

CAPITULO III

3. PARTE EXPERIMENTAL

Si bien la gran mayoría del desarrollo experimental de este trabajo de investigación se llevó a cabo en la División de Estudios de Posgrado e Investigación del ITCM, algunas técnicas de caracterización como lo fueron fisisorción de nitrógeno, calorimetría y parte de la actividad catalítica se realizaron en la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP, por otro lado, la Difracción de Rayos X se realizó en el CIMAV de Chihuahua. A continuación, se hace mención primero de la síntesis de los vanadatos de fósforo máxicos y VPO soportados en TiO_2 , segundo de cada una de las técnicas de caracterización y la evaluación catalítica de los mismos en el proceso de deshidrogenación oxidativa de propano.

3.1. Preparación de catalizadores

En primera instancia se prepararon catalizadores máxicos del tipo VPO en medio orgánico con diferentes relaciones molares de $P/V = 0.9, 1.0$ y 1.1 y calcinados a temperaturas de $400, 500$ y 600 °C, en atmósfera de nitrógeno, respectivamente. Una vez caracterizados cada uno de los materiales y evaluados en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, se procedió a seleccionar el VPO con mejor desempeño en cuanto a conversión y selectividad para soportarlo en TiO_2 , usando 5 y 40 % en peso del VPO.

3.1.1. Síntesis de VPO por medio orgánico

- a) Se disolvió la cantidad de V_2O_5 (Productos Químicos Monterrey) en una mezcla de alcohol isobutílico - bencílico (Fermont) con relación 2:1 v/v.
- b) La mezcla se calentó a 110 °C durante 4 h y se mantuvo con agitación constante y reflujo.
- c) Una vez enfriada la mezcla a temperatura ambiente, se agregó H_3PO_4 (85 % Productos Químicos Monterrey), comenzando la reacción entre el vanadio y el fósforo. El medio se mantuvo con reflujo (110 °C) y agitación constante durante 2 h. El equipo utilizado para realizar las etapas anteriores se muestra en la *Figura 3.1*.
- d) El precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó con alcohol isobutílico para arrastrar impurezas.
- e) El sólido se secó en una estufa a 125 °C durante 16 h y se calcinó en atmósfera dinámica de nitrógeno con flujo de 30 ml/min, con rampa de calentamiento de 5 °C/min durante 8 h. Las temperaturas de calcinación fueron 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

En la *Figura 3.2*, se muestra un diagrama de bloques simplificado de la síntesis de los materiales VPO por medio orgánico, que indica las principales etapas que se llevaron a cabo en dicha preparación.

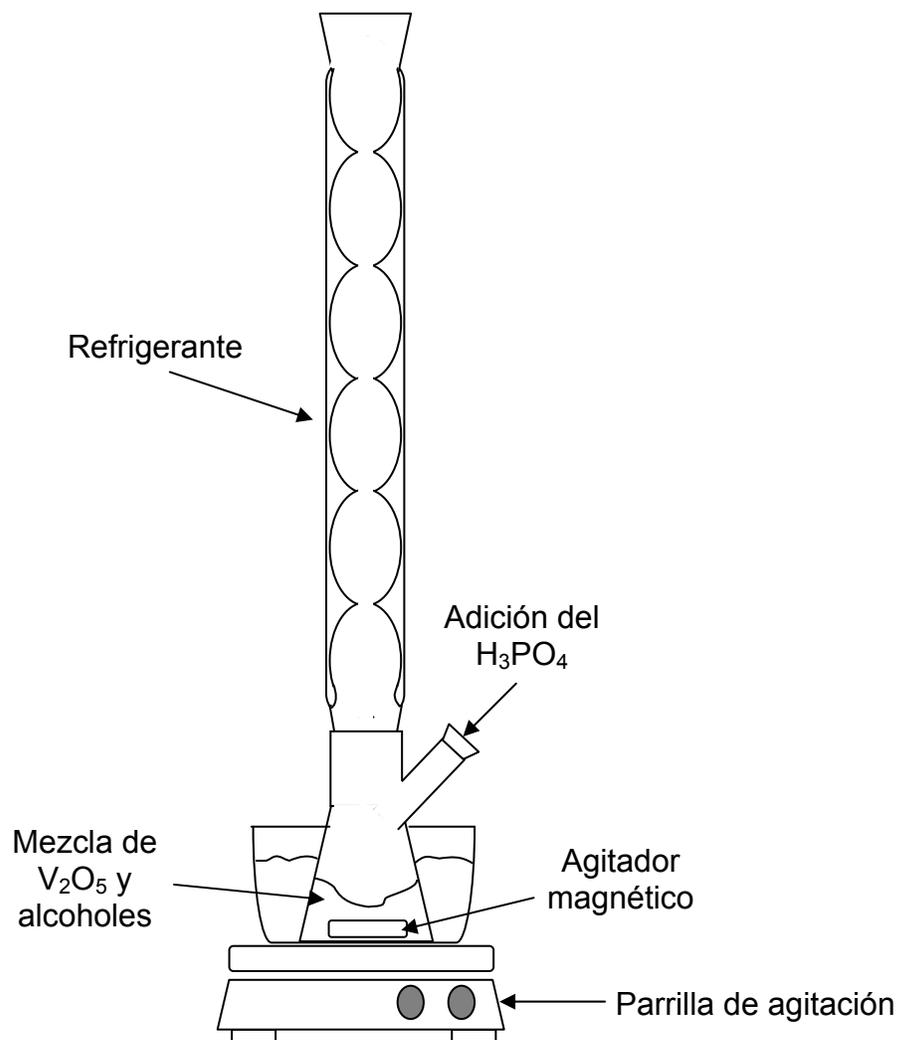


Figura 3.1. Equipo de síntesis de los VPO máxicos y soportados en TiO_2 .

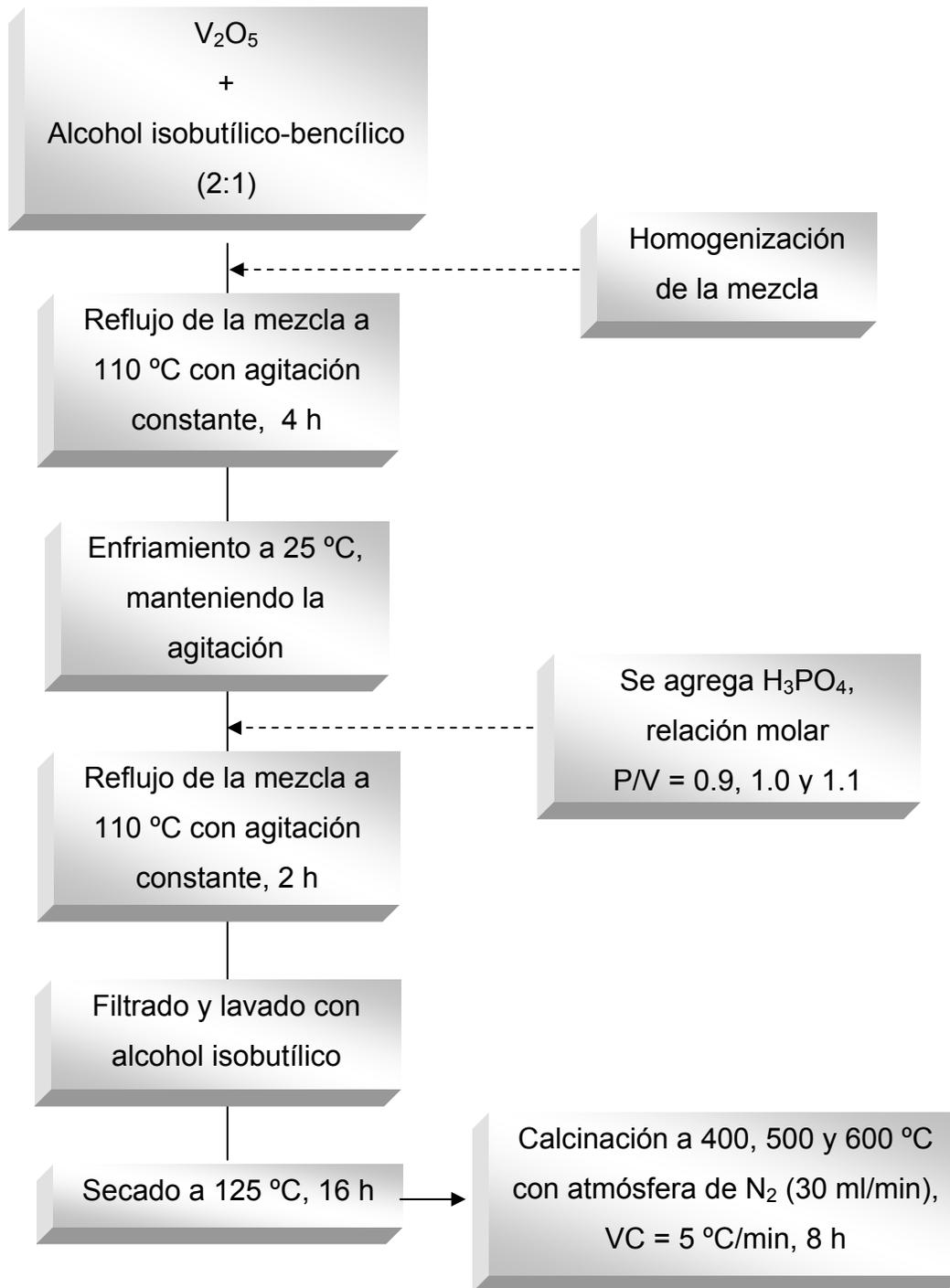


Figura 3.2. Esquema de síntesis de VPO por medio orgánico.

3.1.2. Síntesis de VPO soportado en TiO_2 (VPO/ TiO_2)

Para preparar este tipo de materiales se siguió el mismo procedimiento usando en la síntesis de los VPO en medio orgánico a diferencia que el TiO_2 comercial se agregó en cierta parte de este método. A continuación se describe los pasos de la preparación del VPO (5 y 40 % en peso) soportado en TiO_2 .

- a) En una mezcla de alcoholes (isobutílico-bencílico) con relación 2:1, v/v, se disolvió V_2O_5 (5 y 40 % en peso, respectivamente).
- b) Se calentó la mezcla a 110 °C durante 4 h, manteniendo la agitación constante.
- c) Para agregar el H_3PO_4 (P/V = 1.1), la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se dejó con reflujo a 110 °C durante 2 h y agitación constante.
- d) Transcurrida el tiempo de interacción entre el vanadio y el fósforo se adicionó el soporte de TiO_2 (Aldrich), continuando con el reflujo a 110 °C y agitación durante 1 h. El equipo de síntesis para llevar a cabo las etapas anteriores se mostró en la *Figura 3.1*.
- e) Enfriada la mezcla, se filtró a vacío y se lavó con alcohol isobutílico para arrastrar impurezas.
- f) La pasta resultante fue secada a 125 °C durante 16 h y por último se calcinó a 500 °C en atmósfera dinámica de nitrógeno con flujo de 30 ml/min, con rampa de calentamiento de 5 °C/min durante 8 h.

En la *Figura 3.3*, se describe los pasos simplificados del procedimiento en la preparación del VPO soportado en TiO_2 .

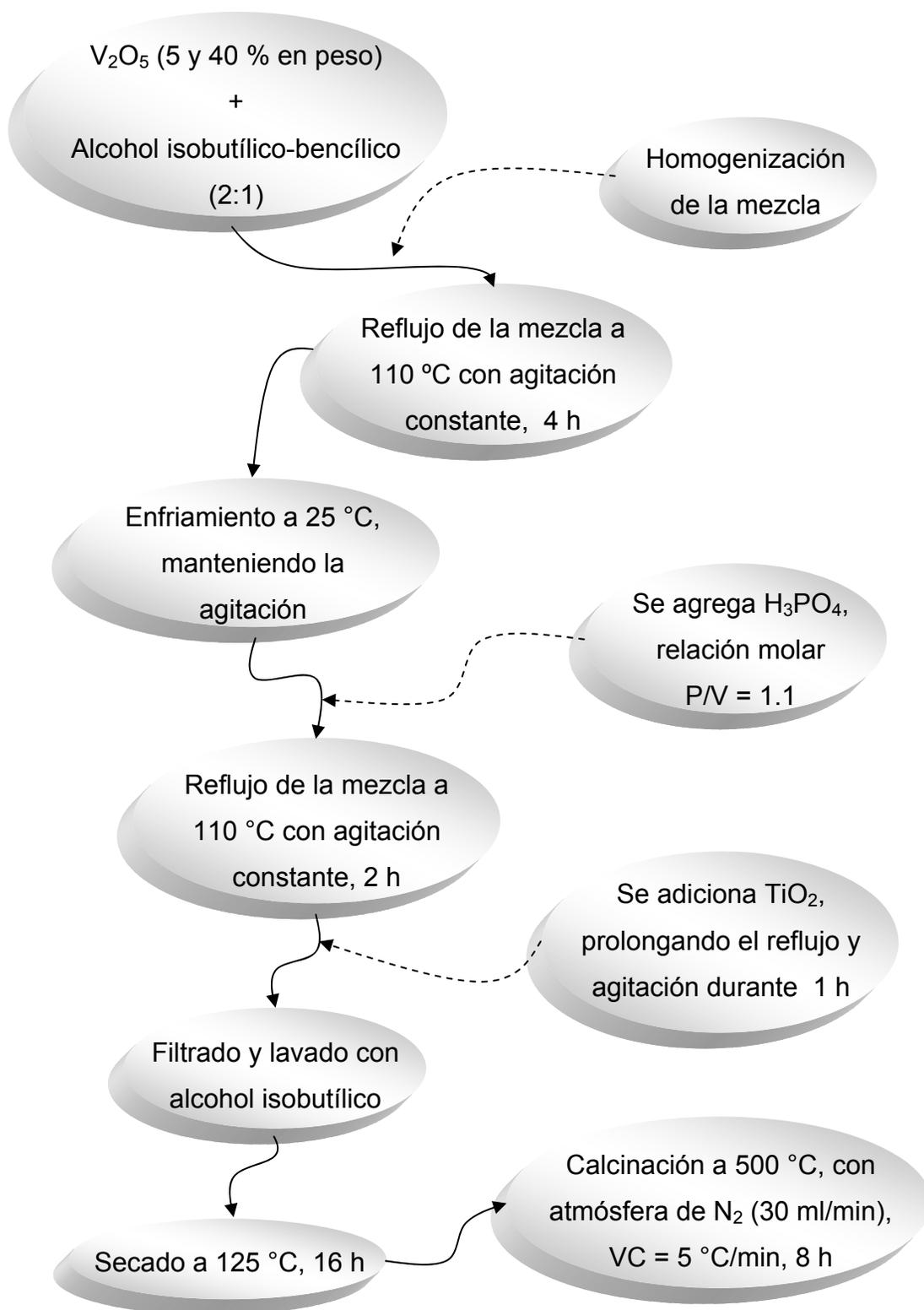


Figura 3.3. Esquema de síntesis del VPO soportado en TiO₂ por medio orgánico.

3.1.3. Nomenclatura de los materiales sintetizados

En la *Tabla 3.1* se presenta la nomenclatura utilizada en este trabajo para identificar los precursores (VPS) de vanadio-fósforo-oxígeno, los catalizadores del tipo VPO másicos y soportados en TiO₂ (comercial).

Tabla 3.1. Nomenclatura de los materiales sintetizados.

Clave	P/V (relación molar)	Temperatura de calcínación (°C)
0.9VPS	0.9	s/c
0.9VPO400	0.9	400
0.9VPO500	0.9	500
0.9VPO600	0.9	600
1.0VPS	1.0	s/c
1.0VPO400	1.0	400
1.0VPO500	1.0	500
1.0VPO600	1.0	600
1.1VPS	1.1	s/c
1.1VPO400	1.1	400
1.1VPO500	1.1	500
1.1VPO600	1.1	600
5V/TiO ₂ (5 % en peso de VPO)	1.1	s/c
5VPO/TiO ₂ (5 % en peso de VPO)	1.1	500
40V/TiO ₂ (40 % en peso de VPO)	1.1	s/c
40VPO/TiO ₂ (40 % en peso de VPO)	1.1	500

s/c = sin calcinar

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. *Análisis termogravimétrico y termodiferencial (ATG-ATD)*

Esta técnica se fundamenta en la variación de peso de una muestra cuando se somete a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera en particular (N_2 u aire). A partir de la representación de variación de peso en función de la temperatura (termograma) se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición, pudiéndose representar sobre la gráfica la derivada de la función que permite diferenciar con más claridad dichas etapas [1].

Además, el análisis termogravimétrico y termodiferencial es una técnica muy útil en la caracterización de sólidos, ya que permite determinar y relacionar entre sí la pérdida de peso (análisis termogravimétrico - ATG) con la naturaleza endotérmica o exotérmica de los procesos (análisis térmico diferencial - ATD) que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra a temperatura programada [2]. De esta manera, se puede determinar no sólo las pérdidas de peso asociadas al agua y al material orgánico empleado en la síntesis de los materiales, sino también cambios estructurales de una fase cristalina. Estos últimos generalmente son procesos exotérmicos, sin pérdida de peso asociada [3].

Equipo utilizado:

- TA Instruments STD 2960 Simultaneous DCS-TGA.

Condiciones del análisis:

- Masa de la muestra en cada análisis = 15 mg.
 - Gas utilizado para realizar los análisis = Nitrógeno.
 - Temperatura inicial = 25 °C.
 - Velocidad de calentamiento = 5 °C/min.
 - Temperatura final = 700 °C.
-
-

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La estructura de un material cristalino se puede analizar usando difracción de rayos X o difracción de electrones. Cuando un haz de rayos X de una longitud de onda específica del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas del material llega a éste, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada en otros átomos. Sin embargo, los rayos X que llegan a ciertos planos cristalográficos formando ángulos específicos con ellos se refuerzan, en vez de aniquilarse. A este fenómeno se le llama difracción [2, 4]. Los rayos se difractan, o el haz se refuerza, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg.

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (3.1)$$

en donde el ángulo θ es la mitad del ángulo que forma el haz difractado y el haz original, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar que produce refuerzo constructivo del haz.

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre hay al menos algunas partículas de dicho polvo (cristales diminutos o agregados de cristales diminutos) cuyos planos (hkl) están orientados con el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. En consecuencia, se produce un haz difractado que forma un ángulo 2θ con el rayo incidente. En el difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ con los cuales se difracta el haz y se obtiene una gráfica característica de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar las distancias entre planos que causan la difracción. En un difractómetro de rayos X, estos últimos se producen bombardeando un blanco con un haz de electrones de alta energía. Los rayos X emitidos por el cobre tienen una

longitud de onda de $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ (línea $K\alpha$), el cual es usada para analizar los sólidos [4, 5].

Equipo utilizado:

- Difractómetro marca Phillips modelo X Pert MPD, equipado con monocromador de grafito, cátodo de rayos X (radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$) y longitud de la radiación $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, que opera a 40 kV y 30 mA.

Condiciones del análisis:

- Masa de la muestra en cada análisis = 0.2 g.
- Ángulo de difracción = 2θ .
- Ángulo inicial = 10° .
- Tiempo por paso = 0.1° .
- Ángulo final = 60° .

3.2.3. Titulación redox

Una gran parte de los métodos cuantitativos volumétricos están basados en la acción recíproca entre agentes oxidantes y reductores, empleando soluciones valoradas.

La base de los métodos oxido-reducción (redox), es en términos generales, la misma que en los métodos por neutralización; sin embargo, debe señalarse desde luego una diferencia fundamental: mientras en los procesos de neutralización ninguno de los iones cambia su valencia, en las reacciones redox es inherente al fenómeno ese cambio en algunos de los elementos que toman parte en ellos [6].

Esto está claramente explicado por las teorías modernas en las que se basan las definiciones de oxidación y reducción, según las cuales la oxidación es el fenómeno que resulta de la pérdida de uno o más electrones por un átomo o un ión, y que reducción es el fenómeno en el cual un átomo o un ión aumenta el número de sus electrones. Todo proceso de oxidación está acompañado por uno recíproco de reducción y viceversa [6-8].

La gran mayoría de las reacciones redox, cuando se efectúan en solución acuosa y su velocidad es muy grande [6, 8], pueden ser aprovechadas en valoraciones volumétricas; pero sólo un reducido número de agentes reductores u oxidante poseen las propiedades necesarias para que sus soluciones sean utilizables como reactivos valorados. Entre los agentes oxidantes más comúnmente empleados en forma de soluciones valoradas, esta el permanganato de potasio y como reductor se emplea el ácido oxálico o el sulfato ferroso [6].

Por lo anterior, mediante la técnica de titulación redox, se determinó el estado de oxidación promedio del vanadio (N_V) en los catalizadores, utilizando $KMnO_4$ (permanganato de potasio) y $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (sal de Mohr) al 0.05N, como agentes titulantes [6, 9-11]. La preparación de las soluciones, el procedimiento a seguir para la titulación y el cálculo del estado de oxidación promedio del vanadio se presentan en el anexo A.

Equipo utilizado:

- Material de laboratorio: Vasos de precipitado, buretas, pipetas, probetas.

Condiciones del análisis:

- Masa de la muestra en cada análisis = 0.15 g.
 - Agente titulante de oxidación $KMnO_4$ = 0.5 N
 - Agente titulante de reducción $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ = 0.05N (anexo A).
-
-

3.2.4. Fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas específicas y distribución de tamaños de poros de catalizadores. Los datos obtenidos a partir de esta técnica son fiables sólo si cumplen ciertas condiciones. Para establecer estas condiciones y por tanto las limitaciones de la técnica es necesario identificar los diferentes mecanismos de fisisorción así como su dependencia con la porosidad y otros factores [1].

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción [2].

Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas, que informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, permiten también calcular el área específica del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que corresponden a cinco clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo [12].

Para determinar isothermas de adsorción a $-196.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente.

El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio, construyéndose la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas, dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Para determinar el volumen muerto normalmente se utiliza helio.

Previo al procedimiento experimental, se debe limpiar la superficie del sólido desgasificándola de los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura. Para determinar el área específica y la distribución de poros, el vacío mínimo ha de ser de 10^{-3} Torr. Respecto a la temperatura de desgasificación, al depender fuertemente la velocidad de desorción de la temperatura, cuanto mayor sea ésta más rápidamente se desgasifica, pero hay que evitar que se produzcan cambios en la estructura del sólido [1].

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción [2, 5, 12].

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Equipo utilizado:

- De adsorción volumétrica (Instalado e instrumentado en la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP).

Condiciones del análisis:

- Masa de la muestra en cada análisis = 0.5 g.
- Pretratamiento antes de la adsorción: el catalizador fue desgasificado hasta 10^{-1} Pa a 200 °C durante 1 h.
- Determinación de volumen muerto con He a temperatura ambiente.
- Adsorción de N₂ a -196.15 °C (ver anexo B).

3.2.5. Temperatura programada de desorción del amoníaco (TPD-NH₃)

La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, el de conductividad térmica [13] y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados [1].

Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la que se requiere para la formación de enlaces. Por tanto, el gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie [1].

En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interactúa con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas. Esto implica que antes de hacer un experimento se deben eliminar todas las capas fisisorbidas [12].

Mediante un monitor se observa una gráfica con las diferentes cantidades de adsorbato en función de la temperatura [14]. El TPD permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido así como la cantidad relativa de ellos. Dependiendo de las características del sólido a analizar se pueden caracterizar diferentes tipos de centros mediante la utilización de varias moléculas sonda. Así, para determinar centros activos metálicos se utilizan habitualmente como moléculas sonda H₂ o CO mientras que para determinar centros básicos se utiliza CO₂ y para determinar centros ácidos se utiliza NH₃ o piridina [1].

Para determinar las diferentes fuerzas ácidas de los materiales se utilizó la clasificación reportada por Cadús y col. [15], relacionadas con las moléculas de NH₃ desorbidas:

Acidez débil	30-200 °C
Acidez media o moderada	200-400 °C
Acidez fuerte	400-600 °C

Equipo utilizado:

- In-Situ Research Instruments (ISRI), modelo RIG-100-19.

Condiciones del análisis:

- Masa de la muestra en cada análisis = 0.1 g.
 - Pretratamiento antes de la adsorción: 400 °C durante 1 h, en atmósfera de helio.
-
-

- Adsorción de NH_3 a temperatura ambiente durante 30 min.
- Temperatura inicial de desorción = 30 °C.
- Velocidad de calentamiento = 10 °C/min.
- Temperatura final de desorción = 600 °C.
- Se detectó el NH_3 desorbido en unidades de milivolts (mV).

3.2.6. Titulación potenciométrica con n-butilamina

Mediante la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina se determina el número total de sitios ácidos (NTSA) en función del volumen gastado de n-butilamina y la máxima fuerza acida (M.F.A.) en el primer punto de la lectura.

El método potenciométrico directo está basado en la medida del potencial de un electrodo introducido en una solución. El potencial del electrodo es normalmente medido con la ayuda de un equipo conocido como potenciómetro. La calibración del electrodo indicador es totalmente necesaria y suele realizarse con soluciones de concentración conocida. El electrodo de pH tiene un electrodo de referencia interna (Ag / AgCl) de vidrio.

En principio se pesó 0.15 g de la muestra (previamente secado a 120 °C durante 12 h), simultáneamente se adicionó 50 ml de acetonitrilo y 0.2 ml de n-butilamina dejándose en agitación durante 3 h, evitando contacto con el medio ambiente por la humedad (se cubrió con papel parafilm). Al inicio de la agitación se sumergió el electrodo en la suspensión para ambientarlo y estabilizar la lectura. Transcurrido el tiempo, se tomó la primera lectura del potencial eléctrico correspondiente a la M.F.A., seguido de la adición de 0.2 ml de n-butilamina cada 2 min registrando cada lectura dada, hasta que la suspensión alcanzó el equilibrio. El cambio de pH y potencial eléctrico fue registrado mediante un potenciómetro digital equipado.

Para determinar la fuerza de los sitios ácidos se utilizó la siguiente clasificación que establece [16]:

M.F.A. > 100 mV	sitios ácidos muy fuertes
100 mV > M.F.A. > 0	sitios ácidos fuertes
0 > M.F.A. > -100 mV	sitios ácidos débiles
-100 mV > M.F.A.	sitios ácidos muy débiles

Equipo utilizado:

- Potenciómetro digital ORION modelo 420A con un electrodo combinado de Ag/AgCl de vidrio.

Condiciones del análisis:

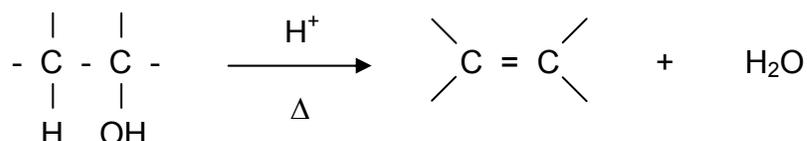
- Masa de la muestra en cada análisis = 0.15 g.
- Secado de la muestra a 120 °C durante 12 h.
- Solución de n-butilamina (base), 0.025 M.
- Agitación de la muestra en 50 ml de acetonitrilo (medio acuoso) con 0.2 ml de la base durante 3 h (aislando la solución con papel parafilm).
- Transcurrido el tiempo la primera lectura del potencial eléctrico es la M.F.A.
- Después cada 2 min se añadió 0.2 ml de n-butilamina tomándose la lectura.
- Alcanzado el equilibrio se midió el volumen gastado de agente titulante.

3.2.7. Descomposición del 2-propanol

Esta reacción consiste en deshidratar o eliminar agua de una molécula del alcohol saturado y se lleva a cabo mediante un catalizador ácido cuya misión es la de protonar al grupo hidroxilo y convertirlo en un buen grupo saliente [17].

La deshidratación sucede más fácilmente en un alcohol $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$, ya que la reacción sigue un mecanismo con formación de ion carbonio y, por lo tanto, la reactividad está en función de la facilidad para la formación de dicho ion [18].

La reacción general de deshidratación de alcoholes se presenta de la siguiente forma:



Equipo utilizado:

- Microplanta diseñada para la descomposición de alcoholes acoplada a un cromatógrafo de gases marca Varian Star 3400 CX y una estación de datos GC/MS Workstation versión 6.5 (Figura 3.4).

Condiciones del análisis:

- $T_{\text{col}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{iny}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_{\text{det}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Columna empacada Porapak Q de 1.5 m.
- Masa de la muestra en cada análisis = 50 mg.
- Temperatura de reacción, $120 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Temperatura del saturador, $10 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Flujo del gas de arrastre, $\text{N}_2 = 25 \text{ ml/min}$.

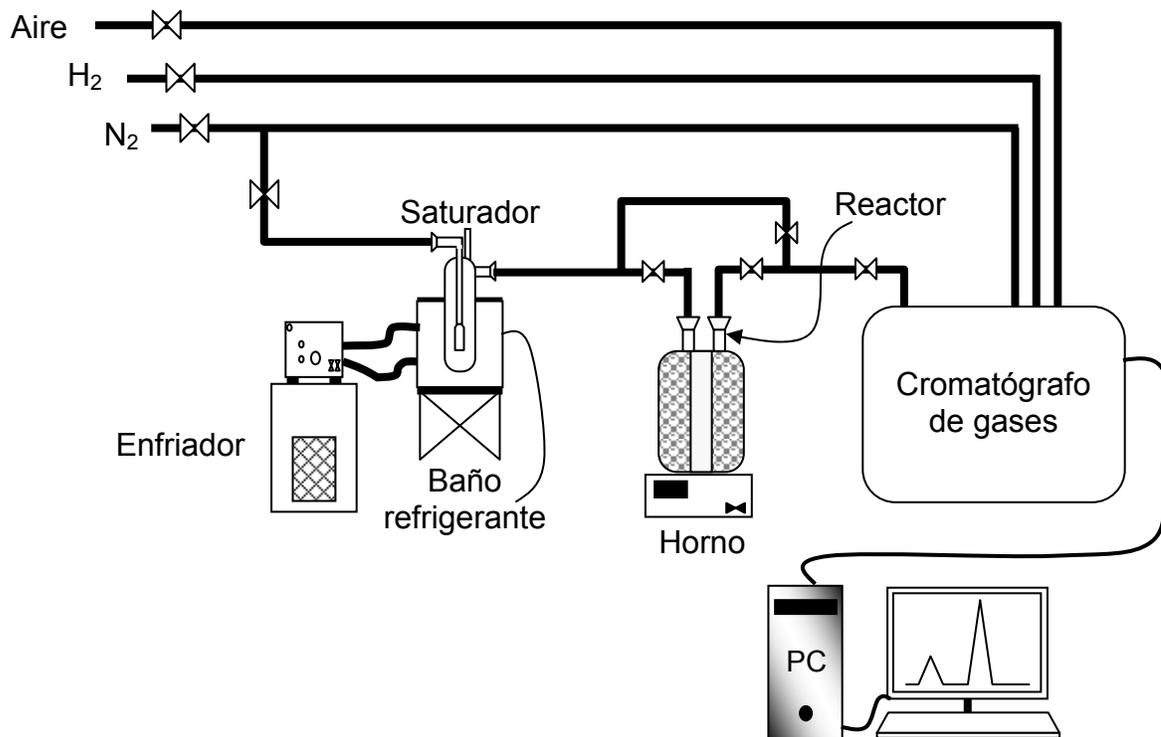


Figura 3.4. Microplanta para la descomposición del 2-propanol.

3.2.8. Microcalorimetría

La catálisis heterogénea involucra interacciones químicas específicas entre la superficie de un sólido y la molécula del gas reactante (o fase líquida). Generalmente el ciclo catalítico comprende la etapa de adsorción, proceso de reacción superficial y etapa de desorción. La energía de estos eventos químicos superficiales juega un papel importante en la determinación de las propiedades catalíticas en la superficie del sólido. Así, el estudio de la adsorción de la molécula reactiva sobre la superficie de los catalizadores lleva a comprender la naturaleza de la interacción entre ellas y da un entendimiento de las propiedades superficiales del adsorbente. El calor que se

genera cuando una molécula reactiva entra en contacto sobre la superficie de un sólido es relacionado a la energía de los enlaces formados entre las especies adsorbidas y el adsorbente, la naturaleza de los enlaces y la reactividad química superficial. Mientras diversas técnicas son usadas para el estudio de estas interacciones, solo algunas por si mismas proveen información acerca de la fuerza de la quimisorción. La medición del calor de adsorción por microcalorimetría es el método más confiable para determinar estas interacciones (*ver anexo C*), particularmente las propiedades acido-base de los sólidos, dependiendo del tipo de molécula [19].

En general, la microcalorimetría tiene como finalidad la medida del cambio de energía que acompaña a una transformación química o física, expresado como calor adsorbido o desprendido por el sistema (procesos endotérmicos o exotérmicos).

Dada la variedad de procesos posibles, existen también diversas formas prácticas de realizar esta medida. En general, se trata de un baño termostático o calorímetro, que se mantiene aislado térmicamente del exterior, y en el que puede medirse la temperatura [20].

Equipo utilizado:

- Tian-Calvet, instalado e instrumentado en la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP [21-23].

Condiciones del análisis:

- Masa de la muestra en cada análisis = 0.3 g.
- Pretratamiento antes de la caracterización: 400 °C durante 5 h con vacío de 10^{-2} ó 10^{-3} Torr.
- Antes de la adsorción de NH_3 se realiza un alto vacío de 10^{-5} ó 10^{-6} Torr.
- Dosificación de NH_3 a la temperatura del calorímetro (200 °C).

- Determinación de volumen muerto con helio a la temperatura del calorímetro (200 °C).

3.2.9. Espectroscopía IR (FT-IR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces [24].

El registro gráfico o digital de la intensidad de radiación infrarroja transmitida o absorbida por una muestra en función de su número de ondas es lo que se conoce como espectro infrarrojo [25].

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} , la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas

está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción [24, 25].

Equipo utilizado:

- Perkin Elmer modelo Spectrum One.

Condiciones del análisis:

- Masa de la muestra en cada análisis = 20 mg.
- Masa del KBr como soporte = 200 mg.
- Barridos = 16
- Resolución = 4 cm^{-1} .
- Rango del análisis $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$.

3.2.10. Evaluación catalítica

Las reacciones de deshidrogenación oxidativa de propano se llevaron a cabo en un reactor tubular en forma de U con lecho fijo, se utilizó 50 mg de masa del catalizador, la corriente del hidrocarburo más aire fue de 50 ml/min (10 % C_3 y 90 % aire), la temperatura de reacción fue $470\text{ }^\circ\text{C}$, presión atmosférica, tiempo entre inyecciones de 40 min con un tiempo total de reacción de 280 min. El análisis de los productos de reacción se realizó en línea con un cromatógrafo de gases marca Varian Star 3400 CX-FID con una columna empacada con sílice de 3 m de longitud, la interpretación de los datos fue mediante una estación de datos GC/MS Workstation versión 6.5. En la *Figura 3.5*, se presenta un esquema de la microplanta modificada para las reacciones de DHOX de propano.

Equipo utilizado:

- Microplanta diseñada para la deshidrogenación oxidativa de propano acoplada a un cromatógrafo de gases marca Varian Star 3400 CX y una estación de datos GC/MS Workstation versión 6.5.

Condiciones del análisis:

- $T_{col} = 75\text{ °C}$, $T_{iny} = 200\text{ °C}$ y $T_{det} = 200\text{ °C}$.
- El catalizador fue previamente secado a 120 °C durante 12 h.
- La mezcla del reactante (propano) y el agente oxidante (aire) se realizó en saturador relleno con granulos de sílice.

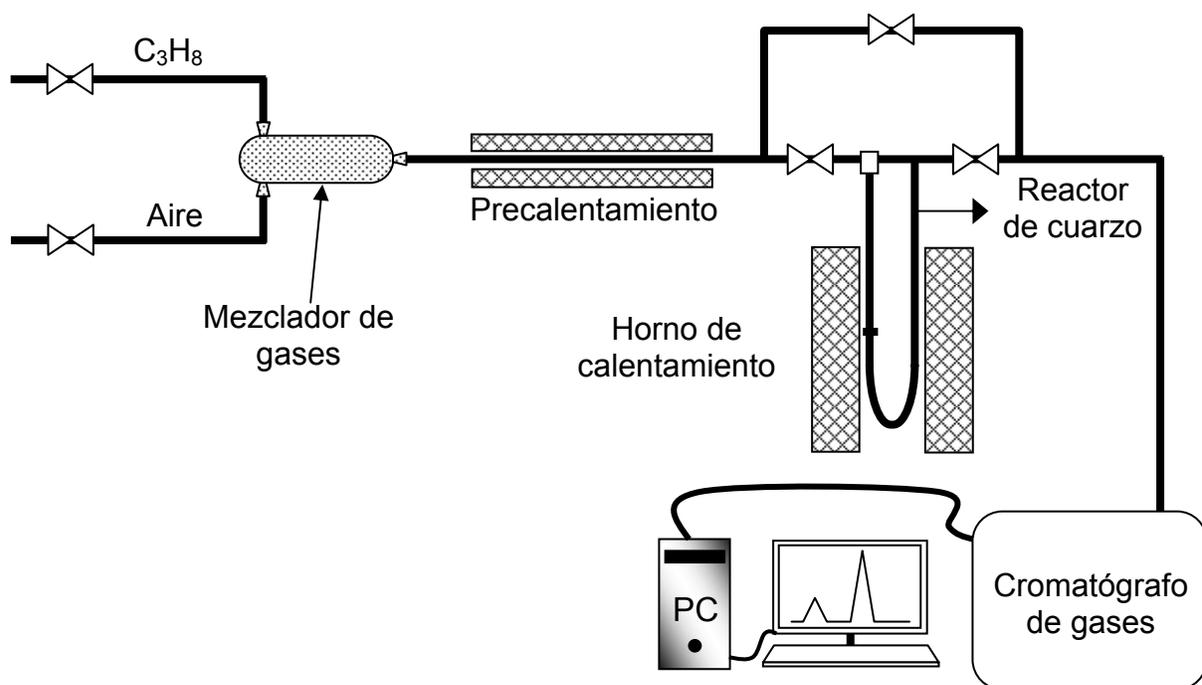


Figura 3.5. Microplanta para la deshidrogenación oxidativa de propano.

3.3. Bibliografía

- [1]. http://www.tdx.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-1022102-084335//7partexpe.pdf
- [2]. Arias Pérez S., Tesis de maestría, DEPI, ITCM, 38-40, 2003.
- [3]. http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40421999000500004&script=sci_arttext
- [4]. <http://books.google.com/books?vid=ISBN9706863613&id=2kpDKWJ7eYIC&pg=PA110&lpg=PA110&ots=qWVjoYch5s&dq=difracci%C3%B3n+de+rayos+X&hl=es&sig=7MYEwPzMJG9akllp15grR7eHz18#PPA110,M1>
- [5]. Lezama Rodríguez M. I., Tesis doctoral, DEPI, ITCM, 41-44, 2005.
- [6]. Orozco D. F., Análisis químico cuantitativo, Ed. Porrúa, S. A., 299-306.
- [7]. Nordmann Joseph, Análisis cualitativo y química inorgánica, Ed. CECSA, 205-206.
- [8]. Fritz J. S. y Scheak G. H., Química analítica cuantitativa, Ed. LIMUSA, 289-335.
- [9]. 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.
- [10]. 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.
- [11]. 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.
- [12]. Guevara Franco M. L., Tesis doctoral, DEPI, ITCM, 42-49, 2005.
- [13]. Manual de operación del RIG-100-19.
- [14]. Manual de operación del software de integrador ISRI.

- [15]. Cadús Luis E., Gómez Manuel F. y Abello María C., Efecto de promotores en molibdeno soportado sobre MgO/ γ -Al₂O₃ oxidación selectiva de propano, *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **3**, 1273-1278, 1996.
- [16]. Pizzio L., Vázquez P., Cáceres C. y Blanco M., *Catalysis Letters*, **77**, 233-239, 2001.
- [17]. http://es.geocities.com/go_16_alcoholes/
- [18]. <http://galeon.hispavista.com/scienceducation/organica04.html>
- [19]. Cardona M. N. y Dumesic J. A., Applications of adsorption microcalorimetry to the study of heterogeneous catalysis, 4-95.
- [20]. <http://www.uned.es/094258/contenido/tecnicas/calorimetria/calorimetria.htm>
- [21]. Handy B. E., Baiker A., Schraml Marth M. y Wokaun A., *Journal Catalysis*, **133**, 1–20, 1992.
- [22]. Handy B. E., Sharma S. B., Spiewak B.E., Dumesic J A. y Meas. *Sci. Technol.*, **4**, 1350–1356, 1993.
- [23]. 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 TiO₂ and TiO₂-Al₂O₃ supports used as vanadium traps in FCC, *Thermochimica acta*, **434**, 74–80, 2005.
- [24]. <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm>
- [25]. <http://www.uned.es/094258/contenido/tecnicas/ir/ir.htm>
-
-