron un máximo de

conversión del 97 % a tiempo largos de exposición con la mezcla de alimentación, aunque difieren en conversión en el transcurso de la DHOX del propano. El material con menor contenido en peso de VPO fue el que presentó una conversión del 66 % a los 5 min de haber iniciado la reacción, siendo, un 10 % más que el observado en la muestra 40VPO/TiO<sub>2</sub>, quien obtuvo 56 % de actividad en los primeros minutos.

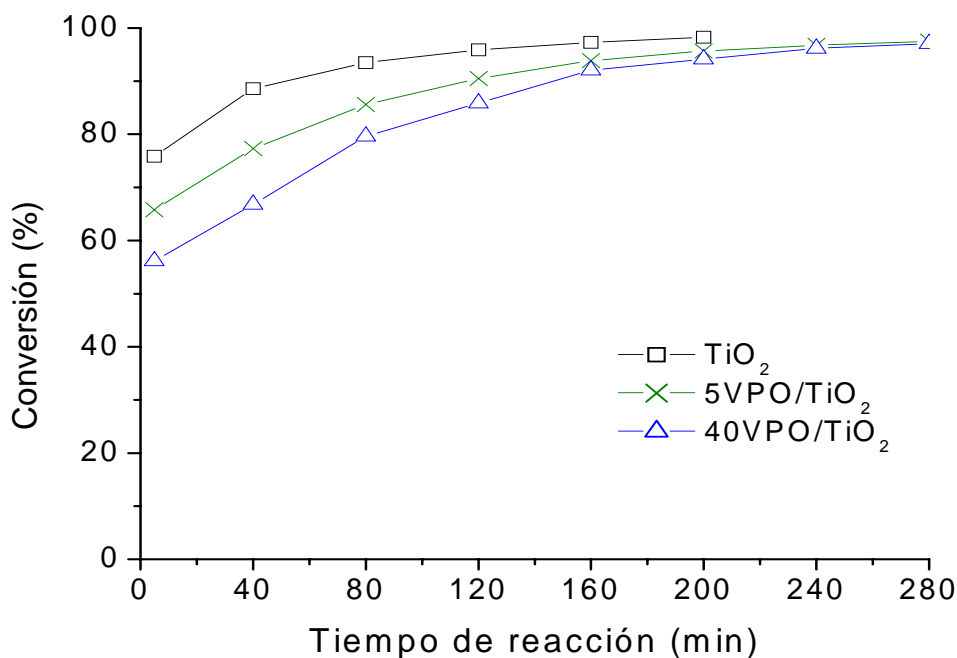


Figura 4.41. Comportamiento catalítico del TiO<sub>2</sub> y VPO/TiO<sub>2</sub> (5 y 40 % en peso del VPO; P/V = 1.1) calcinado a 500 °C, respectivamente.

Investigaciones sobre el efecto del soporte en catalizadores a base de vanadio para la DHOX de propano, muestran que la velocidad de reacción de oxidación depende de la composición del soporte y la densidad superficial de especies VO<sub>x</sub> [54], mismas que fueron observadas en la banda de adsorción 967 cm<sup>-1</sup> (Figura 4.40), la cual es asignada tanto a una fase bidimensional amorfa del óxido de



---

---

vanadio como también la vibración de enlaces V=O aislados del tipo  $\text{VO}^{2+}$  [38, 55], atribuyendo la alta actividad de estos materiales a la única dispersión de especies  $\text{VO}_x$  sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  [38, 54, 55].

Asimismo, las especies oxígeno de la red del catalizador se consumen durante la reacción cambiando el estado de oxidación del catalizador en el transcurso de los experimentos catalíticos. Por otro lado, varios autores proponen que el oxígeno débilmente adsorbido en la superficie del catalizador es el responsable de la combustión [56-59]. Se supone que inicialmente el hidrocarburo es adsorbido sobre la superficie del catalizador, donde tiene lugar la abstracción de uno o dos hidrógenos que se combinan con el oxígeno de la red para formar agua y un intermediario olefínico adsorbido. En general esta es la etapa que se considera que controla la velocidad de reacción. Por otra parte, dependiendo de la naturaleza de los centros activos del catalizador y de las condiciones de operación, las olefinas se desorberán con mayor o menor velocidad [54-59].

La distribución de productos de los sistemas soportados resultó similar comparado con los catalizadores máxicos, cuantificando solo el propileno e identificando la acroleína sin lograr cuantificarla, además, de otro producto sin identificar; de esta forma, en la *Figura 4.42* se presenta la selectividad a propileno en función del tiempo de reacción, asimismo, del contenido en peso del VPO sobre  $\text{TiO}_2$ . En la *Figura 4.42* destaca la selectividad de propileno del 4.37 % al inicio de la reacción para el catalizador 40VPO/ $\text{TiO}_2$  y coincidiendo con el aumento de la conversión de propano la selectividad disminuye hasta 1.49 %. El mismo efecto se observó para el material con 5 % en peso de VPO etiquetado como 5VPO/ $\text{TiO}_2$ , pero en este caso la selectividad fue más baja; iniciando con 0.93 % y terminando con un valor casi constante de 0.41 %. Contrario al soporte puro el cual tuvo selectividades intermedias entre los dos VPO soportados.

---

---

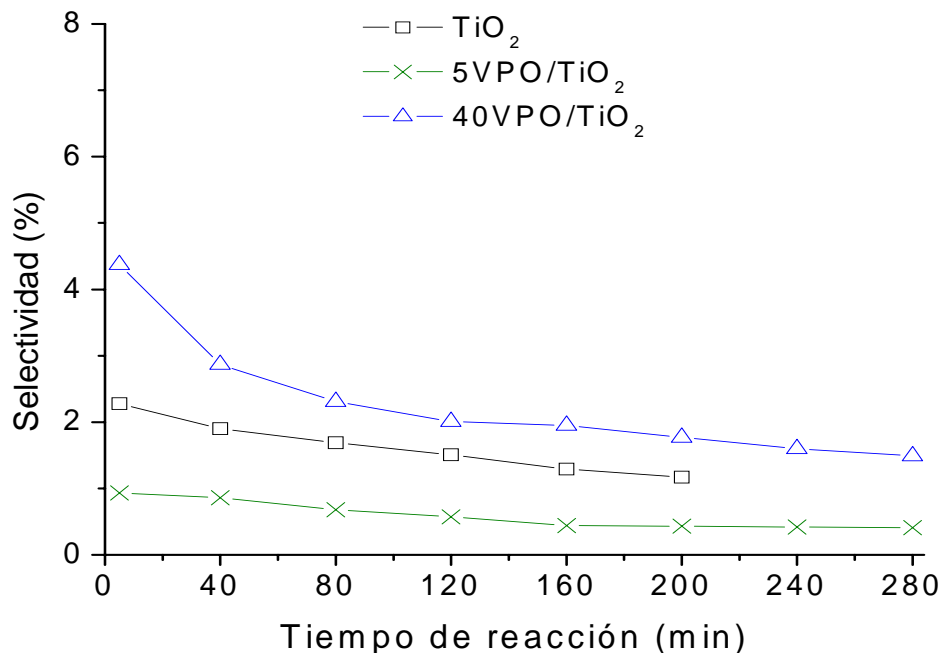


Figura 4.42. Selectividad a propileno del  $\text{TiO}_2$  y VPO/ $\text{TiO}_2$  (5 y 40 % en peso del VPO; P/V = 1.1) calcinado a 500 °C, respectivamente.

Es sabido por literatura que los productos intermediarios de la DHOX de alcanos, que además son los deseados, son meta estable, terminan transformándose invariablemente en productos de oxidación profunda a medida que la conversión aumenta y dependiendo de la cantidad de oxígeno disponible [36, 60, 61] esto podría atribuirse a que la velocidad de oxidación es más lenta comparado con la velocidad de reducción del vanadio [62, 63]. Como consecuencia la selectividad hacia la olefina se ve afectada negativamente, mientras aumenta el producto oxigenado y la oxidación total. Lo anterior, debido a la pérdida de grupos funcionales del VPO como se puede apreciar en la *Figura 4.43*, donde, al parecer el menor contenido de fase

activa es más estable que su homólogo con mayor porcentaje en peso de VPO en  $\text{TiO}_2$ .

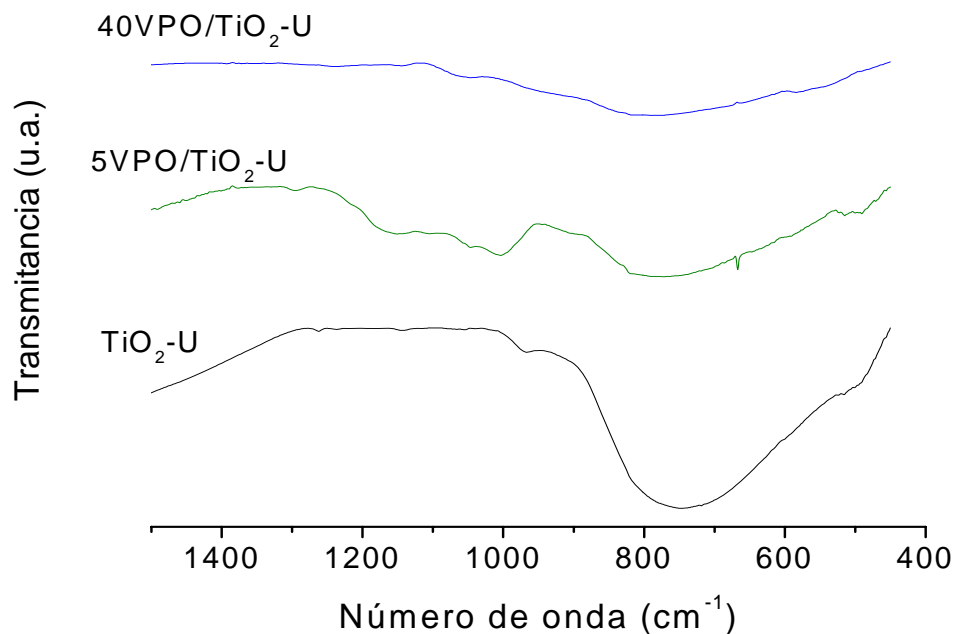
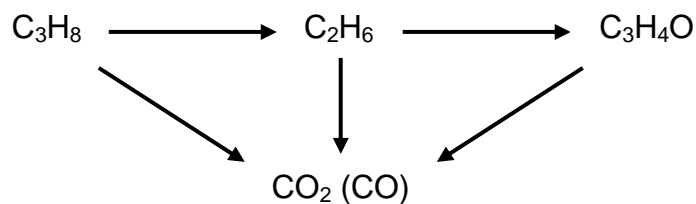


Figura 4.43. Espectros IR de los catalizadores después de reacción:  $\text{TiO}_2$  comercial y  $\text{VPO}/\text{TiO}_2$  (5 y 40 % en peso del VPO).

En base a los resultados de actividad y selectividad para los catalizadores máxicos y soportados se propone la posible ruta en la DHOX de propano:



---

---

## 4.2. Bibliografía

- [1]. Abdelrazak E. S., Malka K., Louis C., Barboux P., R´Kha C. y Livage J., Sol-gel synthesis and catalytic properties of vanadium phosphates, *Catalysis Letters*, **62**, 79-85, 1999.
  - [2]. Ciambelli P., Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. y Russo G.,  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{VO})_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  supported on  $\text{TiO}_2$  as catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Letters*, **82 (3)**, 243-247, 2002.
  - [3]. Moggi P., Devillers M., Ruiz P., Predieri G., Cauzzi D., Morselli S. y Ligabue O., Oxidative dehydrogenation of propane on pure and silica-dispersed multimetallic oxides based on vanadium and niobium prepared via hydrolytic and non-hydrolytic sol-gel methods, *Catalysis Today*, **81**, 77-85, 2003.
  - [4]. Garbassi F., Bart J. C. J., Montino F. y Petrini G., Preparation and characterization of vanadium-phosphorous oxidation catalysts, *Applied Catalysis*, **16**, 271-287, 1985.
  - [5]. Busca G., Cavani F., Centi G. y Trifiro F., Nature and mechanism of formation of vanadyl pyrophosphate: active phase in n-butane selective oxidation, *Journal of Catalysis*, **99**, 400-414, 1986.
  - [6]. Harrouch B. N., Batis H., Ghorbel A., Vedrine J. C., y Volta J. C., Synthesis and characterization of new VPO catalysts for partial n-butane oxidation to maleic anhydride, *Journal of Catalysis*, **128**, 248-263, 1991.
  - [7]. Bartley J. K., Ellison I. J., Delimitis A., Kiely C. J., Isfahani A. Z., Rhodes C. y Hutchings G. J., Comparison of vanadium phosphate catalysts derived from  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prepared from  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4606-4613, 2001.
  - [8]. O´mahony L., Henry, J., Sutton D., Curtin T. y Hodnett B. K., Time-resolved in situ X-ray diffraction in the crystallization of  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , *Catalysis Letter*, **90 (3)**, 171-175, 2003.
  - [9]. Mamoru Ai, Oxidation activity and acid-base properties of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  catalysts, *Journal of Catalysis*, **100**, 336-344, 1986.
- 
-

- [10]. Solsona B., Zazhigalov V. A., López Nieto J.M., Bacherikova I. V. y Diyuk E. A., Oxidative dehydrogenation of ethane on promoted VPO catalysts, *Applied Catalysis A*, **249**, 81-92, 2003.
- [11]. Ruitenbeek M., Van Dillen A. J., Barbon A., Van Faassen E. E., Koningsberger D. C. y Geus J. W., The selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride: comparison of bulk and supported V-P-O catalysts, *Catalysis Letters*, **55**, 133-139, 1998.
- [12]. Moser T. P. y Schrader G. L., Selective oxidation of *n*-butane to maleic anhydride by model V-P-O catalysts, *Journal of Catalysis*, **92**, 216-231, 1985.
- [13]. Lisi L., Patrono P. y Ruoppolo G., Comparative study of catalytic behaviour of bulk-like and highly dispersed supported vanadyl orthophosphate catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Letters*, **72**, 207-210, 2001.
- [14]. García A. R., Tesis doctoral, ITCM, 55-58, 2003.
- [15]. Buchanan J. S., Apostolakis J. y Sundaresan S., Pretreatment and activation of a vanadium phosphate catalyst for butane oxidation to maleic anhydride, *Applied Catalysis*, **19**, 65-75, 1985.
- [16]. García A. R., Antonio C. R., Sandoval R. G. y Robles A. S., Síntesis de catalizadores de óxidos de vanadio fósforo para la oxidación parcial de butano, *Avances en Ingeniería Química*, **7 (3)**, 231-234, 1998.
- [17]. Manual de operación del RIG-100-19.
- [18]. Manual de operación del software de integrador ISRI.
- [19]. Cadús Luis E., Gómez Manuel F. y Abello María C., Efecto de promotores en molibdeno soportado sobre MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidación selectiva de propano, *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **3**, 1273-1278, 1996.
- [20]. Cid R. y Pecchi G., *Applied Catalysis*, **14**, 15-21, 1985.
- [21]. Ziolek M., Nowak I., Delyk P. y Jujawn J., *Mesoporous Molecular Sieves*, 509-518, 1998.
- [22]. Pizzio L., Vázquez P., Cáceres C. y Blanco M., *Catalysis Letters*, **77**, 233-239, 2001.
- 
-

- [23]. Sandoval F. G., Obtención de catalizadores no clorados para la isomerización de parafinas ligeras a alta presión, Tesis doctoral, DEPI, ITCM, 32-34, 2005.
- [24]. Tanabe K., Solid Acids and Bases, Kodansha, Tokuo; Academic, New York, 1970.
- [25]. Forni Lucio, Comparison of the methods for the determination of surface acidity of solid catalysts, *Catalysis Review*, **8 (1)**, 65-112, 1973.
- [26]. Narayana R., Srinivasan S., Dayte A. K., Gorte R. y Biaglow A., The effect of alumina structure on surface sites for alcohol dehydration, *Journal of Catalysts*, **138**, 659-674, 1992.
- [27]. Abello María. C., Gómez Manuel F., Rivarola Juan B. y Ferretti Osmar, Oxideshidrogenación de propano sobre catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **3**, 1575-1580, 1996.
- [28]. Hernández G. F. A., Carrizalez M. G, Sandoval R. G., Domínguez E. J M., Conde R. I. y Toledo A. A., *XIX Encuentro nacional del AMIDIQ*, 1998.
- [29]. F. Torres Elaine, A. González Wilma y P. de Oliveira Paulo Gustavo, Estudio de catalizadores a base de vanadio y fósforo – aplicado a reacciones de deshidrogenación oxidativa de propano, *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **3**, 965-970, 1996.
- [30]. Blasco T. y López Nieto J. M., Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts, *Applied Catalysis A*, **157**, 117-142, 1997.
- [31]. Madeira L. M., Maldonado-Hódar F. J., Portela M. F., Freire F., Martin-Aranda R. M. y Oliveira M., Oxidative dehydrogenation of n-butane on Cs doped nickel molybdate: Kinetics and mechanism, *Applied Catalysis A*, **135**, 137-153, 1996.
- [32]. Moggi P., Devillers M., Ruiz P., Predieri G., Cauzzi D., Morselli S. y Ligabue O., Oxidative dehydrogenation of propane on pure and silica-dispersed multimetallic oxides based on vanadium and niobium prepared via hydrolytic and non-hydrolytic sol-gel methods, *Catalysis Today*, **81**, 77-85, 2003.
- [33]. Handy B. E., Baiker A., Schraml Marth M. y Wokaun A., *Journal Catalysis*, **133**, 1–20, 1992.

- [34]. Handy B. E., Sharma S. B., Spiewak B.E., Dumesic J A. y Meas. *Sci. Technol.*, **4**, 1350–1356, 1993.
- [35]. Martínez S., Morales A. R., Cárdenas G. Ma. G., Gabriel R. A., Pedraza F., Handy B. E., Reducibility, heats of re-oxidation, and structure of vanadia supported on TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports used as vanadium traps in FCC, *Thermochimica acta*, **434**, 74–80, 2005.
- [36]. Blasco T, Botella P., Concepción P., López Nieto J. M. y Moreno Y., Oxidación selectiva de propano sobre catalizadores basados en óxidos mixtos Mo-V-Sb-Nb-O, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 1457-1460, 2004.
- [37]. Skoog D. A., Holler F. J. y Nieman T. A., Principios de análisis instrumental, 5ª edición, Ed. McGraw-Hill, 412-461.
- [38]. Murgia V., Sham E. L., Farfán Torres E. M. y Gottifredi J. C., Deshidrogenación oxidativa de *n*-butano sobre catalizadores V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Parámetros que afectan la selectividad y distribución de productos, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1249-1254, 1998.
- [39]. Barbero B., Abello M. C. y Cadús L. E., Deshidrogenación oxidativa de propano sobre catalizadores basados en Sm-V-O, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1019-1024, 1998.
- [40]. Barbieri F., Cauzzi D., Smet F., Devillers M., Moggi P., Predieri G. y Ruiz P., Mixed-oxide catalysts involving V, Nb and Si obtained by a non-hydrolytic sol-gel route: preparation and catalytic behavior in oxidative dehydrogenation of propane, *Catalysis Today*, **61**, 353-360, 2000.
- [41]. Grzybowska B., Sloczynski J., Grabowski R., Samson K., Gressel I., Wcislo K., Gengembre L. y Barbaux Y., Effect of doping of TiO<sub>2</sub> support with altermvalent ions on physicochemical and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane of vanadia-titania catalysts, *Applied Catalysis A*, **230**, 1-10, 2002.
- [42]. Martra G., Arena F., Coluccia S., Frusteri F. y Parmaliana A., Factors controlling the selectivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane, *Catalysis Today*, **63**, 197-207, 2000.

- [43]. Machli M., Heracleous E. y Lemonidou A. A., Effect of Mg addition on the catalytic performance of V-based catalysts in oxidative dehydrogenation of propane, *Applied Catalysis A*, **236**, 23-34, 2002.
- [44]. Rodenas E. y col., Surface and Catalytic Properties of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Catalysis*, **69**, 434, 1981.
- [45]. Matsuda S. y Kato A., Titanium Oxides Based Catalysts, *Applied Catalysis*, **8**, 149-165, 1983.
- [46]. Delmon B. y Grange P., New Materials in Catalysis, *Petrochimie*, 376-382, 1991.
- [47]. Romero A. y López T., El Proceso Sol-Gel, *Revista Contactos*, **6**, 69-76, 1992.
- [48]. Leofanti G. y col., Surface Area and Pore Texture of Catalysts, *Catalysis Today*, **41**, 207-219, 1998.
- [49]. J. Armor Jonh N., Enviromental Catalysis, *Applied Catalysis B*, **1**, 221-256.
- [50]. Kaneko E. y col., Sol-gel Synthesis of Titania-Alumina Catalyst Supports, *Applied Catalysis*, 1-8, 2002.
- [51]. Shyamal K. Bej y Musti S. Rao, Selective oxidation of n-butane to maleic anhydride. A comparative study between promoted and unpromoted VPO catalysts, *Applied Catalysis A*, **83**, 149-163, 1992.
- [52]. The Coblenz society Desk Book of Infrared Spectra, Editor Clara D. Craver with partial support from The Joint Committee on Atomic & Molecular Physical Data and The National Standard Reference Data System, Second Edition 1982.
- [53]. An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry.
- [54]. Lemonidou A. A., Nalbandian L. y Vasalos I. A., Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts. Effect of support and alkali promoter, *Catalysis Today*, **61**, 333-341, 2000.
- [55]. Murgia V, Sham E. L., Romero L. C., Gottifredi J. C. y Farfán T. E. M., [http://www.ipqa.org.ar/Congreso3/trabajos\\_tecnicos\\_pdf/deshidrogenacion.pdf](http://www.ipqa.org.ar/Congreso3/trabajos_tecnicos_pdf/deshidrogenacion.pdf)
- 
-



- [56]. Castiglioni J., Curbelo J. M., Zhilinskaya E. A., Aboukaïs A. y Kieffer R., Ortoniobiatos de tierra rara en deshidrogenación oxidativa del propano, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 655-660, 1998.
- [57]. Zazhigalov V. A., Mechanochemistry as method for preparation and modification of vanadium-containing catalysts, *4<sup>th</sup> International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 95-96, 2002.
- [58]. Balderas T. L., Hernández P. I., Schacht H. P, Córdova I. y Aguilar R. G. G., Influencia del grado de reducibilidad del sistema VMgO en la deshidrogenación oxidativa de propano, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 3803-3808, 2004.
- [59]. Castiglioni J., Kieffer R. y Poix P., *XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 801, 1994.
- [60]. Herrera C., Larrubia M. A. y Alemany L. J., Catalizadores multimetálicos soportados en alúmina para la deshidrogenación oxidativa de propano, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 637-644, 2004.
- [61]. Tonetto G., Sánchez M. y Volpe M., Catalizadores de vanadio soportados sobre USY para la deshidrogenación de *n*-butano en ausencia de oxígeno, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 2512-2519, 2004.
- [62]. Cruz L. A., Guillaume N., Miachon S. y Dalmon J. A., Oxidación selectiva del butano en un reactor a membrana adaptado para trabajar en condiciones ricas en butano, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 654-661, 2004.
- [63]. Armas N., López N. J. M., Papa J., Solsona B., Cayama D., Rojas M. y Padilla A., Deshidrogenación oxidativa de *n*-butano sobre un catalizador de óxidos de magnesio y vanadio soportado, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 2068-2075, 2004.
- 
-