

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE PROPANO USANDO  
CATALIZADORES DE VANADIO-TITANIA**

**T E S I S**

Para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

**M.C. Salvador Arias Pérez**

Asesor (es) de Tesis:

**Dr. Guillermo Sandoval Robles**

**Dr. Ricardo García Alamilla**

Miembros del Jurado:

Presidente	<b>Dr. Guillermo Sandoval Robles</b>	I.T.C.M.
Secretario	<b>Dr. Ricardo García Alamilla</b>	I.T.C.M.
1er. Vocal	<b>Dr. Sergio Robles Andrade</b>	I.T.C.M.
2do. Vocal	<b>Dr. José Luis Rivera Armenta</b>	I.T.C.M.
3er. Vocal	<b>Dr. José Aaron Melo Banda</b>	I.T.C.M.



Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

SEP

Cd. Madero, Tam., a 28 de Enero de 2008.

Área: Posgrado  
Nº Oficio: U1.086/08  
Asunto: Autorización de Impresión  
de Tesis

C. M.C. SALVADOR ARIAS PÉREZ  
Presente.

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

### “DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE PROPANO USANDO CATALIZADORES DE VANADIO-TITANIA”

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.



Atentamente  
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”

*Ma. Yolanda Chávez Cinco*  
M.P. María Yolanda Chávez Cinco  
Jefa de la División

S.E.P.  
DIVISION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACION  
ITCM

MYCHC  cerc\*

Ave. 10. De Mayo y Sor Juana I. De la Cruz, Col. Los Manguos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
teléfono: 01 (833) 357 48 20 al 29  
Internet: [www.itcm.edu.mx](http://www.itcm.edu.mx) Correo Electrónico: [itcm@itcm.edu.mx](mailto:itcm@itcm.edu.mx)

---

---

*A Dios...*

*Por la bendición de la vida...*

---

---

---

---

*A mi madre...*

*María Luz Pérez Vasconcelos*

*Tu fuerza y tu amor me han dirigido por la vida*

*Este éxito y todo lo que soy te lo debo a ti*

*Y lo que me falta hacer...*

---

---

---

---

*A mis hermanas...*

*Josefina y Margarita*

*Pilares fundamentales en mi vida*

*A mis sobrinos...*

*Jhory, Ceci, José Daniel y Betito*

*Mis pequeños motores*

---

---

---

---

## Agradecimiento

A la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP por las facilidades de sus instalaciones y su fondo de apoyo a la investigación a través del proyecto CO5-FAI-04-4.6 destinado para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada con número de registro 181667 para realizar estudios de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química (DCIQ).

A Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) por el apoyo otorgado en su programa de becas para obtención de grado.

### ***A mis asesores...***

*Dr. Guillermo Sandoval Robles*

Por la dirección de este trabajo de tesis, su sabiduría y su particular manera de motivarme para salir adelante.

*Dr. Ricardo García Alamilla*

Por sus vastos conocimientos, valiosas observaciones, apoyo constante, confianza y amistad.

*Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo y Dr. Brent E. Handy*

Por sus valiosas contribuciones, enseñanzas y apoyo otorgado, las cuales permitieron alcanzar algunas etapas de este trabajo de investigación.

*Dr. Sergio Robles Andrade*

Por sus observaciones, su extraordinaria generosidad y su gran amistad.

---

---

---

---

***A los profesores investigadores...***

Por sus conocimientos brindados y su amistad.

Dr. Aaron Melo Banda, Dr. José Luis Rivera Armenta, Dr. Alfredo Castillo Mares

***A mis amigos (as) de posgrado...***

Por compartir momentos inolvidables dentro y fuera del laboratorio.

Iliana, Faby, Karla, Liz, Tere, Alma, Reta, Mayda, Caleb, Gil, Hainan, Armando, Eli, Feyo, Juanpi, Los cuates, Vico, Chente. Principalmente a mis grandes amigos del doctorado, los cuales me han brindando su amistad incondicional desde que iniciamos juntos esta hermosa travesía de la investigación: Dra. Luz Aracely Cortez Lajas, Dr. Juan Manuel Hernández Enríquez, Dra. Valeria Rivas Orta, Dr. José Alberto Lumbrera Pacheco, Dr. R. Osvaldo González Paredes y Dr. Israel Hernández Romero.

***A mis amigos (as) de San Luis Potosí...***

Porque en el transcurso de nuestra formación hacemos pequeñas escalas donde conocemos seres con los que compartimos el área de trabajo, nos apoyan y sobretodo nos brindan su amistad.

Chayito, Marissa, Coco, Brenda, José Luis, Vilchiz, Carlos, Ray, David; principalmente al M.C. José Enrique González Ramírez y al encargado del laboratorio Ing. Rubén Sagredo Puente.

A Marissa, Rosy, Esteban y Rogelio gracias por compartir buenos ratos juntos.

Con respetuoso cariño a Doña Juanita y Doña Maria Luisa por brindarme su confianza y un techo donde dormir.

A todas las personas que creyeron en mí y siempre tuvieron una palabra de aliento.

“Gracias”

---

---

---

---

*La adquisición de cualquier conocimiento es siempre útil al intelecto, que sabrá descartar lo malo y conservar lo bueno.*

*Leonardo Da Vinci*

*Sólo hay un bien: el conocimiento. Sólo hay un mal: la ignorancia.*

*Sócrates*

---

---

## Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de los catalizadores de vanadio-fósforo-oxígeno (VPO) con diferentes relaciones de P/V = 0.9, 1.0 y 1.1, así como, el estudio de la fase cristalina presente en los catalizadores por difracción de rayos X (DRX), la distribución de la población de sitios ácidos por temperatura programada de desorción del amoníaco (TPD NH<sub>3</sub>), microcalorimetría y titulación potenciométrica con n-butilamina (*n*BTA), además, la evaluación de las propiedades ácido-base con la descomposición del 2-propanol, los tipos de enlaces o grupos funcionales identificados por espectroscopia IR, el estado de oxidación del vanadio mediante titulación redox, el área específica por fisisorción de nitrógeno, la pérdida de peso junto con la naturaleza endo-exotérmica durante la calcinación por medio del análisis termogravimétrico y diferencial (ATG-ATD), siendo, evaluados por último en la deshidrogenación oxidativa (DHOX) de propano. El método de preparación de los catalizadores tipo VPO máxicos, se realizó por medio orgánico, el cual llevó a la formación de la fase cristalina (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Los materiales presentaron una pérdida de peso del 13 % durante el tratamiento termogravimétrico (23-700 °C) y no se observó efecto alguno en el área específica (32.6 m<sup>2</sup>/g) en los VPO con relación P/V=0.9, aunque ésta se ve favorecida por el incremento del contenido de fósforo (P/V=1.1), obteniéndose áreas específicas de 38.7 m<sup>2</sup>/g. Además, se corroboró la existencia del vanadio tetravalente en la fase del pirofosfato de vanadio, de acuerdo a los espectros IR (V=O, PO<sub>3</sub>, P-O-P, O-P-O), la titulación redox y DRX. Por otro lado, todos los VPO presentaron en mayor proporción sitios ácidos fuertes con respecto a los sitios ácidos débiles y medios, aunque la acidez fuerte disminuyó por el aumento de la temperatura de calcinación. El material con un mejor desempeño catalítico balanceado fue el VPO con P/V = 1.1 calcinado a 400 °C, obteniendo una conversión máxima del 92 % y selectividad a propileno del 8.82 %.

Una vez evaluados los vanadatos de fósforo máxicos, se decidió soportar sobre TiO<sub>2</sub> (comercial) el VPO con mejor desempeño en la DHOX de propano para

estudiar el efecto del soporte, asimismo, la interacción de la fase activa y la naturaleza de dicho soporte. En general, los VPO soportados en óxidos de titanio modifican las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica con respecto a los VPO máscicos. Se observó que existe una fuerte interacción entre la fase activa y el soporte cuando el contenido de VPO es bajo (5VPO/TiO<sub>2</sub>; 5 % en peso de VPO), lo que provoca la disminución de la selectividad hacia propileno con respecto al tiempo de reacción, contrario a lo observado con el catalizador 40VPO/TiO<sub>2</sub> (40 % en peso de VPO). Teóricamente, la baja área del soporte pudiera llevar a una alta dispersión de especies VO<sub>x</sub> sobre el TiO<sub>2</sub> generando altas conversiones y bajas selectividades de la olefina. Asimismo, el consumo de oxígeno débilmente adsorbido en la red del catalizador soportado este llevando a un cambio de fase en el VPO después de reacción, además, de la pérdida de grupos funcionales, orientando la reacción hacia productos oxigenados u oxidación total.

## Abstract

In this work the synthesis of vanadium-oxygen-phosphorous catalysts with different molar ratios is presented ( $P/V = 0.9, 1.0$  and  $1.1$ ), as well as, the study of the crystalline phase presented on the catalysts was characterized by means of X-ray diffraction, the distribution of acid sites by means of ammonia temperature programmed desorption, microcalorimetry and potentiometric titration with n-butylamine. Also it was presented the evaluation of acid-base properties by means of 2-propanol decomposition, the kind of bonds or functional groups were identified by means of IR spectroscopy, oxidation state of vanadium was analyzed by redox titration, specific areas were measured by nitrogen physisorption, the weight loss with the endo-exothermic nature was determined by thermal analysis (TGA-DTA). The catalysts were tested in oxidative dehydrogenation of propane. The synthesis of this catalysts was carried out in a organic medium which allowed the formation of the crystalline phase  $(VO)_2P_2O_7$ . A weight loss of 13 % was showed by the materials during the thermal treatment and with  $P/V = 0.9$  ratio there was not an effect on the specific area of the VPO's ( $32.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ), although this parameter was improved by means of an increase in phosphorous content ( $P/V = 1.1$ ) obtaining specific areas of  $38.7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Besides, the existence of tetravalent vanadium was confirmed on the vanadium pyrophosphate phase by means of IR spectra ( $V = O, PO_3, P-O-P, O-P-O$ ), redox titration and X-ray diffraction. On the other hand, all the VPO's showed a high amount of strong acid sites in relation with weak and medium acid sites, although strong acidity decreased with the increase of the calcination temperature. The best catalytic activity was presented by VPO ( $P/V = 1.1$ ) calcined at  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtaining a maximum conversion of 92 % and selectivity towards propylene of 8.82 %.

After testing the masic phosphorous vanadates, it was decided to support the better VPO with the optimal behavior over commercial  $TiO_2$  to study the support's effect, as well as the introduction of the active phase and the support nature too. It was observed that the VPO supported on titanium oxides modified the

physicochemical properties and the catalytic activity related to the masic VPO. Also, it was observed that there is a strong interaction between the active phase and the support when the VPO amount was low (5 VPO/TiO<sub>2</sub>, 5 wt% of VPO). This fact causes the decrease of selectivity toward propylene on the reaction time; this behavior was not observed with 40VPO/TiO<sub>2</sub> (40 wt% of VPO) catalysts. The poor specific area on the support could result in a high dispersion of VO<sub>x</sub> species over TiO<sub>2</sub> obtaining high conversions and low selectivities toward olefin. After reaction, consume of oxygen weakly adsorpted on the supported catalysts network caused a change phase in the VPO, also, the functional groups loss, conducting the reaction towards oxygenated products as well as total oxidation.

# ÍNDICE

Resumen

Abstract

Pág.

## CAPITULO I

<b>1. Introducción</b>	1
<b>1.1. Planteamiento del problema</b>	3
<b>1.2. Justificación</b>	4
<b>1.3. Objetivos</b>	5
1.3.1. <i>General</i>	5
1.3.2. <i>Específicos</i>	5
<b>1.4. Bibliografía</b>	6

## CAPITULO II

<b>2. Antecedentes</b>	8
<b>2.1. Catalizadores para deshidrogenación oxidativa de alcanos</b>	12
<b>2.2. Deshidrogenación oxidativa de alcanos</b>	16
<b>2.3. Deshidrogenación oxidativa de etano</b>	18
<b>2.4. Deshidrogenación oxidativa de propano</b>	21
<b>2.5. Deshidrogenación oxidativa de butano</b>	29
<b>2.6. Bibliografía</b>	35

## CAPITULO III

<b>3. Parte experimental</b>	43
<b>3.1. Preparación de catalizadores</b>	43
3.1.1. <i>Síntesis de VPO por medio orgánico</i>	44
3.1.2. <i>Síntesis de VPO soportado en TiO<sub>2</sub> (VPO/TiO<sub>2</sub>)</i>	47
3.1.3. <i>Nomenclatura de los materiales sintetizados</i>	49

<b>3.2. Técnicas de caracterización</b>	50
3.2.1. <i>Análisis termogravimétrico y termodiferencial (ATG-ATD)</i>	50
3.2.2. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	51
3.2.3. <i>Titulación redox</i>	52
3.2.4. <i>Fisisorción de nitrógeno</i>	54
3.2.5. <i>Temperatura programada de desorción del amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)</i>	56
3.2.6. <i>Titulación potenciométrica con n-butilamina</i>	58
3.2.7. <i>Descomposición del 2-propanol</i>	59
3.2.8. <i>Microcalorimetría</i>	61
3.2.9. <i>Espectroscopía IR (FT-IR)</i>	63
3.2.10. <i>Evaluación catalítica</i>	64
<b>3.3. Bibliografía</b>	66

## CAPITULO IV

<b>4. Resultados y discusión</b>	68
<b>4.1. Caracterización de los materiales</b>	68
4.1.1. <i>Análisis termogravimétrico y termodiferencial (ATG-ATD)</i>	68
4.1.2. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	71
4.1.3. <i>Titulación redox</i>	76
4.1.4. <i>Fisisorción de nitrógeno</i>	77
4.1.5. <i>Temperatura programada de desorción del amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)</i>	79
4.1.6. <i>Titulación potenciométrica con n-butilamina</i>	83
4.1.7. <i>Descomposición del 2 propanol</i>	88
4.1.8. <i>Microcalorimetría</i>	94
4.1.9. <i>Espectroscopía IR (FT-IR)</i>	97
4.1.10 <i>Evaluación Catalítica</i>	102
4.1.10.1. <i>Catalizadores VPO máxicos</i>	102

4.1.10.2.	<i>Catalizadores VPO/TiO<sub>2</sub></i>	108
4.1.10.2.1.	<i>ATG-ATD de los catalizadores VPO/TiO<sub>2</sub></i>	109
4.1.10.2.2.	<i>FT-IR de los catalizadores VPO/TiO<sub>2</sub></i>	112
<b>4.2.</b>	<b>Bibliografía</b>	119
	<b>Conclusiones</b>	125
	<b>Anexos</b>	128

## ÍNDICE DE FIGURAS

No. Figura	Descripción	Pág.
2.1.	Estructura del $(VO)_2P_2O_7$ . No se muestran los átomos de P.	13
2.2.	Fases relacionadas al vanadio-fósforos-oxígeno: (a) Depende de la fase precursora la distribución de productos; (b) Mezcla buteno/aire; (c) Transformación sin cambio en la morfología de la partícula.	14
2.3.	Etapas de la oxidación del metanol.	16
2.4.	Ruta de oxidación de etano con catalizadores VPO máxicos y dopados (Me = Zr, Bi o La-Bi).	21
2.5.	Reactor catalítico a membrana.	32
3.1.	Equipo de síntesis de los VPO máxicos y soportados en $TiO_2$ .	45
3.2.	Esquema de síntesis de VPO por medio orgánico.	46
3.3.	Esquema de síntesis del VPO en $TiO_2$ por medio orgánico.	48
3.4.	Microplanta para la descomposición del 2-propanol.	61
3.5.	Microplanta para la deshidrogenación oxidativa de propano.	65
4.1.	Perfil ATG-ATD del precursor de VPO con relación molar P/V = 0.9.	69
4.2.	Perfil ATG-ATD del precursor de VPO con relación molar P/V = 1.0.	70
4.3.	Perfil ATG-ATD del precursor de VPO con relación molar P/V = 1.1.	70
4.4.	Patrones DRX de los precursores de VPO (P/V = 0.9, 1.0 y 1.1).	71
4.5.	Patrones DRX del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.	72
4.6.	Patrones DRX del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.	73
4.7.	Patrones DRX del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.	74
4.8.	Perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600°C.	80

4.9.	Perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600°C.	81
4.10.	Perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600°C.	82
4.11.	Máxima fuerza ácida del VPO con relación molar P/V=0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.	84
4.12.	Máxima fuerza ácida del VPO con relación molar P/V=1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.	85
4.13.	Máxima fuerza ácida del VPO con relación molar P/V=1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.	85
4.14.	Distribución de la población de sitios ácidos del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	86
4.15.	Distribución de la población de sitios ácidos del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	87
4.16.	Distribución de la población de sitios ácidos del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	88
4.17.	Descomposición del 2-propanol usando el VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	89
4.18.	Descomposición del 2-propanol usando el VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	90
4.19.	Descomposición del 2-propanol usando el VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	91
4.20.	Selectividad a 75 min de reacción usando el VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	92
4.21.	Selectividad a 75 min de reacción usando el VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	93
4.22.	Selectividad a 75 min de reacción usando el VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	94
4.23.	Calor de adsorción del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400 y 500 °C.	95

4.24.	Calor de adsorción del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	96
4.25.	Calor de adsorción del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	97
4.26.	Espectros IR de los precursores de VPO con relación molar P/V= 0.9, 1.0 y 1.1.	98
4.27.	Espectros IR del VPO con relación molar P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.	100
4.28.	Espectros IR del VPO con relación molar P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.	101
4.29.	Espectros IR del VPO con relación molar P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.	102
4.30.	Comportamiento catalítico del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	103
4.31.	Comportamiento catalítico del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	104
4.32.	Comportamiento catalítico del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	105
4.33.	Selectividad a propileno usando el VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	106
4.34.	Selectividad a propileno usando el VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	107
4.35.	Selectividad a propileno usando el VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.	108
4.36.	Perfil ATG-ATD del soporte TiO <sub>2</sub> (comercial)	110
4.37.	Perfil ATG-ATD del precursor 5V/TiO <sub>2</sub> (5 % en peso de VPO)	111
4.38.	Perfil ATG-ATD del precursor 40V/TiO <sub>2</sub> (40 % en peso de VPO)	112
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)	113

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)	114
4.41.	Comportamiento catalítico del $\text{TiO}_2$ y VPO/ $\text{TiO}_2$ (5 y 40 % en peso del VPO) calcinado a 500 °C, respectivamente.	115
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.	117
4.43.	Espectros IR de los catalizadores después de reacción: $\text{TiO}_2$ comercial y VPO/ $\text{TiO}_2$ (5 y 40 % en peso del VPO)	118

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>No. Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
3.1.	Nomenclatura de los materiales sintetizados.	49
4.1.	Cristalografía de los VPO.	75
4.2.	Estado de oxidación de los VPO.	77
4.3.	Área específica de los VPO.	78
4.4.	Clasificación de la fuerza acida de los VPO.	83

# CAPITULO I

## 1. INTRODUCCIÓN

El aumento en la demanda de olefinas ligeras en la industria petroquímica ha renovado el interés por su obtención a partir de sus correspondientes parafinas ligeras, las cuales se encuentran presentes en el gas natural [1, 2]. Además, los procesos para la obtención de olefinas ligeras presentan conversiones relativamente bajas, y requieren de grandes consumos de energía.

Los vanadatos de fósforo se han usado ampliamente en la oxidación parcial de *n*-butano a anhídrido maleico [3-8], sin embargo en deshidrogenación oxidativa (DHOX) de parafinas ligeras aún tienen poca aplicación [1, 9].

Un catalizador adecuado para este tipo de reacciones (DHOX), debe proveer una fuente controlada de oxígeno que logre activar a los alcanos a bajas temperaturas, a las cuales los productos no se degraden tan rápidamente [6, 8, 10].

Los catalizadores máxicos vanadio-fósforo-oxígeno (VPO), principalmente la fase cristalina  $(VO)_2P_2O_7$ , característica de  $V^{4+}$ , están siendo propuestos para la reacción de DHOX de hidrocarburos  $C_2-C_4$ , mostrando buena selectividad pero baja actividad [2]. Entre las propiedades químicas de mayor relevancia para este tipo de procesos se encuentra la acidez, y las características redox, las cuales se ha reportado en la literatura que están estrechamente ligadas con la actividad y selectividad hacia la formación de olefinas, así como en la producción de óxidos de carbono [1, 9]. Se ha intentado modificar las propiedades ácidas y básicas de los catalizadores a base de óxidos de vanadio, incorporando diferentes promotores, usualmente iones alcalinos [10], que obstaculizan la reducibilidad de los

---

---

catalizadores disminuyendo así la actividad e incrementando la selectividad hacia olefinas.

Los precursores de VPO, se pueden obtener por las siguientes vías de síntesis: a) en medio acuoso (usando diferentes tipos de ácidos) y b) en medio orgánico (utilizando alcoholes orgánicos), en los dos casos se adiciona  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % como fuente de fósforo [3, 4, 7, 11, 12].

Los factores que regulan las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de VPO son: (i) método de preparación: medio acuoso u orgánico, los cuales llevan a la formación del  $\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  como fase precursora, (ii) medio de activación: atmósfera inerte u oxidante, (iii) condiciones catalíticas [4].

En este trabajo se presenta la síntesis de VPO, preparados en medio orgánico, evaluando sus propiedades fisicoquímicas (estructura, textura y acidez) por diferentes técnicas de caracterización (ATG-ATD, DRX, titulación redox, fisorción de nitrógeno, TPD- $\text{NH}_3$ , titulación potenciométrica con *n*-butilamina, descomposición del 2-propanol, microcalorimetría, FT-IR) y finalmente estudiando su comportamiento en la DHOX de propano.

## 1.1. Planteamiento del problema

Existen pocos procesos para la obtención de olefinas ligeras y los porcentaje de conversión de éstas son relativamente bajos. Además, las condiciones de operación como la temperatura y la presión son elevadas, lo que genera grandes consumos de energía para que la materia prima (hidrocarburos ligeros,  $C_2-C_4$ ) sea transformada a sus respectivos productos; requiriendo un alto costo de inversión.

Los productos principales de la desintegración catalítica, son carburantes y una mínima producción de olefinas. Este tipo de proceso desactiva el catalizador a causa de la deposición de coque, lo cual lleva a que se requiera una regeneración del material.

En la desintegración en presencia de hidrógeno no hay producción de olefinas. Ahora bien, la principal fuente de olefinas es el craqueo térmico, aunque se requiere de un alto consumo de energía, lo que genera un elevado costo de producción.

Por otra parte, la oxidación total de la carga acompaña a la deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras, produciendo principalmente  $CO_2$  y  $H_2O$ ; lo anterior ha motivado la búsqueda de materiales catalíticos más selectivos hacia olefinas, como es el caso de los catalizadores de vanadio-fósforo-oxígeno.

## 1.2. Justificación

Actualmente la demanda de hidrocarburos insaturados ha tenido mayor auge en el desarrollo de la industria química, siendo el etileno y propileno las olefinas más importantes para la obtención de productos petroquímicos.

La deshidrogenación oxidativa (DHOX) de hidrocarburos ligeros, es una alternativa viable para la producción de olefinas, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, la cual favorece su desarrollo a temperaturas bajas.

Además, la búsqueda de nuevos materiales catalíticos basándose en vanadio combinada con soportes como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , etc., está siendo estudiada para la reacción de DHOX de parafinas ligeras.

En los últimos años, los catalizadores a base de vanadio-fósforo-oxígeno (VPO) han sido estudiados para la oxidación de *n*-butano a anhídrido maleico, sin embargo, se ha aplicado poco al estudio de la DHOX de hidrocarburos de cadenas cortas ( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ).

En este trabajo, se plantea el estudio de catalizadores de vanadio-fósforo-oxígeno y vanadio-titania preparado por medio orgánico, para la deshidrogenación oxidativa de propano, la cual se lleva a cabo en condiciones relativamente suaves de presión y temperatura.

### 1.3. Objetivos

#### 1.3.1. *General*

Desarrollar catalizadores básicos de vanadio-fósforo-oxígeno (VPO) y soportados en  $\text{TiO}_2$  para la deshidrogenación oxidativa de propano.

#### 1.3.2. *Objetivos específicos*

- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales:
  - Pérdida de peso por análisis termogravimétrico y termodiferencial (ATG-ATD).
  - Estructurales por difracción de rayos X (DRX).
  - Estado de oxidación por titulación redox.
  - Texturales por fisisorción de nitrógeno.
  - Acidez total por termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>).
  - Grupos funcionales mediante FT-IR.
- Implementar el sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa de propano.
- Determinar experimentalmente las variables de operación en el proceso de deshidrogenación oxidativa de propano:
  - Temperatura de reacción.
  - Alimentación (propano/gas inerte/gas oxidante).

---

---

#### 1.4. Bibliografía

- [1]. Martra G., Arena F., Coluccia S., Frusteri F. y Parmaliana A., Factors controlling the selectivity of  $V_2O_5$  supported catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane, *Catalysis Today*, **63**, 197-207, 2000.
  - [2]. Ciambelli P., Lisi L., Patrono P., Ruoppolo G. y Russo G.,  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  and  $Fe(H_2O)_x(VO)_{1-x}PO_4 \cdot 2H_2O$  supported on  $TiO_2$  as catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane, *Catalysis Letters*, **82**, 243-247, 2002.
  - [3]. Mamoru A., Oxidation activity and acid-base properties of  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  catalysts, *Applied Catalysis*, **28**, 223-233, 1986.
  - [4]. 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.
  - [5]. Melo F., López Nieto J. M., Vivancos J. L., Dejoz A. y Vázquez M. I., Estudio comparativo de la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano y butenos sobre catalizadores basados en óxido de vanadio soportado, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 869-874, 1998.
  - [6]. Murgia V., Sham E. L., Farfán Torres E. M. y Gottifredi J. C., Deshidrogenación oxidativa de *n*-butano sobre catalizadores  $V/Al_2O_3$ . Parámetros que afectan la selectividad y distribución de productos, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1249-1254, 1998.
  - [7]. 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.
  - [8]. Soler J., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J., López Nieto J. M., Catalizadores de vanadio soportados para la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano en reactor redox de lecho fluidizado, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 881-886, 1998.
- 
-

- [9]. 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.
- [10]. 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.
- [11]. 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.
- [12]. 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.

## CAPITULO II

### 2. ANTECEDENTES

Las olefinas son sustancias reactivas que se encuentran en el gas natural y en el petróleo, aunque sólo en pequeñas cantidades. Para aplicación en procesos industriales como materia prima se tienen que obtener por determinados procesos que involucran la ruptura de enlaces covalentes en moléculas saturadas. La producción de olefinas de  $C_3$  y  $C_4$ , a partir de sus correspondientes parafinas, es de gran interés para la industria petroquímica, ya que permite aprovechar materias primas de bajo costo para la obtención de productos con mayor valor agregado [1-5].

Los productos olefínicos se pueden obtener principalmente del petróleo natural por los tres tipos de procesos de transformación: los catalíticos, los catalíticos hidrogenantes y craqueo térmico.

El craqueo catalítico sirve para transformar fracciones con temperaturas de ebullición elevadas en parafinas saturadas ramificadas, así como naftenos y aromáticos. La cantidad de olefinas obtenidas es relativamente pequeña, por lo cual el craqueo catalítico se aplica preferentemente a la obtención de carburantes [6]. Los catalizadores de craqueo son los silicatos de aluminio con aditivos activantes de  $Cr_2O_3$  (DCT-catalizador = desintegración catalítica termoformadora – proceso de la Mobil Oil) o  $MnO$  (catalizador Houdry). En las nuevas instalaciones se emplean silicatos aluminicos cristalinos en forma de zeolitas, bien sea en sus formas protónicas o intercambiadas con tierras raras.

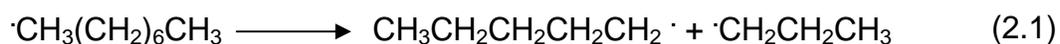
El craqueo catalítico de hidrocarburos en presencia de hidrógeno, además de procesar fracciones de elevado punto de ebullición, usa como materia prima los

---

---

residuos que pueden transformarse en productos volátiles ligeros [7]. La composición del producto depende del material de partida, del tipo de catalizador empleado y de las condiciones del proceso y se puede orientar hacia la obtención de GLP (gas licuado de petróleo), isobutano, gasolina, nafta hasta gasóleo, respectivamente. Como catalizadores para este proceso de craqueo, se emplean sistemas bifuncionales de hidrogenación deshidrogenación metálicos (por ejemplo, Co-Mo o Pd-Pt) y componentes ácidos para craqueo (por ejemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  y también en forma de zeolitas) en presencia de hidrógeno. Las condiciones del proceso con 270-450 °C y 81.58 a 203.95 kg/cm<sup>2</sup>, exigen relativamente altos costos de inversión, además, del consumo de alrededor de 300 a 500 m<sup>3</sup> de hidrógeno por tonelada de materia prima que hay que proporcionar por procesos de obtención especiales, ya que sus necesidades no se pueden cubrir con el de la refinería.

La principal fuente de olefinas en la actualidad es la desintegración térmica. Se trata de una disociación radical de los hidrocarburos, que se realiza en su mayoría bajo presión y a temperaturas de 400-500 °C. Los principios de un proceso de desintegración se pueden explicar tomando como ejemplo el n-octano de la forma siguiente: inicialmente se presenta la disociación térmica, la cual empieza con la homólisis de un enlace C-C y formación de dos radicales libres:

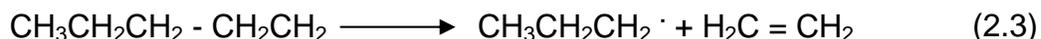


Ambos radicales ahora sustraen un átomo de hidrógeno de otra molécula de n-octano y con ello se produce un nuevo radical y un alcano de cadena corta:



La sustracción de hidrógeno ocurre preferentemente en un átomo de C secundario y en todos los átomos de C secundarios con la misma probabilidad puesto que los átomos de hidrógeno en carbonos secundarios tienen una energía de

enlace inferior a la C-H de los grupos CH<sub>3</sub>. Ambos radicales o el *n*-octil pueden también experimentar una β escisión y dar origen a etileno y, respectivamente, propeno y un radical alquilo de cadena más corta:



Los procesos de disociación incluyen variaciones en el contenido de H<sub>2</sub> y del esqueleto carbonado. Entre las primeras se encuentran la deshidrogenación y la transferencia de H<sub>2</sub> de las fracciones de hidrocarburos ricos en H<sub>2</sub> (volátiles) y las segundas pertenecen a la escisión de cadenas procedentes de las fracciones más pobres en hidrógeno y de mayor peso molecular [8].

Desde el punto de vista termodinámico, todos los hidrocarburos saturados e insaturados pueden considerarse inestables respecto a sus elementos a las temperaturas empleadas en la industria para la escisión de los mismos. Esto significa que en una reacción de pirólisis al alcanzar el equilibrio termodinámico se produciría la completa descomposición del hidrocarburo en carbono e hidrógeno.

La alta conversión de hidrocarburos saturados a hidrocarburos insaturados es una búsqueda ardua en el aspecto económico y científico. El desarrollo de catalizadores, los cuales a condiciones suaves de temperatura y en presencia de oxígeno, activen los alcanos ligeros y promuevan una alta selectividad hacia las olefinas correspondientes.

Contrariamente a lo que sucede en las reacciones de hidrogenación, bajas presiones y altas temperaturas favorecen los procesos de deshidrogenación. Así, las parafinas con menos de seis átomos de carbono se transforman en las correspondientes olefinas a presión atmosférica y temperaturas de 600 °C.

---



---

Las reacciones de deshidrogenación son muy endotérmicas; generalmente se llevan a cabo en reactores de lecho fijo, con objeto de suavizar el gradiente negativo de temperatura que se establece a lo largo del reactor. El calor que es necesario se suministra por calentamiento de la alimentación.

Entre los procesos de deshidrogenación catalítica más interesantes desde el punto de vista industrial, se encuentran la obtención de olefinas a partir de parafinas, la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno [9-11] y la producción de ciertos aldehídos a partir de los alcoholes correspondientes [12-15].

Por hacer mención, algunos trabajos sobre la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno, Geisler y col. (2003), desarrollaron catalizadores para la deshidrogenación oxidativa del etilbenceno, obteniendo estireno con una productividad del 80.2 %, lo contrario de Zhyznevskiy y col. (2003), los cuales alcanzaron una máxima productividad a estireno del 97.7 %, obviamente con diferentes materiales preparados de forma distinta, así como condiciones de reacción.

La producción de hidrocarburos insaturados tiene gran importancia en el desarrollo de la industria química [2, 16]. Entre los hidrocarburos insaturados el etileno y propileno son, en la actualidad, las sustancias más importantes de la química orgánica.

En años próximos se prevé que la tasa de crecimiento será mayor para el propileno que para el etileno, ya que un mayor empleo de hidrocarburos de temperatura de ebullición alta en procesos de disociación desplaza a favor del propileno la proporción de olefinas producidas. El propileno ha empezado a desempeñar un papel importante en la industria química en parte debido a su fácil obtención a partir del petróleo y del gas natural [6].

---

---

Actualmente se dispone en grandes cantidades de ambas olefinas a partir de la disociación térmica de hidrocarburos saturados. La capacidad de instalaciones industriales para etileno y propileno alcanzan aproximadamente 600 000 toneladas al año de etileno y alrededor de 300 000 toneladas al año de propeno [8].

Los alcanos ligeros ( $< C_6$ ) son relativamente abundantes en el gas natural y constituyen una fuente de alimentación económica para la producción de alquenos.

### **2.1. Catalizadores para deshidrogenación oxidativa de alcanos**

Un catalizador adecuado para este tipo de reacciones debe: (1) poder activar el alcano, probablemente rompiendo enlaces C-H; (2) interaccionar débilmente con los alcanos de modo que los productos de la hidrogenación no experimenten otras reacciones; (3) discriminar rotura de enlaces C-H pero no enlaces C-C [17].

El uso de catalizadores capaces de aportar oxígeno de su estructura favorece también la selectividad a productos intermediarios de oxidación, pero se crea el problema del agotamiento del catalizador. Como solución este se debe regenerar en un reactor separado y hacerlo recircular continuamente entre el reactor y el regenerador. Este modo de trabajar, con variantes, se ha utilizado en diversas oxidaciones selectivas. No obstante, supone elevados costos de inversión, dado que son necesarios dos lechos, y de operación, pues ha de circular gran caudal de sólidos entre ambos [18].

Muchos catalizadores descritos en la literatura son basados en óxido de vanadio como componente activo [19-23]. En los últimos años, se han publicado algunos estudios sobre la deshidrogenación oxidativa (DHOX) de butano empleando óxidos metálicos como catalizadores. Se pueden destacar las investigaciones realizadas sobre óxidos mixtos V-Mg-O [16, 24-26]. También, existen estudios sobre

---

---

la deposición de V-P-O sobre MCM-41 [27, 28], alúmina [13, 29-31], y  $\text{AlPO}_4$  [32], entre otros [33-35]. Estos catalizadores de vanadio con diferentes soportes en la DHOX de alcanos ( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ) dependen de la naturaleza del soporte, el método de preparación y la cantidad de vanadio [36, 37]. Por otro lado, los catalizadores del tipo VPO másicos, principalmente la fase cristalina  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , característica de  $\text{V}^{4+}$ , están siendo propuestos para la DHOX de hidrocarburos de cadenas cortas. En la *Figura 2.1*, se muestra la estructura que forma el vanadio con el oxígeno:

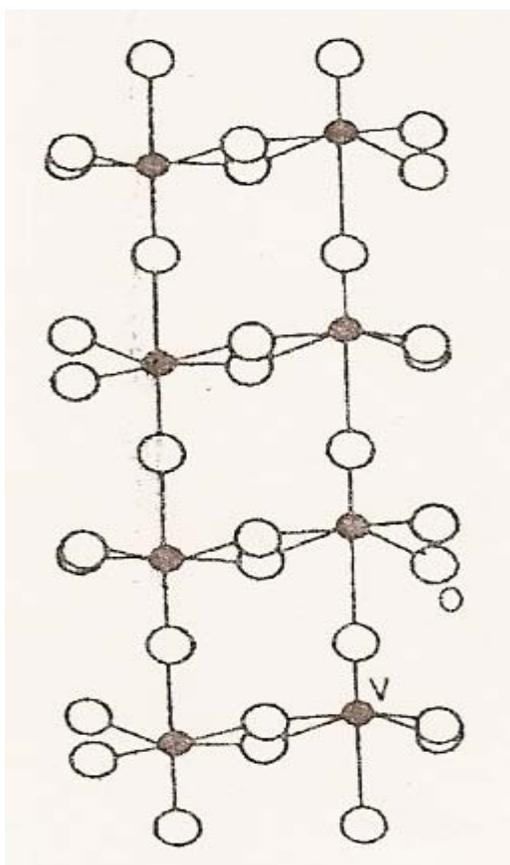


Figura 2.1. Estructura del  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ . No se muestran los átomos de P [39].

Los catalizadores basados en óxido de vanadio soportado sobre óxidos metálicos son activos y selectivos para DHOX de alcanos de bajo peso molecular. Aunque se ha sugerido el empleo de diferentes soportes, parece que existe una

correlación entre las características ácido-base del soporte y la selectividad en procesos de DHOX. En efecto, se ha observado que la selectividad a productos de deshidrogenación oxidativa depende, además del contenido de vanadio del catalizador y las propiedades redox de los mismos, de la naturaleza ácido-base del soporte y del alcano alimentado [38].

Garbassi y col. (1985), sintetizaron precursores de VPO para la oxidación de hidrocarburos a anhídrido maleico, estos materiales fueron activados en aire y algunos en una mezcla de hidrocarburo 1 % buteno en temperaturas de 367-397 °C a diferentes velocidades de calentamiento. Utilizaron como agente reductor  $N_2H_4$  para el  $V_2O_5$  ( $V_2O_5/N_2H_4 = 1.33-2.15$ ) y haciéndolo reaccionar con el  $H_3PO_4$ , con relación atómica P/V = 0.8 a 1.3 (Figura 2.2).

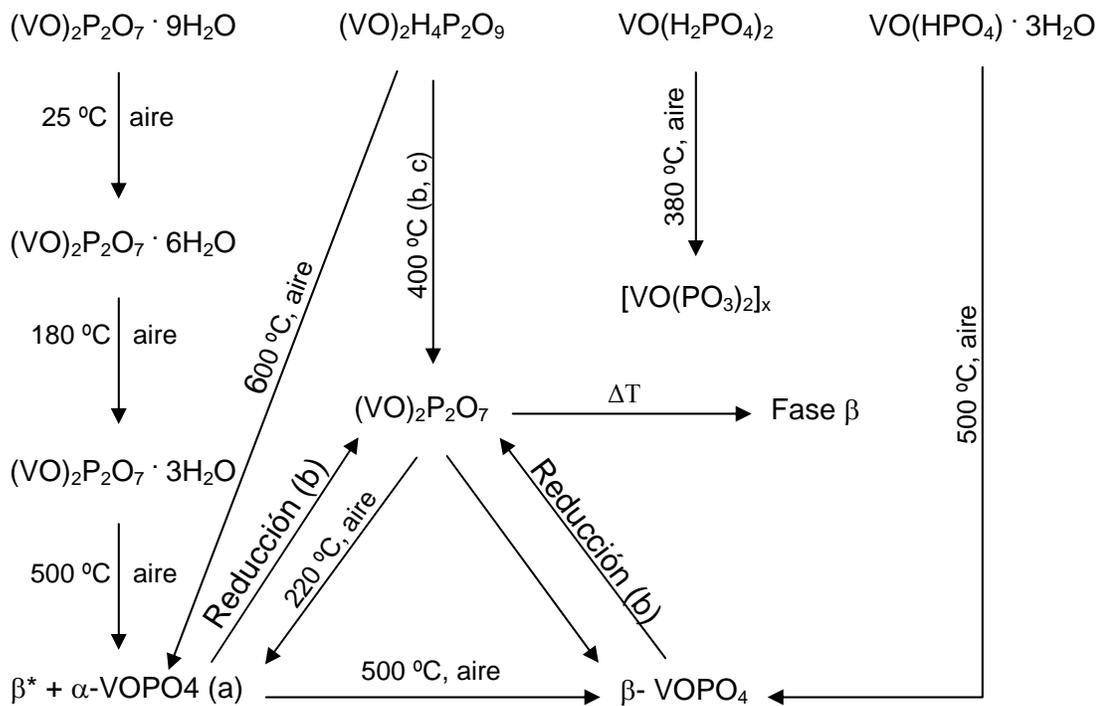


Figura 2.2. Fases relacionadas al vanadio-fósforo-oxígeno: (a) Depende de la fase precursora la distribución de productos; (b) Mezcla buteno/aire; (c) Transformación sin cambio en la morfología de la partícula.

---

---

Las fases presentes en los precursores fueron:  $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VO}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y una no identificada. Además, obtuvieron fases intermedias y finales del activado  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-VOPO}_4$ ,  $\beta\text{-VOPO}_4$  y la fase  $\beta^*$  (*figura 2.2.*). A temperatura intermedia (150-280 °C) y  $P/V > 1.0$  la fase se estabilizaba en  $\text{V}^{4+}$ . Confirmaron que la naturaleza de los precursores es determinante para la composición final y la cristalinidad después de la calcinación de los precursores de VPO [40].

Abdelrazak y col. (1999), estudiaron los vanadatos de fósforo con fase  $\text{VOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  soportado en sílice, preparados por diferentes métodos, evaluando sus propiedades catalíticas en la oxidación del metanol, comparándolos con la fase obtenida a partir del  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Por medio de la reacción del metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) con 2-propanol y la posterior eliminación del amonio y el agua; obtuvieron el isopropóxido de vanadio [ $\text{VO}(\text{OR})_3$ ,  $\text{R} = 2\text{-propoxi}$ ], preparando 2 soluciones (i) alcóxido de vanadio, 1 M, en 2-propanol; (ii)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 M, en 2 propanol con agua (relación atómica,  $h = \text{H}_2\text{O}/\text{P} = 0, 3$  y  $10$ ). Además, con una relación  $V/P = 1.0$ . Cabe mencionar que usaron el mismo método de preparación para el tetrahidrofurano (THF) y éter dietílico, mezclando en las soluciones de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $h = 0$ ) y alcóxido de vanadio (1 M, para THF y 0.2 M para el éter dietílico). En el caso del  $\text{V}_2\text{O}_5$  en la fase  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fue preparado en medio acuoso de oxalato vanadil, obtenido por reacción del  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (32 g/L) con ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , 60 g/L), siendo calcinado a 450 °C con flujo de oxígeno durante 15 h ( $\text{VC} = 10$  °C/min,  $\text{O}_2 = 145$  mL/min).

La síntesis de vanadatos de fósforo por reacción del alcóxido de vanadio con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en medio orgánico provee áreas específicas hasta de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aunque, las áreas específicas más grandes se obtuvieron con solventes anhídrido como el éter dietílico y THF. Esto esta relacionado a una rápida velocidad de precipitación de estos solventes, llevando a una gran actividad específica en la oxidación del metanol pero una baja actividad intrínseca, la cual se mejora con los materiales  $\text{VOPO}_4$  sintetizados en 2-propanol. Todos los catalizadores tienen poca actividad en

---

---

comparación con el  $V_2O_5$  y exhiben ligeramente diferentes selectividades, indicando que poseen sitios ácidos fuertes. Por otro lado, los vanadatos de fósforo que fueron dispersados sobre sílice por reacción del  $H_3PO_4$  con el alcóxido en 2-propanol, fueron más activos que los catalizadores másicos, atribuido a la alta dispersión de la fase del fosfato de vanadio [41]. En la *Figura 2.3* se presenta las etapas de la oxidación del metanol, estudiada por Abdelrazak y col. (1999):

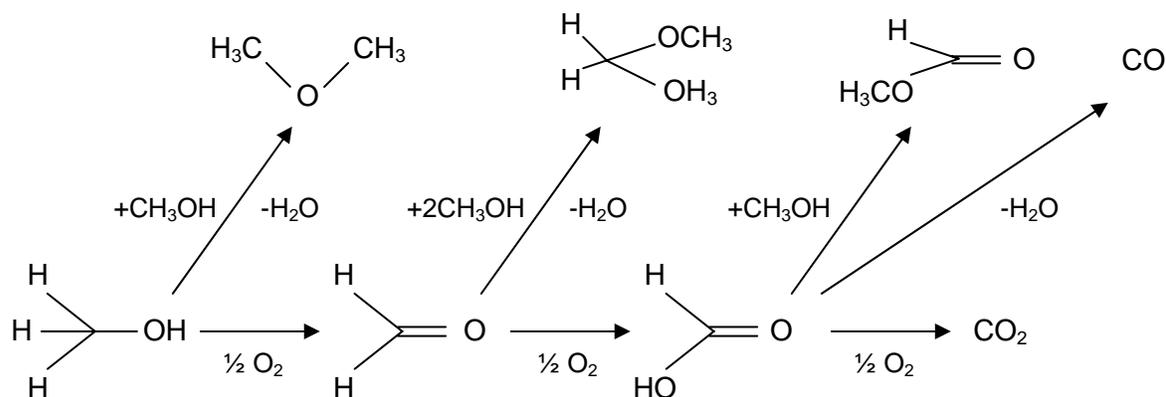


Figura 2.3. Etapas de la oxidación del metanol.

## 2.2. Deshidrogenación oxidativa de alcanos

Una vía atractiva para la obtención de olefinas es la deshidrogenación oxidativa [42, 43]. Siendo los productos de oxidación los de mayor valor comercial. Por ejemplo, el butano se puede oxidar a buteno, butadieno, butanodiol, croton aldehído, furano, anhídrido maleico y a otros productos, además, de los óxidos del carbono [43]. Prácticamente todos estos productos parciales de la oxidación son muy útiles. Sin embargo, un proceso económicamente viable debe alcanzar alta selectividad en la producción de solamente uno de estos productos posibles. En general, los productos parciales de la oxidación pueden ser clasificados en dos grupos: los productos de deshidrogenación, en el cual la oxidación se lleva a cabo

por el retiro de los átomos del hidrógeno de la molécula, y los productos oxigenados, en los cuales los átomos de oxígeno son incorporados dentro de la molécula [17, 44].

Las reacciones de deshidrogenación se pueden realizar en ausencia del oxígeno gaseoso, hay procesos comerciales usando catalizadores del Cr-Al-O. En estos procesos, la coquización es generalmente severa, y los catalizadores necesitan ser regenerados cada varios minutos. El proceso también está limitado por el equilibrio termodinámico de producción tal que se requiere alta temperatura en exceso (600 °C) para obtener altas conversiones. La alta temperatura, rompe o desintegra fácilmente el hidrocarburo a hidrocarburos más pequeños. Por lo cual hay sitio para la mejora en el proceso de deshidrogenación selectiva de alcanos [17].

Las reacciones catalíticas de deshidrogenación también se pueden realizar en presencia del oxígeno gaseoso o un gas promotor [45]. Entonces, otras reacciones competentes están presentes, incluyendo la formación de productos oxigenados y la combustión a los óxidos del carbón. Además, las reacciones de oxidación en fase de gas pueden también ser importantes a temperaturas suficientemente altas.

Puesto que la deshidrogenación no implica la formación de un enlace C-O, mientras se forman oxigenados, es posible que regulando la reactividad de los iones del oxígeno de un catalizador, la selectiva de los productos de deshidrogenación y oxigenados pueden ser controlados [39, 46-48].

Para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa de una manera selectiva hacia los productos intermediarios es fundamental, además de utilizar un catalizador adecuado, el uso de un reactor que favorezca la reacción catalítica de manera eficaz y controlada. El uso de reactores de lecho fluidizado supone una ventaja ya que se evitan grandes aumentos de temperatura en el reactor, dada su isotermicidad y los altos coeficientes de transmisión de calor [38].

---

---

Beretta y col. (2001), estudiaron la reacción de deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras para la producción de olefinas con tiempos de contacto cortos, usando un catalizador comercial de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; utilizaron un reactor anular de cuarzo (DI = 7 o 9 mm) el cual tiene insertado un tubo (DE = 4.75 mm) coaxial donde se coloca el catalizador en capas de 5-15 mm (pocos miligramos), con un GHSV = 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> L (NTP)/(kg<sub>cat</sub>·h). En el caso de la deshidrogenación oxidativa de etano se realizaron con una alimentación total de 120 cm<sup>3</sup> (NTP)/min (T = 25 °C y P = 1 atm), composición molar de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1/4, la capa del catalizador en el lecho fue de 13 mm (15 mg) y un GHSV = 480 000 L (NTP)/(kg<sub>cat</sub>·h).

El principal factor que llevó a la oxidación total de etano a CO<sub>x</sub> fue el contenido de Pt en el soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A temperaturas de 200 °C se observaron conversiones de etano (25 %) y oxígeno (80%), manteniéndose constantes hasta 550-600 °C, aunque por arriba de 700 °C se incrementó la conversión de etano. Por otro lado, a bajas temperaturas existe altas selectividades hacia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O; disminuyendo a 400 °C, llevándose a cabo progresivamente la formación de CO e H<sub>2</sub> con el aumento de la temperatura, aunado a una oxidación parcial del etano [49].

### 2.3. Deshidrogenación oxidativa de etano

Lisi y col. (2001), llevaron a cabo la deshidrogenación oxidativa de etano mediante catalizadores de ortofosfato vanadil máxicos y altamente dispersados en soportes de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>. El catalizador máxico VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (VOP) fue preparado por reflujo del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) y agua destilada durante 16 h (método Ladwig); los soportes (TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>) fueron impregnados por humedad incipiente (disolviendo el VOP en agua), con relación VOP/Ti = 9 y 40 % peso y VOP/Si = 15 % peso, siendo secado a 80 °C y calcinado a 550 °C en atmósfera de aire durante 3 h. La actividad catalítica se realizó en un microreactor de lecho fijo operado a presión atmosférica. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC) Hewlett-

---

---

---

---

Packard serie II 5890, equipado con detector de conductividad térmica (TCD) y detector de ionización de flama (FID) para el O<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> e hidrocarburos, respectivamente. La concentración de O<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> fueron medidos por un analizador continuo en línea Hartmann & Braunn URAS 10E. La composición de alimentación fue 4 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y 2 % O<sub>2</sub> en balance de He, tiempo espacial de 0.003-0.18 g·s/N/cm<sup>3</sup> y temperatura de reacción entre 450-550 °C. Se obtuvo 3 % de error experimental en el balance de carbono para todos los experimentos.

La dispersión de la monocapa de VOPO<sub>4</sub> en el soporte provee un aumento en la reducibilidad del vanadio, lo que lleva a incremento del 20 % en la actividad catalítica de la DHOX de etano para todos los materiales. La modificación de la fase activa es inducida por la fuerte interacción con el soporte, además, afecta la selectividad a etileno (60-80 %). En todas las pruebas catalíticas solo se detectó C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>. El VOP másico mostró baja actividad con alta selectividad a 550 °C (velocidad de consumo del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> < 10<sup>-8</sup> mol/m<sup>2</sup>·s). Al aumentar el tiempo de contacto se incrementa la selectividad hacia CO y la conversión de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y la selectividad C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> disminuyen considerablemente [50].

Ciambelli y col. (2002), estudiaron el efecto del hierro sobre el VOPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O másico (VOP) y soportado en TiO<sub>2</sub> para la reacción de deshidrogenación oxidativa de etano, donde el VOP fue preparado por reflujo de 10 g de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en 300 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3.3 mol/dm) y la mono sustitución del compuesto de fosfato vanadil de hierro de formula Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>0.23</sub> · (VO)<sub>0.77</sub>PO<sub>4</sub> · 2.3H<sub>2</sub>O se prepararon por la adición de una previa solución de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O con relación molar V/Fe = 10.3 (FeVOP). Con la solubilidad en agua del VOP (9.6 % peso) y la suspensión del FeVOP (9.6 % peso) en agua se soportaron sobre TiO<sub>2</sub> (120 m<sup>2</sup>/g), siendo calcinados a 550 °C en atmósfera de aire durante 3 h. Las pruebas de actividad se llevaron a cabo en un microreactor de cuarzo de lecho fijo operando a presión atmosférica y 550 °C, composición de alimentación 4 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y 2 % O<sub>2</sub> en balance de He, tiempo de contacto 0.006 - 0.03 g·s/N/cm<sup>3</sup>; para los catalizadores soportados (120 mg) y 0.3 -

---

---

---

---

1.2 g s N/cm<sup>3</sup>; para los catalizadores máxicos (1.5 g). Los productos de reacción se analizaron en un GC-Hewlett-Packard serie II 5890 TCD y FID; para análisis de O<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> e hidrocarburos, respectivamente. La concentración de O<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> fueron medidos por un analizador continuo en línea Hartmann & Braunn URAS 10E. En una trampa de sílice se retuvo el agua producida en la reacción.

La fase activa fue dispersada uniformemente sobre el soporte, además, la parcial sustitución del hierro (Fe<sup>3+</sup>) por los grupos VO<sup>3+</sup> en el ortofosfato vanadil y la dispersión del soporte modifican significativamente las propiedades ácidas y redox del catalizador máxico y la TiO<sub>2</sub> soportada. En todas las pruebas de actividad se observaron C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>. La actividad del soporte (TiO<sub>2</sub>) es insignificante comparado con los catalizadores máxicos (VOP y FeVOP); el VOP presenta baja actividad pero alta selectividad en el proceso de deshidrogenación oxidativa de etano y el FeVOP tuvo una actividad significativa, atribuido al aumento del área específica por la incorporación del Fe en los materiales máxicos y posibles sitios ácidos involucrados, no presentes en los catalizadores sin dopar. Este efecto es poco significativo en los materiales de TiO<sub>2</sub> soportados, debido a la fuerza que domina la interacción vanadio-titanio, los cuales influyen en la reducibilidad y acidez del fosfato vanadil promoviendo una alta actividad de doble orden de magnitud que los correspondientes catalizadores máxicos [51].

Solsona y col. (2003), prepararon catalizadores máxicos de VPO y dopados (Me = Zr, Bi y La-Bi), para estudiarlos en la oxidación de etano. Estos materiales fueron sintetizados en medio butanol con adición simultánea de óxido de vanadio, ácido *o*-fosfórico y el correspondiente nitrato metálico. Usando relaciones atómicas de los componentes P/V = 1.15, Me/V = 0.025-0.3 (Bi), 0.018-0.182 (Zr) y 0.2-0.3 (La + Bi). La masa activa del precursor fue separada por evaporación del solvente y secado en vacío (0.010-0.012 Mpa) incrementando la temperatura paulatinamente hasta 270 °C. Los materiales fueron activados in situ a 500 °C durante 4 h en condiciones de reacción.

---

---

Los materiales másicos y dopados presentaron una alta selectividad en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno, sin observarse productos de oxidación parcial, siguiendo una ruta de oxidación como se muestra en la *Figura 2.4*. La adición de Bi o Zr aumentó el área superficial en los catalizadores llevando a un incremento tanto en la actividad como en la selectividad a etileno, especialmente los catalizadores que contenían Zr, favorecido por el decremento en la energía de enlace del electrón 1s del O, el cual lleva a una abstracción del protón de la molécula de etano y aumentando la velocidad de oxidación del mismo. El catalizador con mayor selectividad presentó la fase cristalina  $(VO)_2P_2O_7$ . Por otro lado, se observó una caída en la conversión y selectividad con los VPO dopados con La-Bi, el cual presentaba la fase  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub>, debido a la modificación de las propiedades superficiales acido-básicas de los catalizadores, por el decremento en la fuerza de los centro ácidos Lewis, llevando a un incremento en la selectividad a etileno, con un 18-19 % mol y productividad alrededor de 80 g C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> [52].

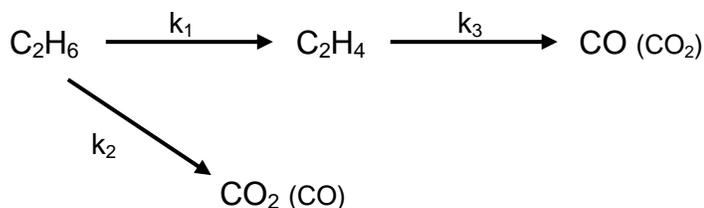


Figura 2.4. Ruta de oxidación de etano con catalizadores VPO másicos y dopados (Me = Zr, Bi o La-Bi).

## 2.4. Deshidrogenación oxidativa de propano

Castiglioni y col. (1998), estudiaron el comportamiento de varios ortoniobios de tierras raras en la deshidrogenación oxidativa de propano, haciendo una comparación de la actividad con los ortovanadatos de tierras raras. Los ortoniobios de tierras raras (LnNbO<sub>4</sub>) se prepararon mezclando dos soluciones etanólicas, una

de nitrato de tierra rara respectivo con otra  $\text{NbCl}_5$ , en cantidades estequiométricas, llevándose a un  $\text{pH} = 9$  con solución de amoníaco, el precipitado obtenido fue lavado, secado a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h, calcinado 5 h a  $360\text{ }^\circ\text{C}$  y 3 h a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Los ortovanadatos de tierras raras ( $\text{LnVO}_4$ ) se prepararon según una técnica usada en trabajos anteriores [54]. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de cuarzo en forma de "U" con diámetro externo = 8 mm, los volúmenes pre y postcatalítico del reactor se llenó con partículas de cuarzo, para minimizar la actividad catalítica del propio reactor. Se usó una mezcla reactiva de 10 %  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 10 %  $\text{O}_2$  y 80 % He, con flujo total de 3 L/h, masa de catalizador de 0.5 g, los productos se identificaron en línea con un GC DELSI DI 200, equipado con TCD y dos columnas: HAYESEP R (2 m x 1/8 pulg SS) y CARBOSIEVE SII (2 m x 1/8 pulg SS), el primero analizó  $\text{CO}_2$ , hidrocarburos  $\text{C}_1\text{-C}_4$  y compuestos oxigenados  $\text{C}_1\text{-C}_3$ ; el segundo  $\text{O}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ .

Observaron que los ortoniobios de tierras raras son activos en la DHOX de propano, aunque en menor grado que los ortovanadatos, debido a que el  $\text{LnNbO}_4$  operan por un mecanismo distinto a los ortovanadatos, por la existencia de lagunas paramagnéticas creadas en la matriz del catalizador, es decir, no hubo cambios en el estado de oxidación del niobio ni del lantano ( $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{La}^{3+}$ ), lo contrario con los vanadatos, donde se detectó la presencia de  $\text{V}^{4+}$  [53].

Por otro lado, Barbero y col. (1998), sintetizaron catalizadores basados en Sm-V-O para la deshidrogenación oxidativa a propileno. El  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  se disolvió en  $\text{HNO}_3$  y se depositó por humedad incipiente sobre  $\text{V}_2\text{O}_5$  (se obtuvo de la calcinación del  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h) con relación de 1, 3, 6 y 12 % mol de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , respectivamente, secadas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (1 h), calcinadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (3 h) y estabilizadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. También sintetizaron otro material ( $\text{SmVO}_4$ ) por el método citrato, a partir de soluciones acuosas de  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , evaporándolo hasta la formación de un gel cristalino, secado a bajo vacío a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante toda la noche, posteriormente se calentó a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  para la descomposición del precursor orgánico y

---

---

finalmente se calcinó a 600 °C (3 h). La evaluación catalítica fue en un reactor de lecho fijo, presión atmosférica, temperatura de reacción 400-550 °C, relación molar de la mezcla reactante 1:1:25 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>:He), velocidad del flujo total = 100 mL/min, masa del catalizador de 1 g (tamaño de partícula entre 20 y 35 mallas); los productos de reacción se analizaron en línea en un GC Shimadzu GC9A equipado con un TCD, el cual usó dos columnas: Porapak Q (separó hidrocarburos y CO<sub>2</sub>) y carbón activado para CO, CH<sub>4</sub> y oxígeno.

Tomaron dos aspectos importantes para sus discusiones: la reducibilidad de los elementos involucrados y las transformaciones en el estado sólido, producto de la fuerte interacción dada la impregnación y la temperatura de calcinación. A medida que aumentó el contenido de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se incrementó el área específica, debido a la evolución del sistema hacia la formación de una fase mixta, aunque llevó a una reducibilidad del catalizador predominando la fase V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y SmVO<sub>4</sub>, por lo cual el Sm podría controlar la profundidad de la reducción del sistema a la vez que reaccionaría por medio de una reacción en el estado sólido para formar SmVO<sub>4</sub>. El progreso de esta reacción sería limitado alcanzándose una arquitectura final que no modificaría el desarrollo catalítico en cuanto a rendimiento a propileno, aunque si habría una pasivación del catalizador permitiendo que aumenté la selectividad [42].

Lemonidou y col. (2000), estudiaron el efecto de diferentes soportes y promotores alcalinos sobre el óxido de vanadio para la deshidrogenación oxidativa de propano. Los soportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y MgO fueron impregnados con 4 % peso V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> como precursor), secados y calcinados en aire a 600 °C durante 5 h. En la solución del precursor de vanadio se adicionó el promotor alcalino (nitrato de Li, Na, y K) con relación molar de A<sub>2</sub>O/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.25 (A = Li, Na, K). La evaluación catalítica se realizó a 450-500 °C, propano/oxígeno (1:1) y 0.05-0.5 g de catalizador. La mezcla reactante fue diluida con He (> 85 %).

---

---

Las especies de V, formaron monocapas altamente dispersas con la deposición de 4 % peso  $V_2O_5$  sobre  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , mientras que en MgO se formó la fase metavanadato de magnesio. La naturaleza de los soportes afectó la reducibilidad de especies V y gran parte la reducción. La deshidrogenación oxidativa de propano fue influenciada por la reducibilidad y la estructura de las especies V sobre la superficie.  $V_2O_5/TiO_2$  desarrollo más actividad, mientras que  $V_2O_5/Al_2O_3$  es más selectivo a propeno. La adición de metales alcalinos evitó la reducibilidad en el orden: no dopados>Li>Na>K y de esta manera se disminuyo la actividad catalítica. En gran parte este efecto depende de la naturaleza del promotor alcalino por su alta relación iónico. Aunque la selectividad a propeno se incrementa en presencia de los catalizadores dopados [55].

Barbieri y col. (2000), realizaron la mezcla de catalizadores de óxidos de V, Nb y Si obtenidos por sol-gel no hidrolítico, estudiando el comportamiento en la deshidrogenación oxidativa de propano. Se prepararon diferentes relaciones de V-Nb (1:1, 5:3, precursores:  $VO(OPr)_3$  y  $NbCl_5$ ), el óxido de V-Nb-Si (1:1:20, precursor:  $SiCl_4$ ). La parte experimental para la oxidación del propano, se realizó a 450 y 500 °C usando un reactor tubular en U, la composición de alimentación 8 %  $C_3H_8$ , 18 %  $O_2$  y 74 %  $N_2$  a presión atm, (1 g de catalizador, flujo total de 37 ml/min).

Obtuvieron conversiones (4.3-6.4 %) y selectividades bajas (13.7-42 %) con V-Nb en la deshidrogenación oxidativa de propano a 500 °C y 1 g de catalizador. Sin embargo, a 450 °C el sistema V-Nb incrementó la selectividad hasta 60 % de propeno. Además se realizaron mezclas físicas de  $V_2O_5+Nb_2O_5$  (1:1) mejorando la conversión y selectividad (21.1 % y 21.3 % respectivamente). La adición de  $\alpha-Sb_2O_4$  al V-Nb aumenta la conversión y selectividad a excepción de la relación (5:3 en solución con hexano); de igual manera sucedió con el catalizador preparado por mezcla física [56].

---

---

---

---

Martra y col. (2000), reportaron los factores que controlan la selectividad de los catalizadores a base de  $V_2O_5$  soportado en diferentes óxidos comerciales ( $Al_2O_3$ , zeolita H-Na/Y, MgO,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , evaluándolos en la deshidrogenación oxidativa de propano. La síntesis de los materiales fue por humedad incipiente de los óxidos comerciales con una solución de metavanadato de amonio a pH = 11, siendo secadas a 110 °C y calcinada a 600 °C durante 14 h en atmósfera de aire. La carga final de  $V_2O_5$  fue de 4.7-5.3 % peso. Las condiciones de reacción fueron: temperatura a 500 °C, presión de 0.987 atm, masa de catalizador de 0.01-0.25 g (diluido 1/10 en peso con SiC), mezcla de reactivos de composición molar 2:1:1:8 ( $C_3H_8:O_2:N_2:He$ ), flujo de 100 STP  $cm^3/min$  que es pasado por un microreactor de cuarzo en línea a un GC con 3 columnas analíticas.

Concluyeron que la naturaleza del soporte afecta fuertemente la dispersión, estructura y localización de sitios superficiales del vanadio, debido a que solamente el catalizador  $V_2O_5/SiO_2$  presenta cristales de  $V_2O_5$  y las demás muestras presentan fases segregadas, resultando que las especies  $VO_x$  estén altamente dispersas sobre las superficies de  $Al_2O_3$ , zeolita H-Na/Y, y  $SiO_2$  debido a su alta área específica, lo contrario con el  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  donde hubo poca dispersión con una pequeña monocapa de especies  $VO_x$ . La buena dispersión de especies  $VO_x$  llevó a la formación de sitios ácidos Bronsted V-OH para todos los catalizadores con excepción del MgO, indicando que los centros ácidos Bronsted V-OH se localizan en la vecindad de especies  $V^{5+}$  involucrados en los enlaces V=O y V-O-V, donde las moléculas de propano pueden ser adsorbidas en los sitios ácidos Bronsted, considerados como especies activas para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa llevando la selectividad hacia propeno. Esto llevó a selectividades hacia  $C_3H_6$  para todos los catalizadores alrededor del 30-70 %, a pesar de la baja conversión de  $C_3H_8$  que obtuvieron (2-5 %), lo contrario con los materiales  $V_2O_5/MgO$ , los cuales tuvieron baja selectividad, atribuida a la formación de la fase activa vanadato de magnesio que lleva a una oxidación total del propano [57].

---

---

---

---

Machli y col. (2002), investigaron el efecto de la adición de Mg sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores de vanadio (4.45 - 5.15 % peso, usando como fuente  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (anatasa) comerciales. La síntesis fue en medio acuoso usando una relación  $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{ácido oxálico} = 1/2$ , siendo secados a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  y calcinados en aire. En el caso de la adición de MgO, utilizaron una relación atómica  $\text{V/Mg} = 0.25$  ( $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), mezclado con la solución de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  y posteriormente procedieron a secarlo y calcinarlo. Los estudios de actividad lo realizaron en un reactor de cuarzo equipado con un termocople coaxial para monitorear la temperatura, con DI = 9 mm en la zona catalítica; donde antes y después de la sección catalítica el DI = 4 mm, la carga de los catalizadores fueron diluidas en igual cantidad con partículas de cuarzo. Antes de las pruebas los materiales fueron pretratados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min con flujo de oxígeno, la composición de la mezcla reactante fue 4.7/4.7/90.6 ( $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{He}$ ). Llevaron a cabo 2 series de experimentos: primero como función de la temperatura de reacción ( $300 - 550\text{ }^\circ\text{C}$ ), usando 0.1 g de catalizador y velocidad de flujo total de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ ; segundo la temperatura se mantuvo constante y se varió  $\text{W/F} = 0.002 - 0.3\text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ . Los productos de reacción se analizaron en línea en un GC Varian 3400 equipado con TCD, 3 columnas configuradas en bypass: 20% BEEA-20% DC 200/500, Porapak N-Chromosorb 106 y MS 5A.

La adición de Mg en el  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  y  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  modifica las propiedades y su desarrollo en la DHOX de propano, aunque el Mg no formó una mezcla de fases ni reaccionó con los soportes. El catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  mostró alta acidez con 10 % de sitios ácidos Bronsted y el resto tipo Lewis, lo que mejoró la actividad superficial específica a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , pero con la adición del Mg fue más selectivo a  $\text{C}_3\text{H}_6$  (67 %) a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ; la acidez fue mucho más baja en los  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  presentando solo sitios ácidos Lewis, generando poca actividad pero buena selectividad (58.2 %) a  $475\text{ }^\circ\text{C}$ , viéndose incrementada (63.6 %) a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de Mg. Además, a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con un  $\text{W/F} = 0.075$  se incrementa ligeramente la selectividad hacia la olefina

---

---

---

---

(67.8%,  $\text{MgV}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ) y  $W/F = 0.057$  lleva a selectividad del 65.5 % con el  $\text{MgV}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  [58].

Grzybowska y col. (2002), analizaron el efecto en las propiedades fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$  dopado con diferentes iones metálicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{W}^{6+}$ ), además, de la impregnación de una monocapa de vanadio. Usaron como soporte el  $\text{TiO}_2$  comercial en su fase anatasa, impregnados mediante soluciones de nitratos metálicos (Ca, Al y Fe) y tungstato de amonio (W), secados y calcinados a 750 °C durante 5 h con excepción del que contiene Fe (calcinado a 650 °C). El contenido de iones metálicos fue 5 % mol de Ca, Al, W y 1.4 % mol de Fe (límite de solubilidad en  $\text{TiO}_2$ ). El vanadio fue impregnado al soporte dopado por medio de una solución de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , seguido por el secado a 120 °C (5 h) y calcinado a 500 °C durante 5 h en atmósfera de aire. El contenido de vanadio fue 10 átomos/ $\text{nm}^2$ . Las condiciones de reacción: reactor de lecho fijo operado a 280 °C, este reactor de acero inoxidable (L = 120 mm, DI = 13 mm) fue conectado en línea a un GC, la mezcla de reacción 7.1 % vol. de propano en aire, masa del catalizador 1-2 g (tamaño de partícula 0.63-1 mm) diluido con partículas de cuarzo, tiempo de contacto 0.2 y 1 s (cambiando el flujo total de la mezcla).

Las propiedades fisicoquímicas y catalíticas se ven modificadas por la incorporación de metales, retardando la sinterización del  $\text{TiO}_2$  presentando áreas específicas de altas (31.3-38.9  $\text{m}^2/\text{g}$ ) que el soporte no dopado (17.7 y 22.5  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{V}/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , respectivamente). Asimismo, los soportes dopados e impregnados con la monocapa de vanadio tuvieron áreas específicas altas de 24.6-38.5  $\text{m}^2/\text{g}$ , lo cual sugiere que los dopantes obstaculizaron la parcial reducción del vanadio y probablemente llevó a una débil interacción entre el vanadio y el soporte. Teniendo como consecuencia que la actividad específica sea:  $\text{VFeTi} > \text{VWTi} > \text{VTi} > \text{VAITi} > \text{VCaTi}$  y la selectividad hacia propano incrementa en relación:  $\text{VCaTi} > \text{VAITi} > \text{VFeTi} > \text{VTi} > \text{VWTi}$ . Además, la selectividad se ve fuertemente afectada con la disminución en la acidez de los catalizadores:  $\text{VWTi} > \text{VTi} > \text{VFeTi} > \text{VAITi} > \text{VCaTi}$ , debido a la

---

---

fácil desorción del propeno sobre la poca acidez superficial, evitando la oxidación total de la olefina [59].

Blasco y col. (2004), estudiaron catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Sb, así como, sus propiedades catalíticas para la oxidación parcial de propano, encontrando que los catalizadores  $\text{MOVsbO}$  son relativamente selectivos para la formación de ácido acético. Sin embargo, el estudio de los correspondientes óxidos promovidos con Nb (incorporado en el bulk del catalizador) o K (incorporado en la superficie del catalizador) ayudaron a entender la influencia de las propiedades físico-químicas sobre las propiedades catalíticas. Los catalizadores fueron preparados hidrotérmicamente, a partir de un gel acuoso de sulfato de antimonio, heptamolibdato amónico, sulfato de vanadilo y oxalato de niobio, el cual fue secado a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y calcinado en corriente de  $\text{N}_2$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 h. En el caso de los catalizadores de K se incorporaron por impregnación del catalizador calcinado con una disolución acuosa de nitrato potásico y posteriormente se calcinaron a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  en  $\text{N}_2$  durante 1 h. llevaron a cabo ensayos catalíticos a presión atmosférica en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, con una mezcla de propano o propeno, oxígeno, agua y helio con una relación molar 4/8/30/58.

De la oxidación de propano sobre catalizadores  $\text{MoVSbO}$ , obtuvieron ácido acético como principal producto de oxidación parcial. La incorporación de pequeñas cantidades de niobio (relación molar Nb/Mo = 0.03) mejoró ligeramente la actividad catalítica, aunque no tiene efecto sobre la formación de ácido acrílico y la incorporación de potasio en la superficie de los catalizadores  $\text{MoVSbO}$  y  $\text{MoVSbNbO}$  modifica completamente las propiedades catalíticas del sólido, siendo el ácido acrílico el producto mayoritario de oxidación parcial [60]. Esto se debe a cambios importantes en el mecanismo de reacción, es decir, el dopar con K favorece la eliminación de los centros ácidos superficiales que son los responsables de la formación de ácido acético (el cual se produce mediante un mecanismo de hidratación-escisión de la olefina).

---

---

## 2.5. Deshidrogenación oxidativa de butano

Melo y col. (1998), estudiaron la deshidrogenación oxidativa de n-butano y butenos sobre catalizadores de vanadio soportado sobre óxido metálico con diferente carácter ácido-básico. La preparación de catalizadores se hizo por impregnación empleando una disolución acuosa de metavanadato amónico. Como soportes utilizaron óxidos puros de MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopada con potasio (Al+K), así como mezclas de óxidos de Mg-Al-O, obtenidas a partir de hidrotalcita (relación atómica Mg/(Al+Mg) = 0.75) o de espinela (Mg/(Al+Mg) = 0.25). Los catalizadores se calcinaron a 600 °C durante 4 h. Las condiciones para la reacción de deshidrogenación fueron a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo en el intervalo de temperaturas entre 400 y 600 °C.

Los resultados obtenidos indicaron que la selectividad del proceso depende del carácter ácido-base del catalizador, el cual promueve una mayor o menor velocidad de desorción de los intermediarios olefínicos adsorbidos produciendo una alta y baja selectividad en el proceso de deshidrogenación oxidativa. Los centros con propiedades redox (asociados a especies vanadio) son los responsables de las reacciones de DHOX, mientras que la presencia de centros metálicos sin vanadio serían los responsables de la formación de óxidos de carbono [38].

Soler y col. (1998), efectuaron un estudio comparativo del V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y V/MgO (20 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) para la deshidrogenación oxidativa de n-butano; en un lecho fluidizado convencional y en otro que opera en un proceso redox con diferentes parámetros de velocidad relativa a la de mínima fluidización, relación hidrocarburo:O<sub>2</sub>:gas inerte en la alimentación, temperatura y altura de lecho catalítico. Optimizaron el proceso obteniendo el mayor rendimiento a olefinas, siendo el catalizador V/MgO el que proporciona mejores resultados (25.8 % para el lecho fluidizado convencional y un 30.4 % para el proceso redox). Especial mención debe hacerse al rendimiento del producto más deshidrogenado (butadieno), el cual se

---

---

triplica al trabajar con separación de alimentaciones respecto a la coalimentación [18].

Murgia y col. (1998), estudiaron el comportamiento de catalizadores de  $V/Al_2O_3$  con diferentes contenido de vanadio (1.4, 2.7, 4.3 y 5.1 % peso) en la deshidrogenación oxidativa de n-butano. En la preparación del material utilizaron  $\gamma-Al_2O_3$  comercial de 170  $m^2/g$ , calcinada a 500 °C y posteriormente incorporaron el vanadio mediante impregnación sucesiva en un rotavapor. Los sólidos se secaron a 110 °C y fueron calcinados a 500 °C durante 16 h. Para la evaluación catalítica de los catalizadores utilizaron un microreactor alimentado con una mezcla 16/20/64 y 8/20/72 de oxígeno, n-butano y nitrógeno, respectivamente; con una velocidad espacial constante de 153 ml/min.

Los resultados indicaron que la selectividad a olefinas está fuertemente influenciada por el contenido de vanadio y la relación de alimentación  $O_2/n$ -butano. En general, observaron que las mejores selectividades y rendimientos se obtienen para los catalizadores de bajo contenido de vanadio (1.4 y 2.7 % V) a altas temperaturas, para relaciones de alimentación  $O_2/n$ -butano menores que 1. La selectividad esta controlada por la estructura de las especies vanadio a temperaturas de reacción menores que 450 °C y para temperaturas superiores existe además un control cinético [61].

Cabe mencionar que Murgia y col., hicieron una comparación de las reacciones de deshidrogenación oxidativa de propano y butano con los catalizadores de  $V/Al_2O_3$  y otro catalizador soportado en  $SiO_2$  ( $V/SiO_2$ ), teniendo el mismo contenido de vanadio que en su estudio anterior de deshidrogenación oxidativa de butano. Encontraron que los rendimientos máximos a olefinas son similares para los dos alcanos (propano y butano), logrando un 15 % a olefinas  $C_4$  con  $V1.4/Al_2O_3$  a 567 °C; mientras que, para propano se alcanza un rendimiento del 14 % a 550 °C con  $V2.7/Al_2O_3$ . Aunque, cuando utilizaron como soporte el  $SiO_2$  este interaccionó

---

---

muy débilmente con el vanadio, haciéndolo menos activo independientemente del método de preparación.

Sin embargo, el comportamiento catalítico de los dos alcanos es diferente, ya que la reacción de n-butano es muy sensible a la estructura, siendo los catalizadores de menor contenido de vanadio los más selectivos. Para el propano, en cambio, la selectividad mostró poca sensibilidad con la estructura de los sólidos [62].

Cruz y col. (2004), realizaron la oxidación parcial de butano en un reactor catalítico a membrana de tipo distribuidor, constituido de un tubo cerámico con diferente porosidad a lo largo del eje radial, colocando como lecho fijo al interior de la membrana el catalizador de óxido mixto vanadio-fósforo (VPO) o el catalizador VPO dopado en cobalto. Los reactivos butano y oxígeno se introdujeron separadamente: el butano se alimenta por la parte interna en contacto con el sólido, mientras que el oxígeno se distribuye por permeación hacia el compartimiento interno a través de la membrana (*Figura 2.5*).

Por otro lado, los catalizadores VPO y Co/VPO fueron preparados por la ruta semi-hidratada (medio orgánico). El precursor de VPO, se obtuvo a partir de la precipitación de pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$  al 85 %) con relación atómica P/V = 1.0, bajo reflujo en isobutanol durante 20 h en atmósfera inerte y con agitación mecánica (500 rpm). Este último funcionó como disolvente de la reacción, además de ser agente reductor del  $V_2O_5$ . Lavaron el precipitado en etanol para eliminar el exceso de solvente; luego lo secaron a 100 °C durante 24 h. Posteriormente, le dieron una forma física (pellets) al semi-hidrato de vanadio ( $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ ) con diámetro de partícula entre 0.2 y 0.3  $\mu m$ . Los sólidos obtenidos fueron calcinados en atmósfera de reacción (1.5 % volumen de butano en aire) a 470 °C durante 72 h. Para las diferentes preparaciones con cobalto (relaciones Co/V = 0.5 1.0 y 3.0 %), utilizaron acetyl acetato de cobalto como precursor y lo añadieron *in-situ*. Evaluaron los materiales en condiciones estándar de

---

---

operación: temperatura de reacción 400 °C,  $O_2/C_4H_{10} = 12$ , presión atmosférica y tiempo espacial de butano =  $1.5 h^{-1}$ . El análisis de los reactivos y de los productos de la reacción tuvieron lugar en 2 cromatógrafos (FID y TCD) conectados en línea, respectivamente [63].

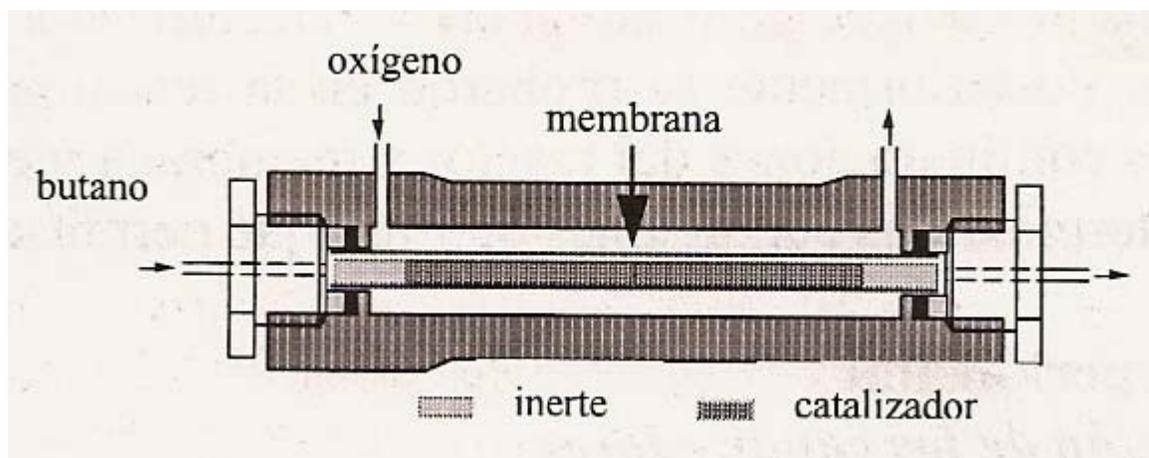


Figura 2.5. Reactor catalítico a membrana.

En condiciones estándar el efecto de la distribución del oxígeno hacia el lecho catalítico con la ayuda de un diferencial de presión, mostraron que los catalizadores dopados con Co mantienen altos niveles de selectividad a anhídrido maleico (75 %) con respecto a los VPO tradicionales cuando la relación  $O_2/C_4$  disminuye, identificándolos como candidatos ideales para realizar la oxidación de butano a condiciones fuertemente reductoras, es decir, la distribución de oxígeno no afectó de manera notable el funcionamiento del catalizador en el reactor convencional (RC) y el reactor de membrana (RM). Lo anterior, permite explotar la distribución de  $O_2$  (produce un gradiente óxido-reducción en el lecho catalítico) en el RM para usarlo en altas concentraciones de butano, prohibidas en un RC por los límites de inflamabilidad. La alta concentración de butano, la utilización de un RM y del catalizador Co/VPO permite multiplicar por 3 la productividad en anhídrido maleico con respecto a un RC [63].

Tonetto y col. (2004), estudiaron catalizadores de vanadio soportados sobre zeolita USY (ultra estable zeolita Y, 3.5 % Na) para la deshidrogenación de *n*-butano en ausencia de O<sub>2</sub>. Sintetizaron catalizadores por impregnación húmeda de la zeolita mediante soluciones orgánicas de acetilacetato de vanadio (V(AcAc)<sub>3</sub>) y soluciones acuosas de metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) a pH controlado. En primera instancia el soporte USY de 626 m<sup>2</sup>/g fue impregnado por humedad en soluciones de tolueno de V(AcAc)<sub>3</sub>. Luego de 24 h de contacto el sobrenadante fue desechado, lavaron los sólidos con solvente fresco y calcinado a 600 °C durante 4 h. En segunda instancia, se prepararon catalizadores poniendo en contacto el soporte con soluciones acuosas de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> por 24 h, manteniendo un pH = 4. Finalmente, eliminaron el agua y calcinaron en las mismas condiciones que las anteriores. Las pruebas catalíticas las realizaron en un microreactor de lecho fijo a 520 °C con masas de catalizador en el rango 0.07-0.25 g (manteniendo constante la cantidad total de V = 4 mg), mezcla reactiva de 30 mL/min (10 % *n*-butano en N<sub>2</sub>). La salida del reactor conectada a un GC con TCD y una columna empacada Chromwas, muestreando cada 4 min por el periodo de 1 h.

Las muestras preparadas a partir de V(AcAc)<sub>3</sub> presentaron especies VO<sub>x</sub> altamente dispersas (mono o divanadatos) y de cristales V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La presencia de estas especies provocó una disminución de la acidez de los catalizadores con respecto a la zeolita, la cual fue benéfica para la actividad catalítica en ausencia de oxígeno. Lo contrario en los catalizadores a partir de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> que destruyó la estructura del soporte. Además, observaron que la formación de cristales V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se presentó a bajas concentraciones de vanadio, teniendo mayor fracción de especies tridimensionales a mayor carga del elemento. Estos cristales ocluyen la entrada a la superficie interna de USY, disminuyendo de esta forma el área del soporte, así como su acidez [64].

Actualmente, existe mucha diversidad de literatura que reportan el estudio de catalizadores basados en vanadatos de fósforo soportados en diferentes óxidos, siendo evaluados en la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano u oxidación selectiva

---

---

de *n*-butano, inclusive se han estudiado mezclas de óxidos sin presencia de vanadio [65, 66] en este tipo de reacciones. Sin embargo, han sido pocos los estudios hacia la deshidrogenación oxidativa de propano usando catalizadores másicos tipo VPO e incluso soportados en óxidos. Es por ello que en este trabajo se presenta el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los VPO por medio de diferentes técnicas de caracterización y evaluados en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano.

---

---

## 2.6. Bibliografía

- [1]. Qin D., Valenzuela R. X., Muñoz A. J. M., Wang G., Wu T. y Cortés C. V., Influencia de la composición y del método de preparación en el comportamiento catalítico de óxidos de Co-Mo para la oxideshidrogenación de propano, *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **3**, 1491-1494, 1996.
- [2]. Sham E. L., Farfán Torres E. M., Murgia V., Romero L. C. y Gottifredi J. C., Efecto del precursor de molibdeno en la oxideshidrogenación del n-butano sobre catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1285-1290, 1998.
- [3]. Valenzuela R. X., Bueno G., Cortés C. V., Xu Y. y Chen C., Selective oxidehydrogenation of ethane with  $\text{CO}_2$  over  $\text{CeO}_2$ -based catalysts, *Catalysis Today*, **61**, 43-48, 2000.
- [4]. Cavani F., Giunchi C., Nobili P. y Trifiró F., The oxidative dehydrogenation of propane to propylene catalysed by metal niobates under co-feed and redox-decoupling conditions, *4<sup>th</sup> International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 43-44, 2002.
- [5]. Dimitratos N. y Védrine J. C., Role of acid and redox properties on propane oxidative dehydrogenation over polyoxometallates, *Catalysis Today*, **81**, 561-571. 2003.
- [6]. Devore G. y Muñoz MENA E., Química Orgánica, Ed. Publicaciones Cultural, 209-210, 1992.
- [7]. Almanza L. O., Benavides C. C., Cobaleda G. E., Hoyos L. J., Pachón Z. y Vergel C. A., Seguimiento a la reacción entre el pentóxido de vanadio y algunas fases activas mediante las técnicas DRX, SEM, FT-IR y TPR, *Revista colombiana de física*, **34 (2)**, 583-587, 2002.
- [8]. <http://132.248.56.130/go1/a3.htm>
- [9]. Celis J. P., Villaverde M. S., Basso M. C., Cukierman A. L. y Amadeo N. E., [www.12cbcat.com.br/trabalhos/J021.pdf](http://www.12cbcat.com.br/trabalhos/J021.pdf), 896-901.
- 
-

- 
- 
- [10]. Geisler S., Vauthey I., Farusseng D., Zanthoff H. y Muhler M., Advances in catalyst development for oxidative ethylbenzene dehydrogenation, *Catalysis Today*, **81**, 413-424, 2003.
- [11]. Zhyznevskiy V. M., Tsybukh R. D., Gumenetskiy V. V. y Kochubeiy V. V., Physico-chemical and catalytic properties of  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  catalyst ultrasound treated and promoted with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Applied Catalysis A*, **238**, 19-28, 2003.
- [12]. Blanco J. y Linarte R., *Catálisis Fundamento y Aplicaciones Industriales*, Ed. Trillas, 135-137, 1976.
- [13]. Miller J. M. y Jhansi Lakshmi L.,  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  mixed oxide:  $^{51}\text{V}$ ,  $^1\text{H}$  MAS solid-state NMR, DRIFTS and methanol oxidation studies, *Applied Catalysis A*, **190**, 197-206, 2000.
- [14]. Diakov V., Lafarga D. y Varma A., Methanol oxidative dehydrogenation in a catalytic packed-bed membrane reactor, *Catalysis Today*, **67**, 159-167, 2001.
- [15]. Yamada Y., Ueda A., Zhao Z., Maekawa T., Suzuki K., Takada T. y Kobayashi T., Rapid evaluation of oxidation catalysis by gas sensor system total oxidation, oxidative dehydrogenation and selective oxidation over metal oxide catalysts, *Catalysis Today*, **67**, 379-387, 2001.
- [16]. Lemonidou A. A., Oxidative dehydrogenation of  $\text{C}_4$  hydrocarbons over VMgO catalysts-kinetic investigations, *Applied Catalysis A*, **216**, 277-284, 2001.
- [17]. Kung M. C., Nguyen K.T., Patel D. y Kung H.H., "Selective oxidative dehydrogenation of light alkanes over vanadate catalysts", *Catalysis of organic reactions*, Ed. Dale A. Blackburn, 289-300, 1990.
- [18]. Soler J., Herguido J., Menéndez M., Santamaría J. y López Nieto J. M., Catalizadores de vanadio soportados para la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano en reactor redox de lecho fluidizado, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 881-886, 1998.
- [19]. 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.
- 
-

- 
- 
- [20]. Mamoru A., Oxidation activity and acid-base properties of  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  catalysts, *Applied Catalysis*, **28**, 223-233, 1986.
- [21]. 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.
- [22]. 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.
- [23]. Mamedov E. A. y Cortés C. V., Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks, *Applied Catalysis A*, **127**, 1-40, 1995.
- [24]. Tellez C., Menendez M. y Santamaría J., Comparación de diversos catalizadores de óxidos mixtos en reactores de membrana de pared porosa en la deshidrogenación oxidativa de butano, *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **3**, 977-982, 1996.
- [25]. Soler J., López Nieto J. M., Herguido J., Menéndez M. y Santamaría J., Oxidative dehydrogenation of *n*-butane on V/MgO catalysts. Influence of the type of contactor, *Catalysis Letters*, **50**, 25-30, 1998.
- [26]. López Nieto J. M., Soler J., Concepción P., Herguido J., Menéndez M. y Santamaría J., Oxidative dehydrogenation of alkanes over V-based catalysts: Influence of redox properties on catalytic performance, *Journal of Catalysis*, **185**, 324-332, 1999.
- [27]. Nie W., Wang X., Ji W., Yan Q., Chen Y. y Au C. T., A study on VPO specimen supported on aluminum-containing MCM-41 for partial oxidation of *n*-butane to MA, *Catalysis Letters*, **76**, 201-206, 2001.
- [28]. Solsona B., Blasco T., López Nieto J. M., Peña M. L., Rey F. y Moya V., Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes, *Journal Catalysis*, **203**, 443-452, 2001.
- 
-

- [29]. Blasco T., López Nieto J. M., Dejoz A. y Vázquez M. I., Influence of the acid-base character of supported vanadium catalysts on their catalytic properties for the oxidative dehydrogenation of n-butane, *Journal of Catalysis*, **157**, 271-282, 1995.
- [30]. Blasco T., Galli A., López Nieto J. M., Trifiró F., Oxidative dehydrogenation of ethane and n-butane on  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, *Journal of Catalysis*, **169**, 203-211, 1997.
- [31]. Matias Damasceno S., Stella R. R. da costa y Pries de Oliveira P. G., Caracterização por RMN  $\text{V}^{51}$  do sistema  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  – Aplicação à oxidação desidrogenante do propano, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 1927-1932, 1998.
- [32]. Lars S. y Andersson T., Kinetic study of the oxidative dehydrogenation of propane over vanadia supported on amorphous  $\text{AlPO}_4$ , *Applied Catalysis A*, **112**, 209-218, 1994.
- [33]. 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.
- [34]. Pérez Pujol A., Valenzuela R. X., Fuerte A., Wlock E., Kubacka A., Olejniczak Z., Sulikowski B. y Cortés C. V., High performance of V-Ga-O catalysts for oxidehydrogenation of propane, *4<sup>th</sup> International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 87-88, 2002.
- [35]. 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.
- [36]. Zazhigalov V. A., Haber J., Stoch J., Bacherikova I. V. y Cheburakova E. V., The properties of VPO catalysis promoted by transition metals in propane, n-butane and n-pentane oxidation, *4<sup>th</sup> International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 23-24, 2002.
- 
-

- 
- 
- [37]. Carreon M. A. y Gulians V. V., Thermally stable hexagonal and cubic mesoporous vanadium-phosphorus oxide phases, *4<sup>th</sup> International symposium on group five compounds "Bicentennial meeting"*, 25-26, 2002.
- [38]. Melo F., López Nieto J. M., Vivancos J. L., Dejoz A. y Vázquez M. I., Estudio comparativo de la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano y butenos sobre catalizadores basados en óxido de vanadio soportado, *XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 869-874, 1998.
- [39]. Bhuvanesh N. S. P. y Gopalakrishnan, "Solid-state chemistry of early transition-metal oxides containing d<sup>0</sup> and d<sup>1</sup> cations", *J. Mater. Chem.*, **7 (12)**, 2297-2306, 1997.
- [40]. 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.
- [41]. 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.
- [42]. 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.
- [43]. Sampson R. J. y Shooter, The heterogeneous selective oxidation of hydrocarbons, Research Department, Heavy Organic Chemicals Division, Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham, England, 223-303.
- [44]. 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.
- [45]. Dury F., Centeno M. A., Gaigneaux E. M. y Ruiz P., An attempt to explain the role of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O as gas dopes in the feed in the oxidative dehydrogenation of propane, *Catalysis Today*, **81**, 95-105, 2003.
- 
-

- [46]. 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.
- [47]. Bartley J. K., Kiely C. J., Wells R. P. K. y Hutchings G. J., Vanadium (V) phosphate prepared using solvent-free method, *Catalysis Letters*, **72**, 99-105, 2001.
- [48]. 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.
- [49]. Beretta A., Ranzi E. y Forzatti P., Production of olefins via oxidative dehydrogenation of light paraffins at short contact times, *Catalysis Today*, **64**, 103-111, 2001.
- [50]. 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.
- [51]. 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.
- [52]. 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.
- [53]. 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.
- [54]. Castiglioni J., Kieffer R. y Poix P., *XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, **2**, 801, 1994.
- [55]. 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.

- 
- 
- [56]. 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.
- [57]. Martra G., Arena F., Coluccia S., Frusteri F. y Parmaliana A., Factors controlling the selectivity of  $V_2O_5$  supported catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane, *Catalysis Today*, **63**, 197-207, 2000.
- [58]. 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.
- [59]. Grzybowska B., Sloczynski J., Grabowski R., Samson K., Gressel I., Wcislo K., Gengembre L. y Barbaux Y., Effect of doping of  $TiO_2$  support with altermultivalent ions on physicochemical and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane of vanadia-titania catalysts, *Applied Catalysis A*, **230**, 1-10, 2002.
- [60]. 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.
- [61]. 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.
- [62]. 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)
- [63]. Cruz López 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.
- [64]. Tonetto G., Sánchez M. y Volpe M., "Catalizadores de vanadio soportados USY para la deshidrogenación de *n*-butano en ausencia de oxígeno, *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 2512-2519, 2004.
- 
-

- [65]. Toledo J. A., Armendáriz H. y López Salinas E., Oxidative dehydrogenation of *n*-butane: a comparative study of thermal and catalytic reaction using Fe-Zn mixed oxides, *Catalysis Letters*, **66**, 19-24, 200.
- [66]. Marcu I. C., Millet J. M. M. y Herrmann J. M., Semiconductive and redox properties of Ti and Zr pyrophosphate catalysis ( $\text{TiP}_2\text{O}_7$  and  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ). Consequences for the oxidative dehydrogenation of *n*-butane, *Catalysis Letters*, **78**, 273-279, 2002.

## 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  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{TiO}_2$ , 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.

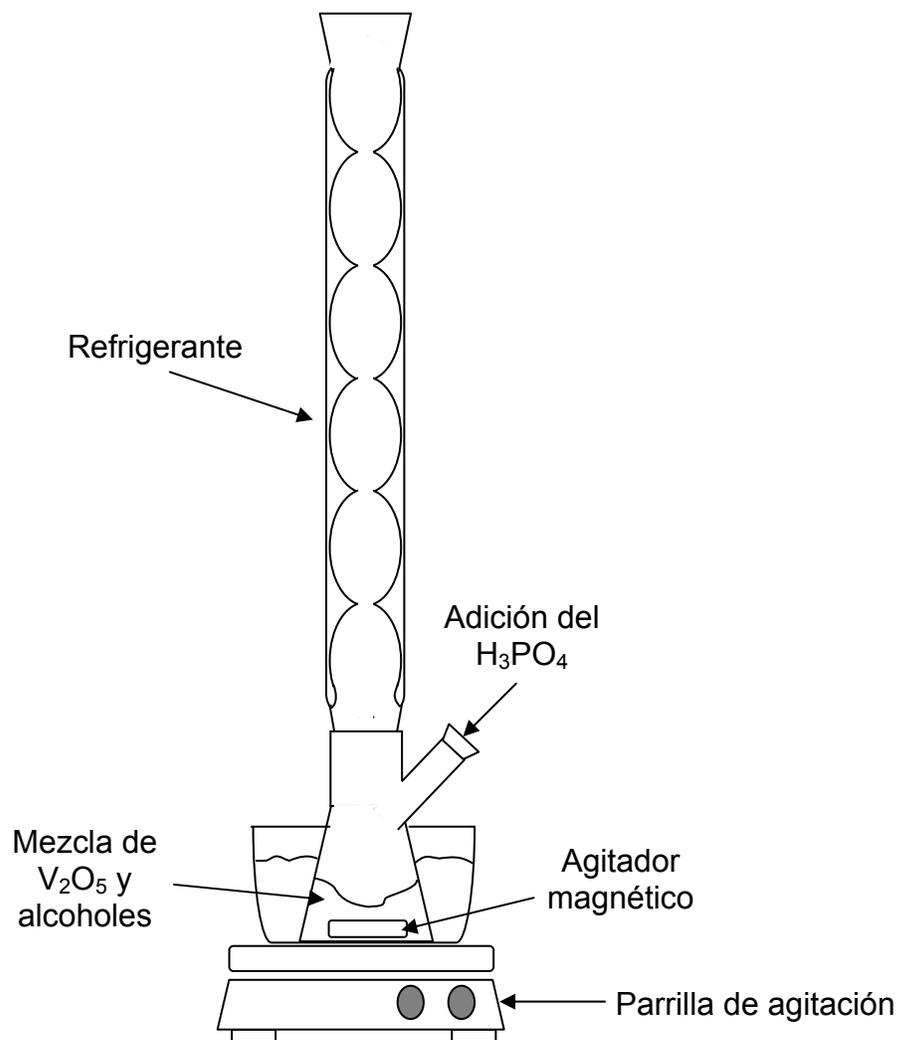


Figura 3.1. Equipo de síntesis de los VPO máxicos y soportados en  $TiO_2$ .

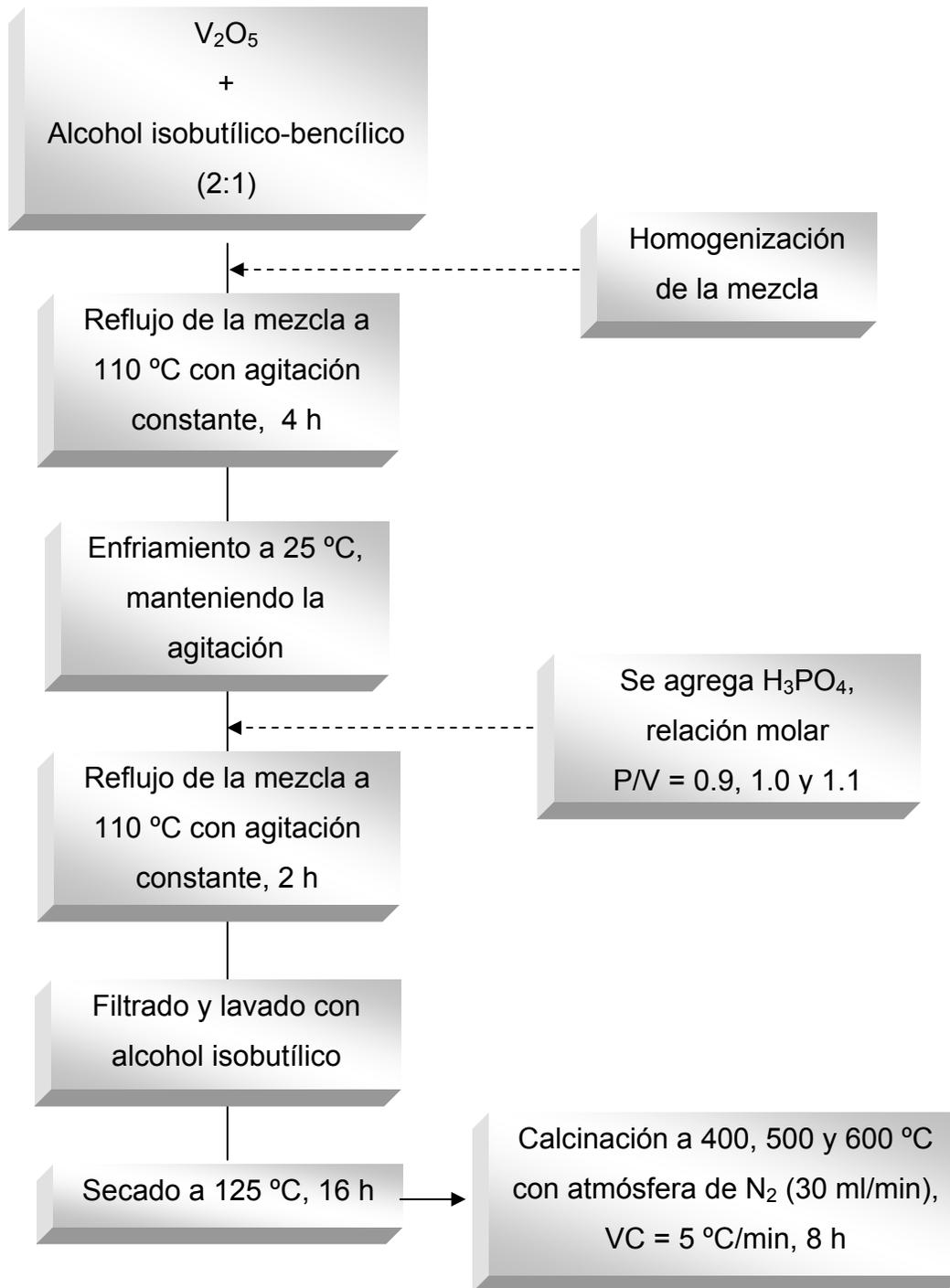


Figura 3.2. Esquema de síntesis de VPO por medio orgánico.

### 3.1.2. Síntesis de VPO soportado en $\text{TiO}_2$ (VPO/ $\text{TiO}_2$ )

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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ .

- a) En una mezcla de alcoholes (isobutílico-bencílico) con relación 2:1, v/v, se disolvió  $\text{V}_2\text{O}_5$  (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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{TiO}_2$ .

---

---

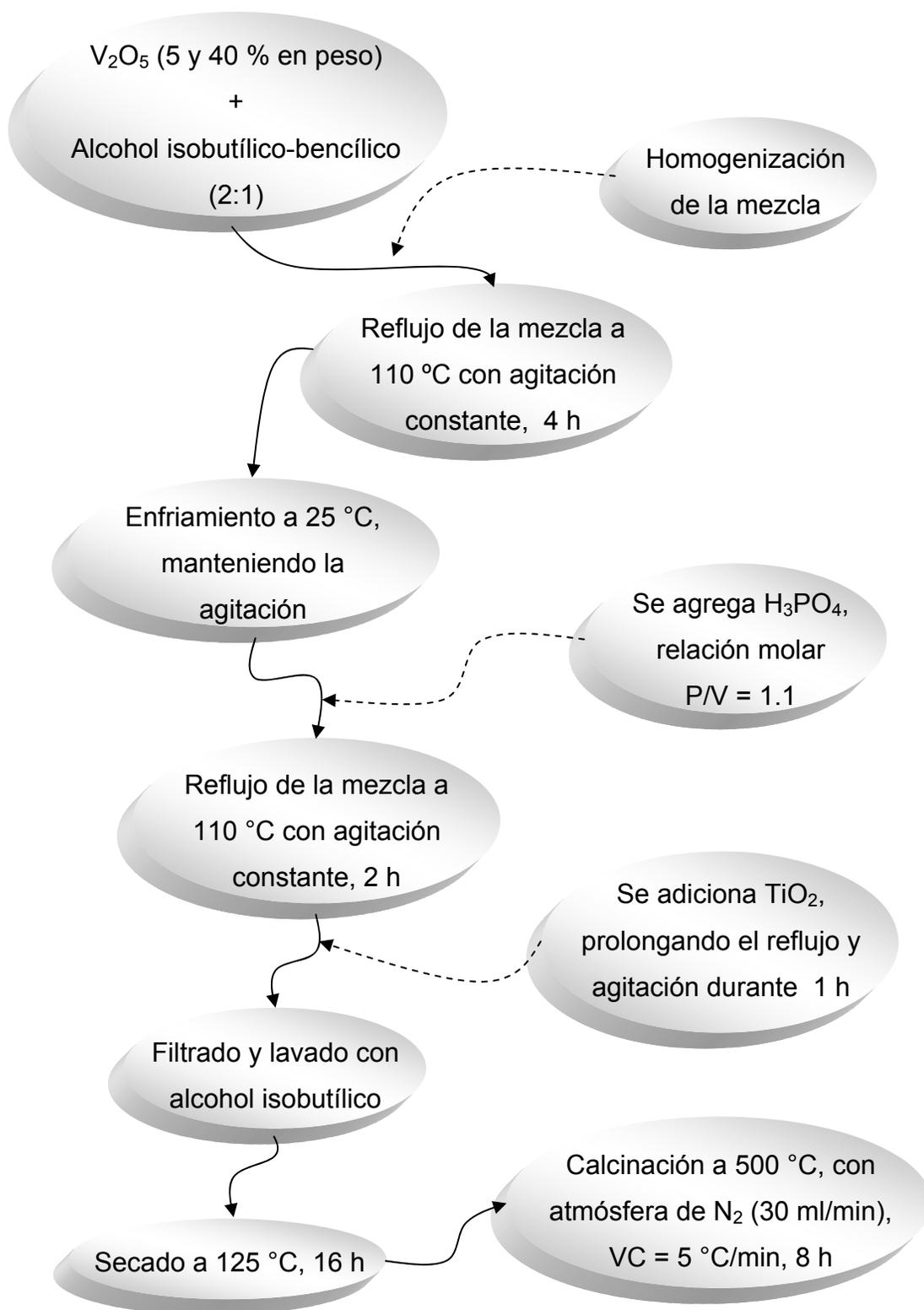


Figura 3.3. Esquema de síntesis del VPO soportado en TiO<sub>2</sub> por medio orgánico.

### 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  $\text{TiO}_2$  (comercial).

Tabla 3.1. Nomenclatura de los materiales sintetizados.

Clave	P/V (relación molar)	Temperatura de calcínación ( $^{\circ}\text{C}$ )
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/ $\text{TiO}_2$ (5 % en peso de VPO)	1.1	s/c
5VPO/ $\text{TiO}_2$ (5 % en peso de VPO)	1.1	500
40V/ $\text{TiO}_2$ (40 % en peso de VPO)	1.1	s/c
40VPO/ $\text{TiO}_2$ (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  $\theta$  es la mitad del ángulo que forma el haz difractado y el haz original,  $\lambda$  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  $\theta$  adecuado para satisfacer la ley de Bragg. En consecuencia, se produce un haz difractado que forma un ángulo  $2\theta$  con el rayo incidente. En el difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos  $2\theta$  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 =  $2\theta$ .
- Ángulo inicial =  $10^\circ$ .
- Tiempo por paso =  $0.1^\circ$ .
- Ángulo final =  $60^\circ$ .

### **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  $\text{N}_2$  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 N<sub>2</sub> a -196.15 °C (ver anexo B).

**3.2.5. Temperatura programada de desorción del amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)**

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  $H_2$  o  $CO$  mientras que para determinar centros básicos se utiliza  $CO_2$  y para determinar centros ácidos se utiliza  $NH_3$  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  $NH_3$  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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  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].

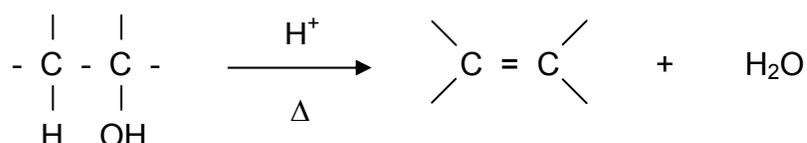
---



---

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,  $\text{N}_2 = 25 \text{ ml/min}$ .

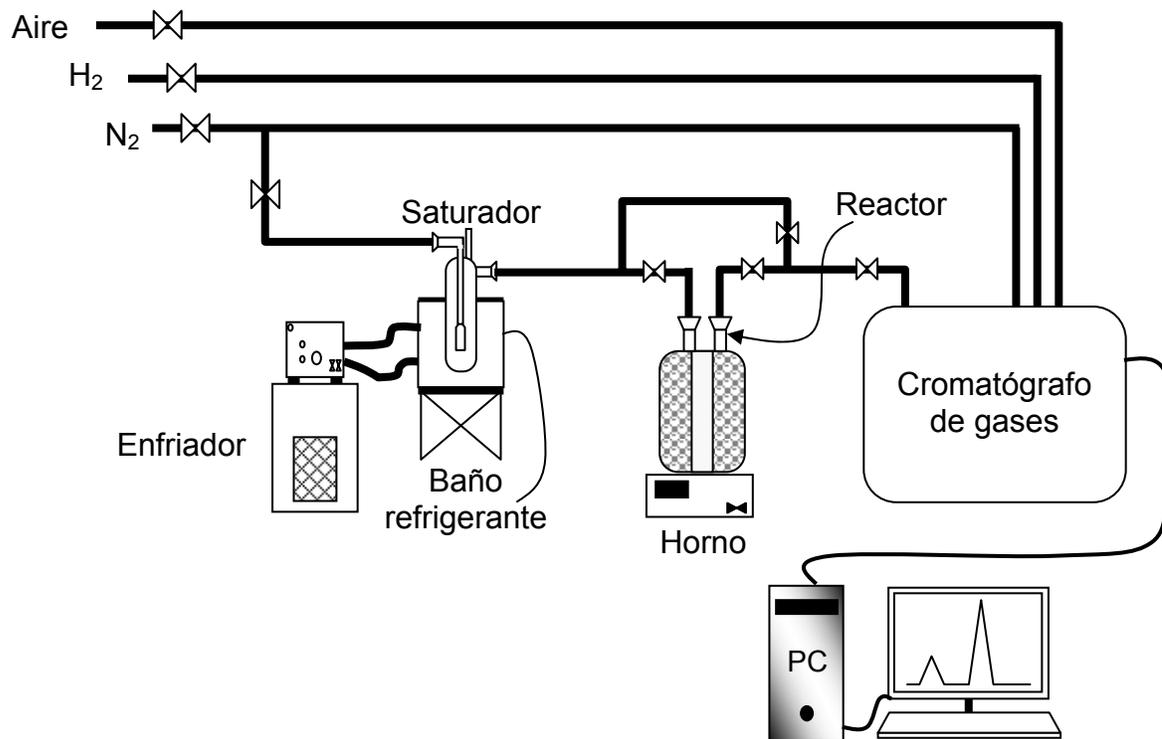


Figura 3.4. Microplanta para la descomposición del 2-propanol.

### 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  $\text{NH}_3$  se realiza un alto vacío de  $10^{-5}$  ó  $10^{-6}$  Torr.
- Dosificación de  $\text{NH}_3$  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  $\text{cm}^{-1}$ ) 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  $\text{cm}^{-1}$ , 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 =  $4\text{ cm}^{-1}$ .
- 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 %  $\text{C}_3$  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  $120\text{ °C}$  durante 12 h.
- La mezcla del reactante (propano) y el agente oxidante (aire) se realizó en saturador relleno con granulos de sílice.

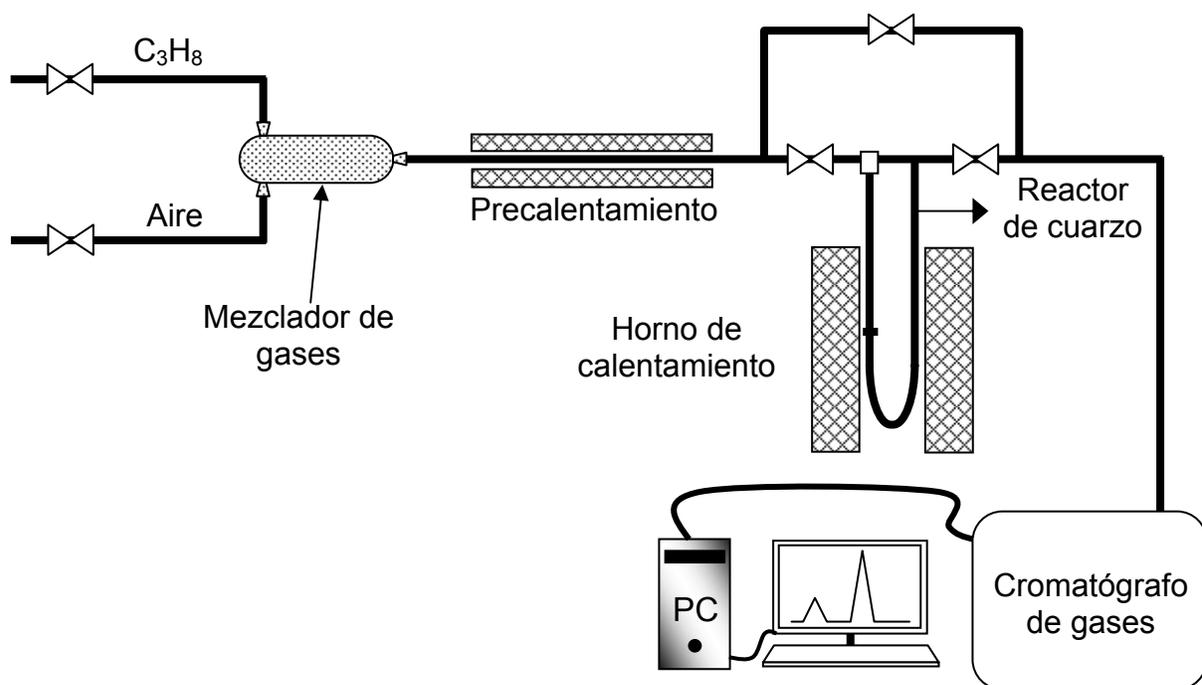


Figura 3.5. Microplanta para la deshidrogenación oxidativa de propano.

---

---

### 3.3. Bibliografía

- [1]. [http://www.tdx.cesca.es/TESIS\\_URV/AVAILABLE/TDX-1022102-084335//7partexpe.pdf](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](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/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/](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 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.
- [24]. <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm>
- [25]. <http://www.uned.es/094258/contenido/tecnicas/ir/ir.htm>
- 
-

## 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.

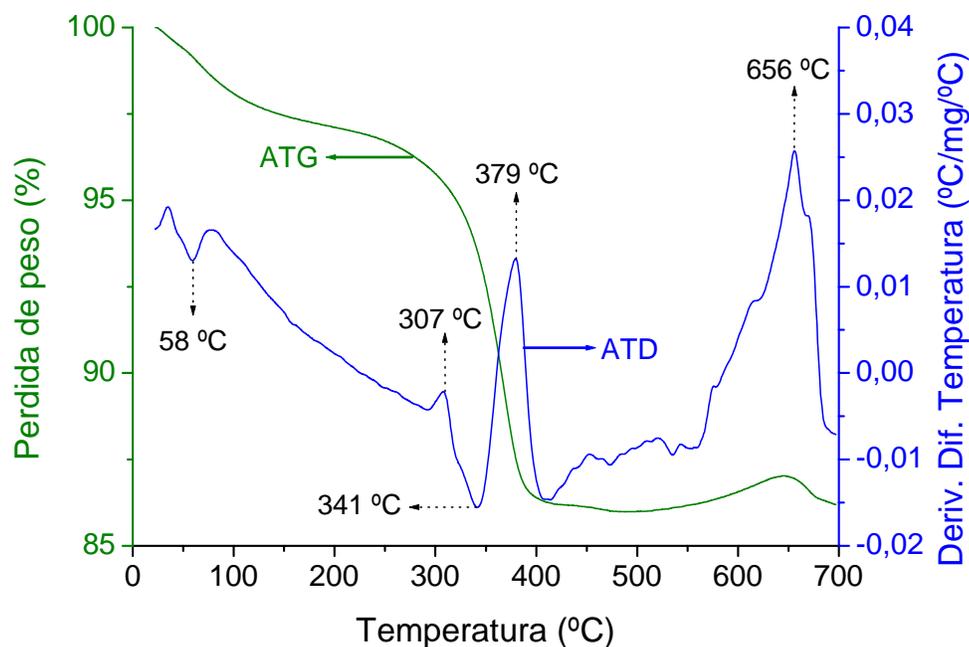


Figura 4.1. Perfil ATG-ATD del precursor de VPO con relación molar P/V = 0.9.

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.

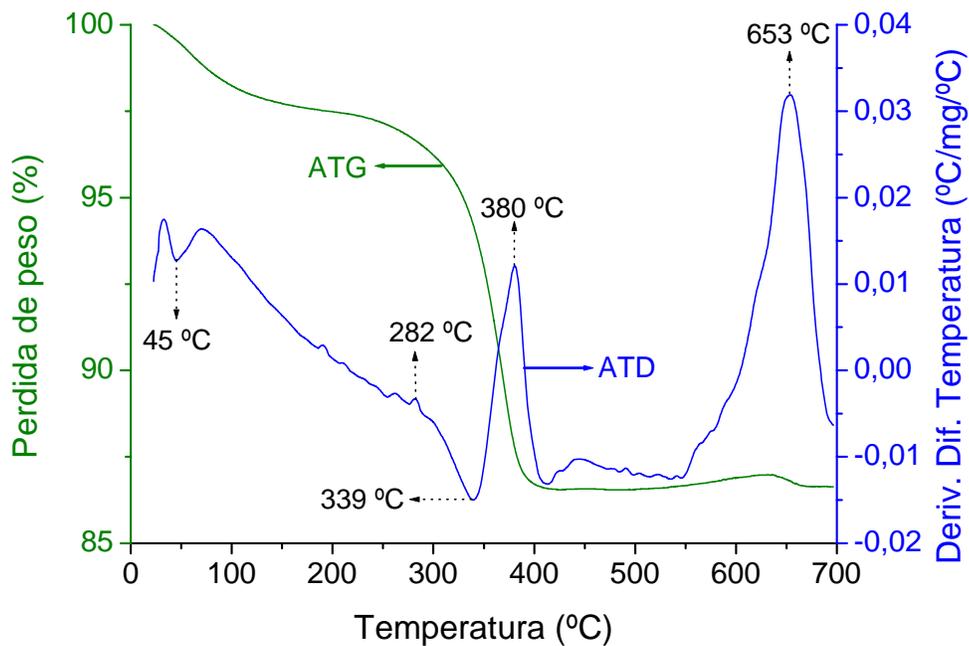


Figura 4.2. Perfil ATG-ATD del precursor de VPO con relación molar P/V = 1.0.

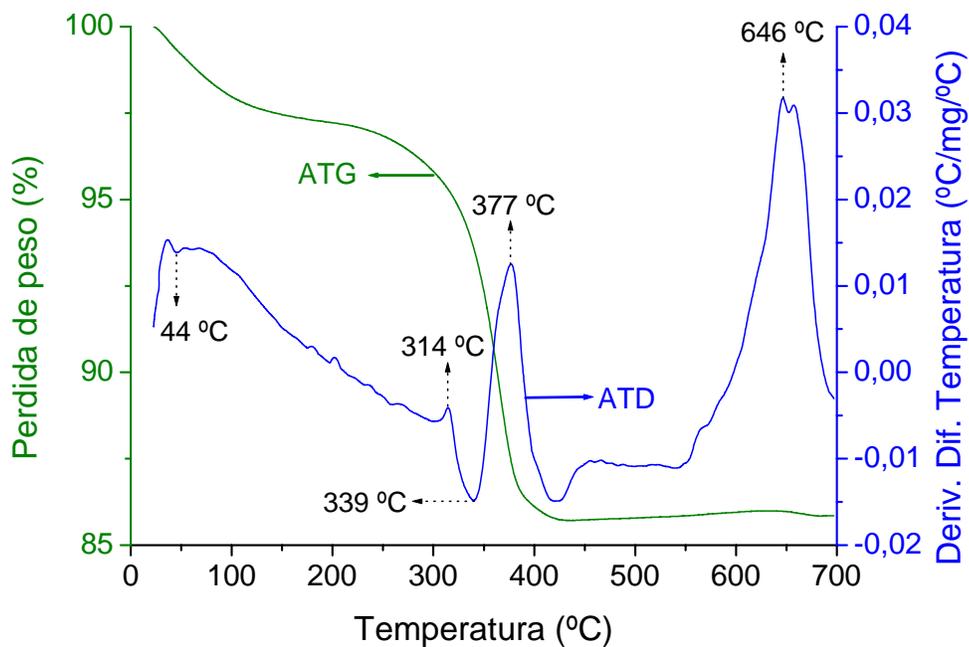


Figura 4.3. Perfil ATG-ATD del precursor de VPO con relación molar P/V = 1.1.

#### 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].

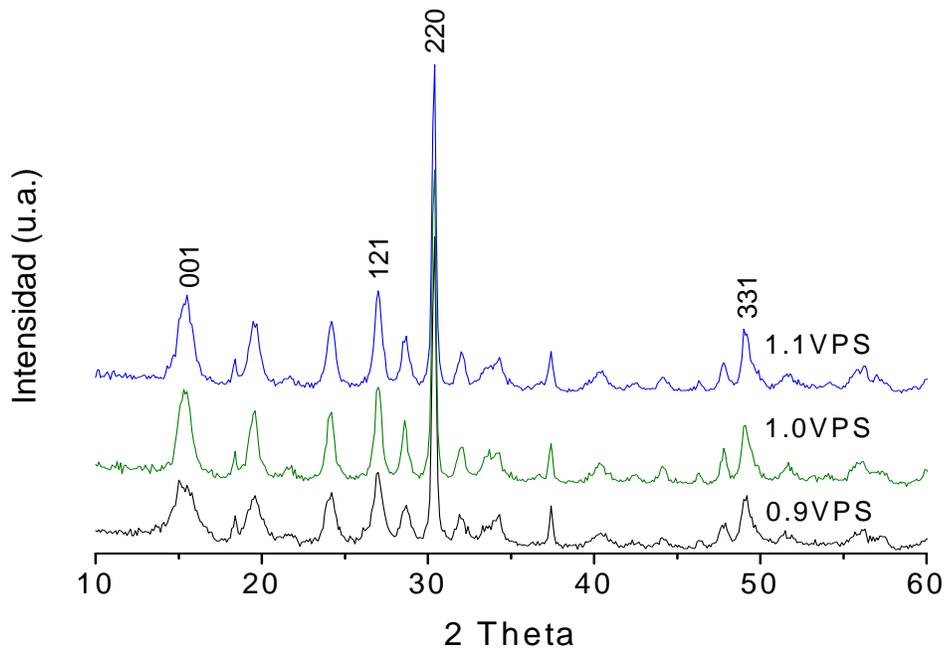


Figura 4.4. Patrones DRX de los precursores de VPO ( $P/V = 0.9, 1.0$  y  $1.1$ ).

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.

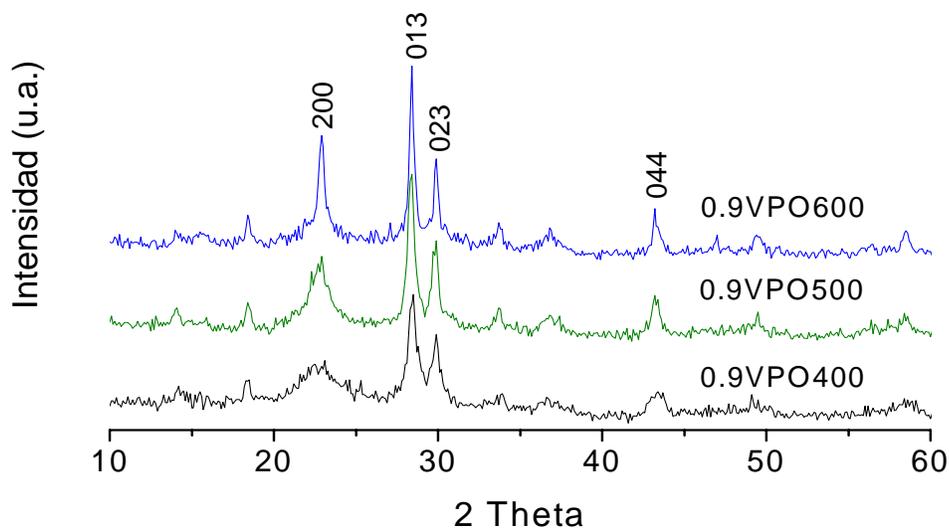


Figura 4.5. Patrones DRX del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

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.

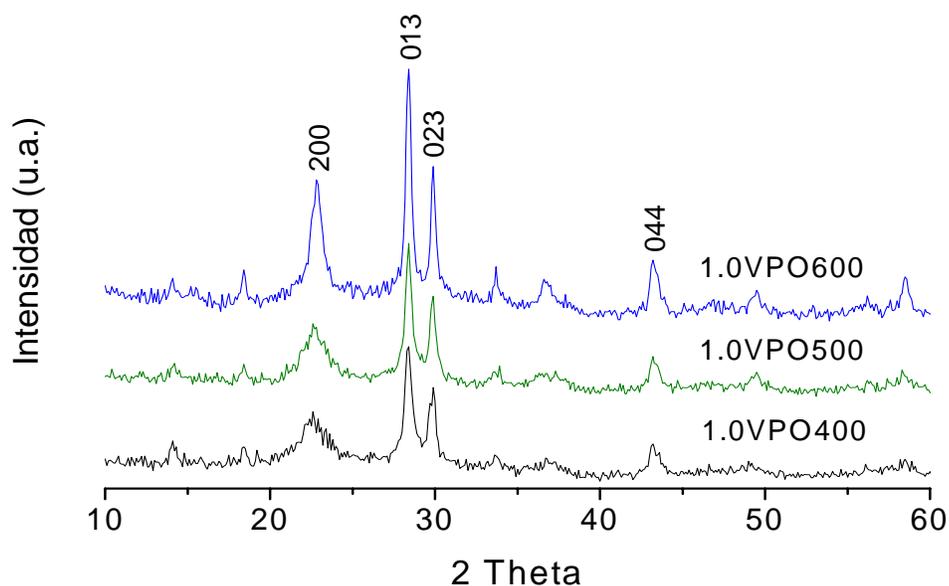


Figura 4.6. Patrones DRX del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

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>.

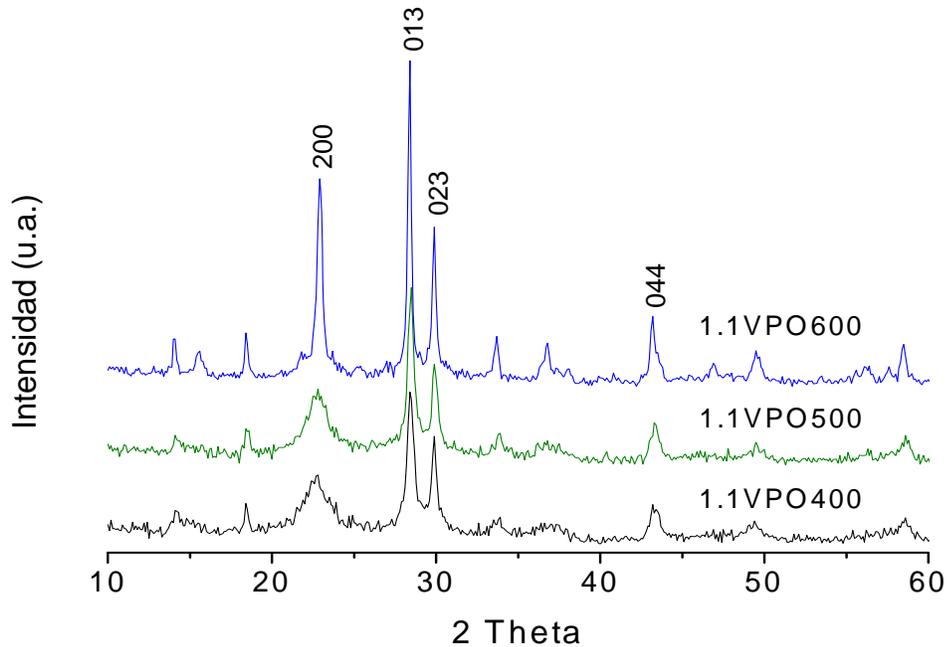


Figura 4.7. Patrones DRX del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

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.

<b>Catalizador</b>	<b>Fase cristalina</b>	<b>Tamaño del cristal (Å)</b>	<b>Plano principal (h, k, l)</b>
0.9VPS	VOHPO <sub>4</sub> · ½ H <sub>2</sub> O	---	220
1.0VPS	VOHPO <sub>4</sub> · ½ H <sub>2</sub> O	---	220
1.1VPS	VOHPO <sub>4</sub> · ½ H <sub>2</sub> O	---	220
0.9VPO400	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	174	013
0.9VPO500	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	186	013
0.9VPO600	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	293	013
1.0VPO400	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	164	013
1.0VPO500	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	205	013
1.0VPO600	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	328	013
1.1VPO400	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	152	013
1.1VPO500	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	186	013
1.1VPO600	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	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.

<b>Catalizador</b>	<b>S (m<sup>2</sup>/g)</b>
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].

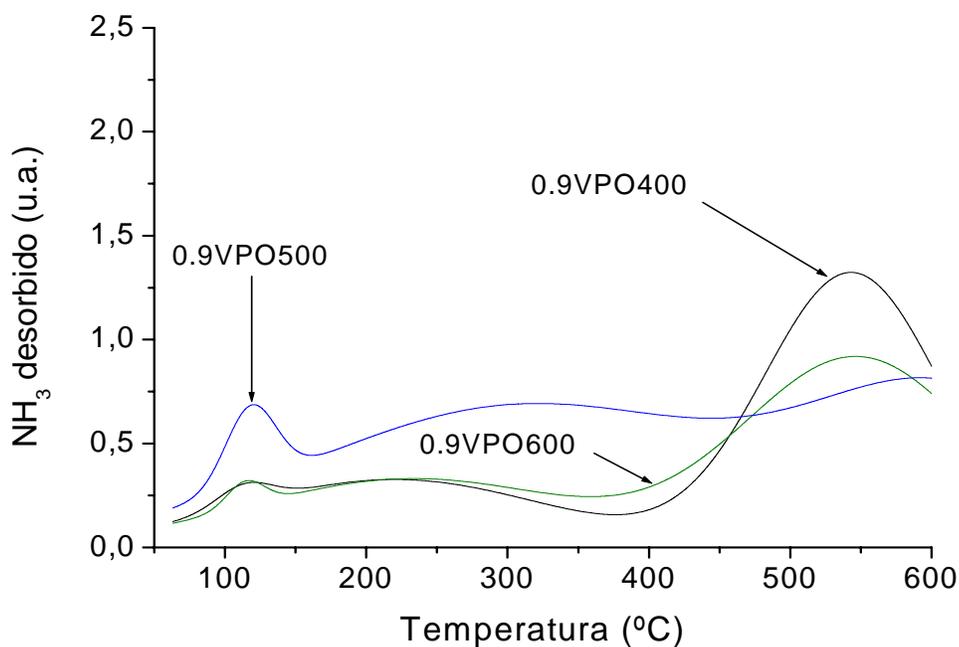


Figura 4.8. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600°C.

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].

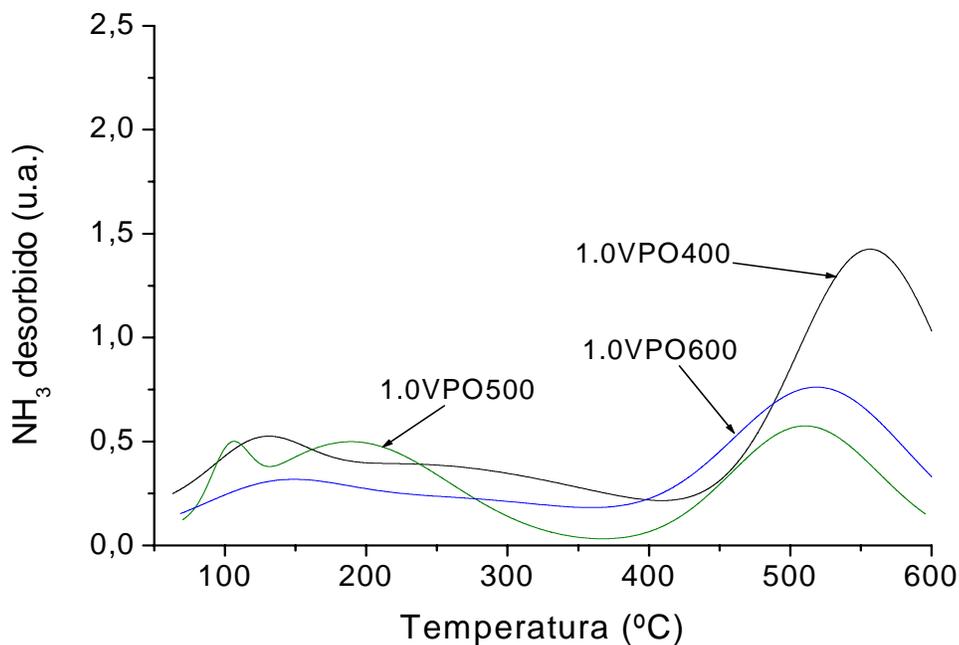


Figura 4.9. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

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].

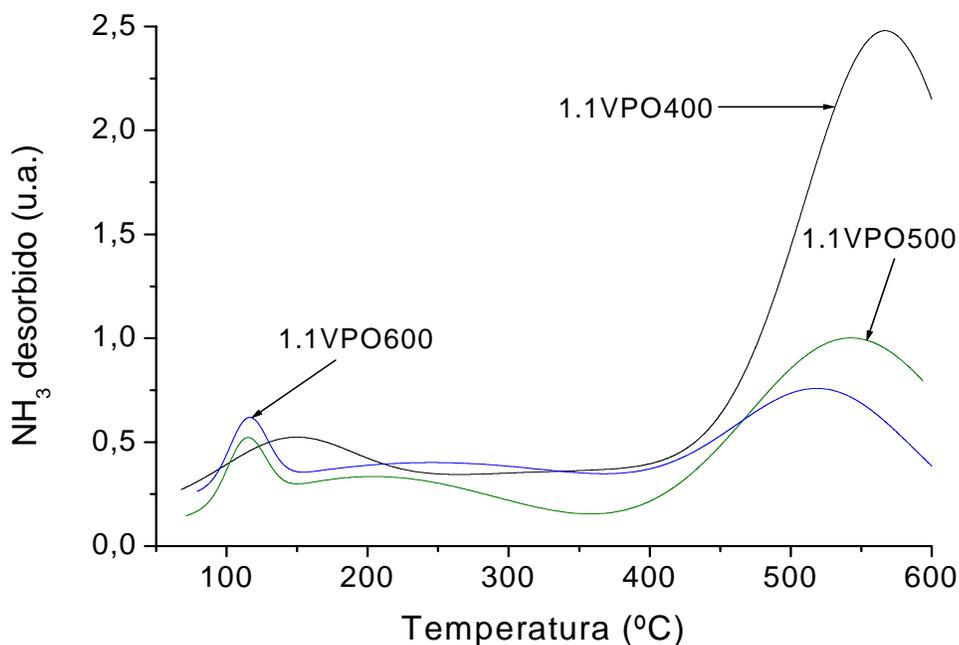


Figura 4.10. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600°C.

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.

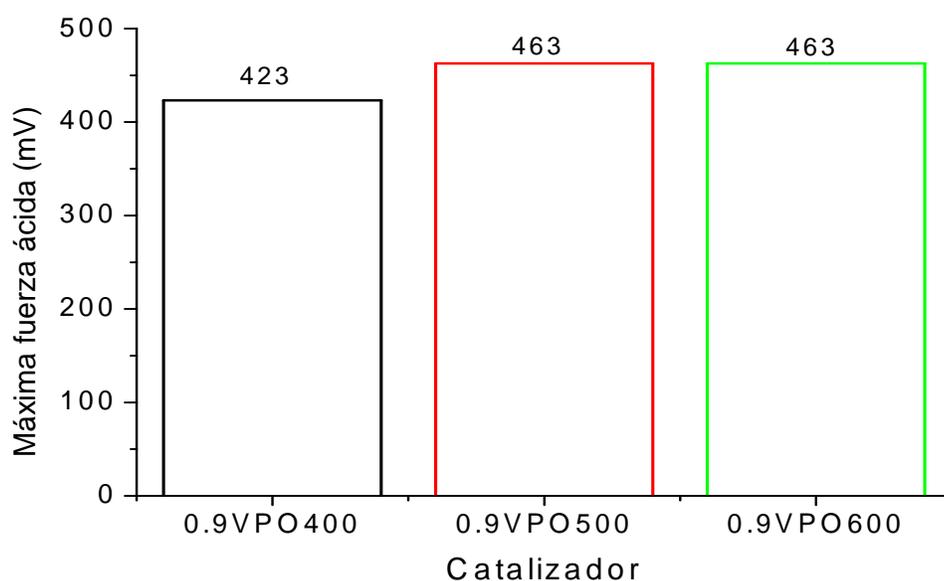


Figura 4.11. Máxima fuerza ácida del VPO con relación molar P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

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].

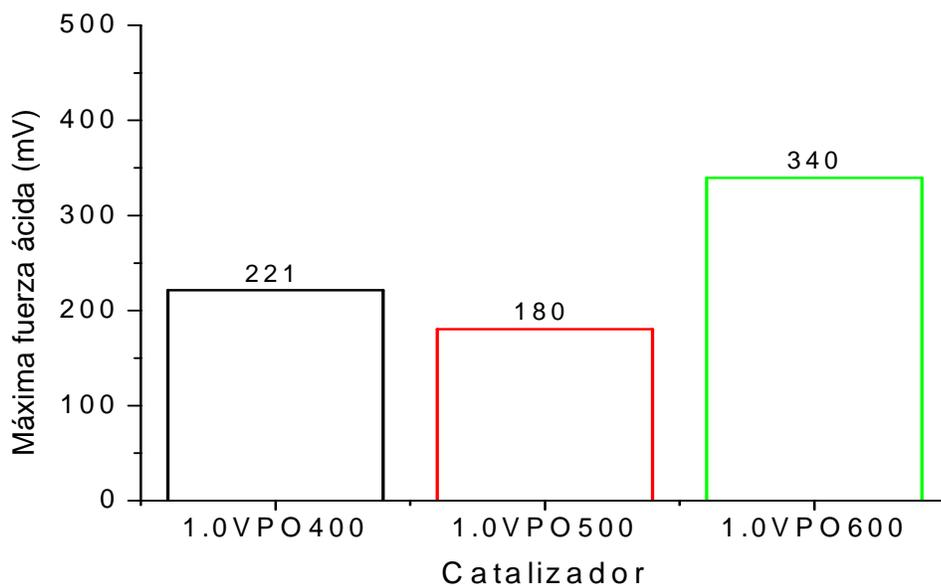


Figura 4.12. Máxima fuerza ácida del VPO con relación molar P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

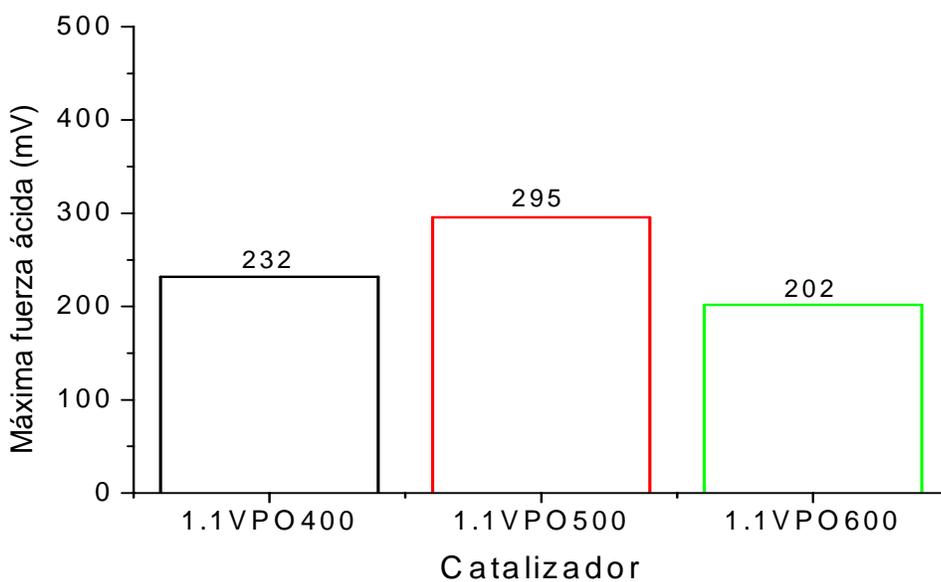


Figura 4.13. Máxima fuerza ácida del VPO con relación molar P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

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).

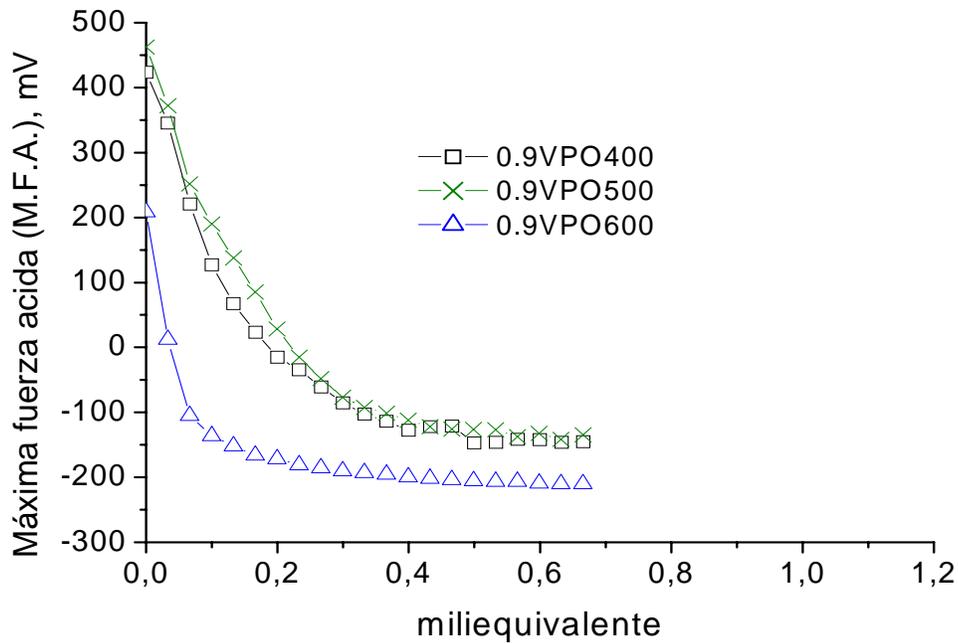


Figura 4.14. Distribución de la población de sitios ácidos del VPO con  $P/V = 0.9$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

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.

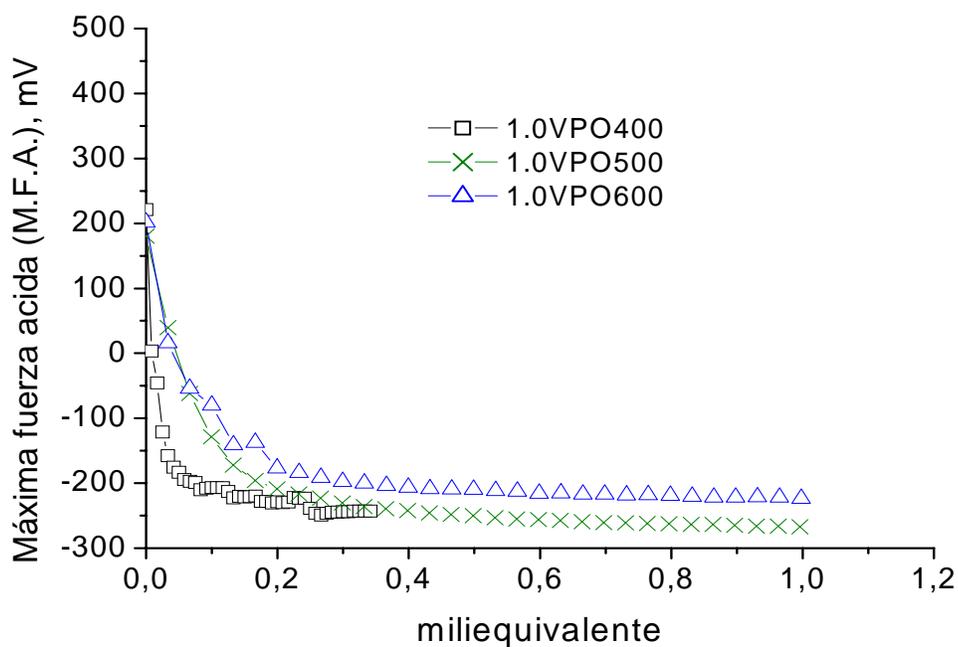


Figura 4.15. Distribución de la población de sitios ácidos del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

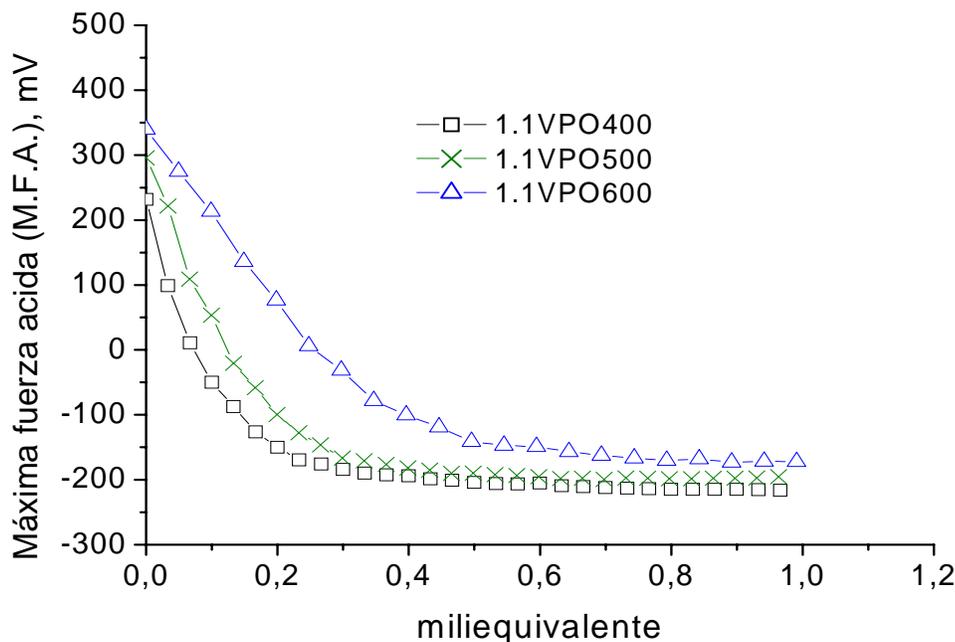


Figura 4.16. Distribución de la población de sitios ácidos del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

#### 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.

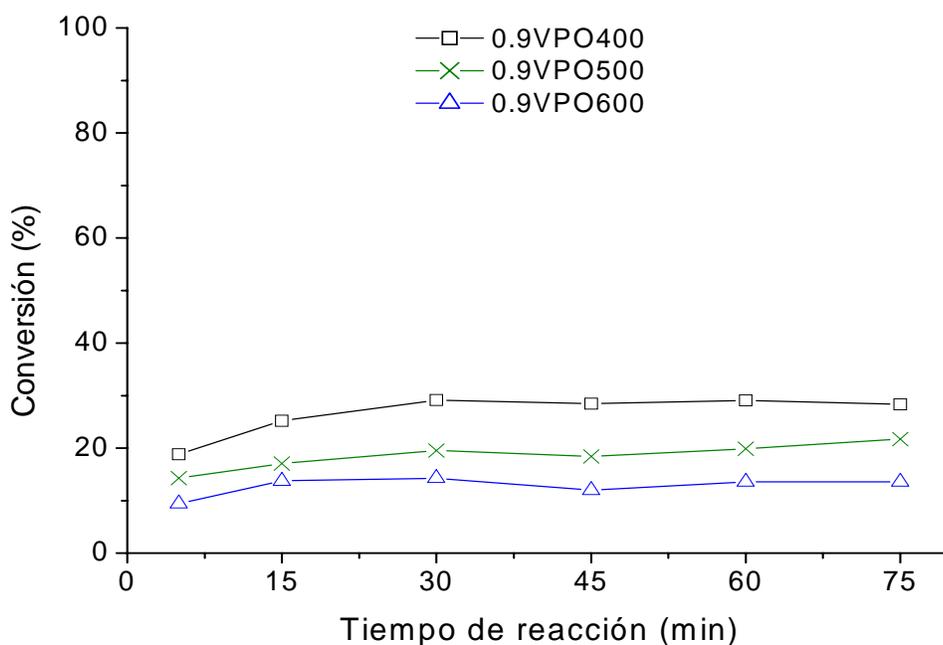


Figura 4.17. Descomposición del 2-propanol usando el VPO con  $P/V = 0.9$ , calcinado a  $400, 500$  y  $600$  °C.

En concordancia con los perfiles de termodesorción programada de  $NH_3$ , 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.

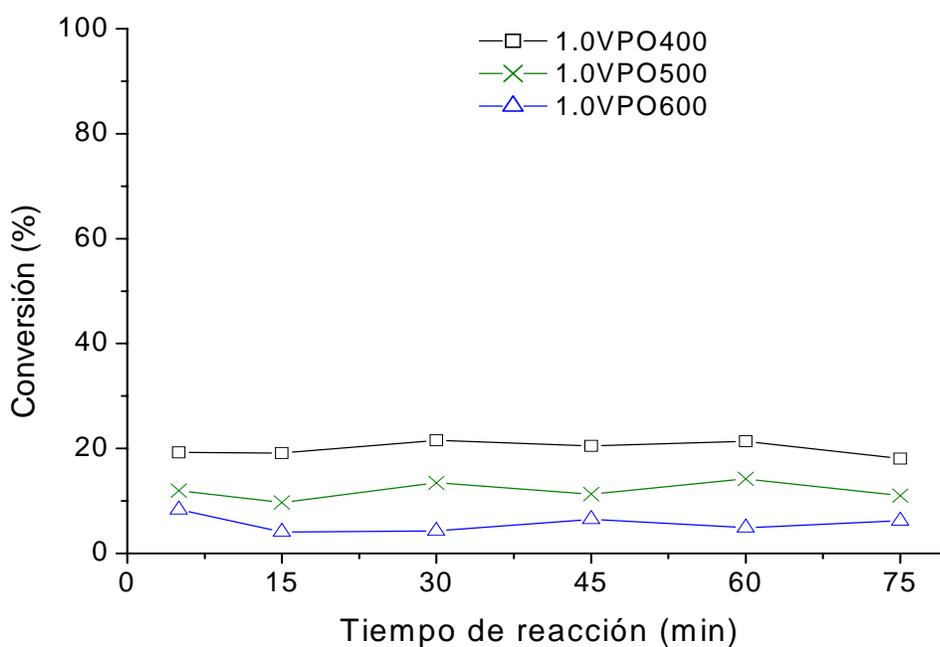


Figura 4.18. Descomposición del 2-propanol usando el VPO con  $P/V = 1.0$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

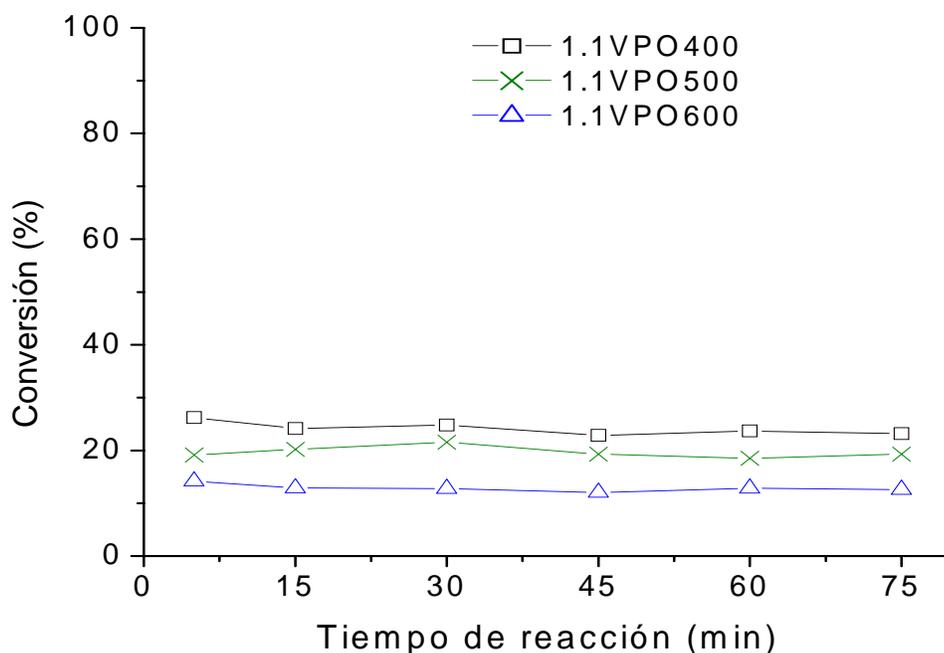


Figura 4.19. Descomposición del 2-propanol usando el VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

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 respetiva 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- $\text{NH}_3$ . 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].

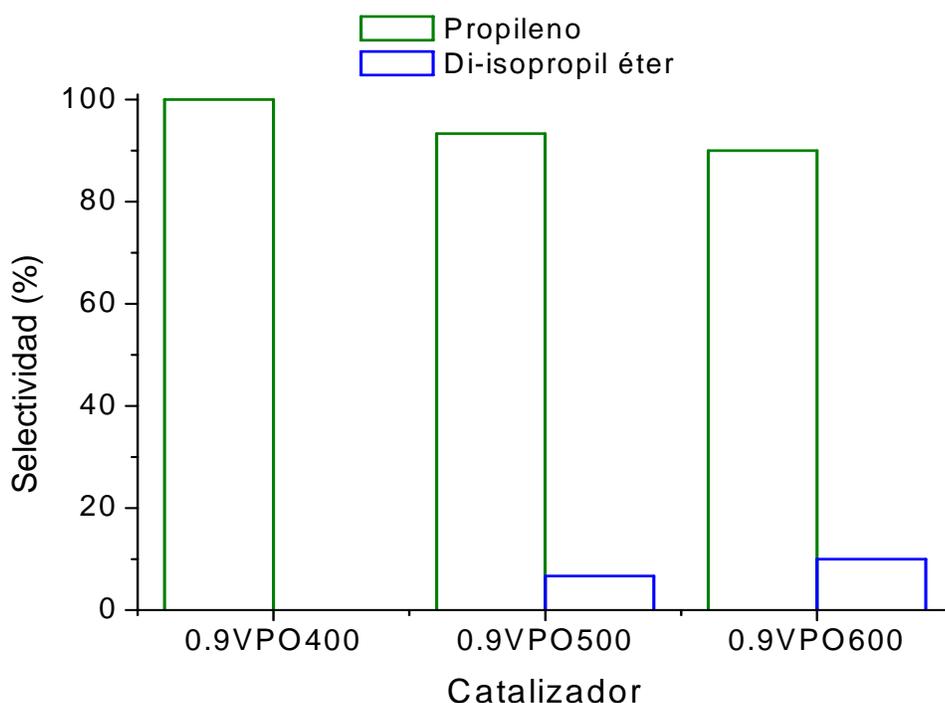


Figura 4.20. Selectividad a 75 min de reacción usando el VPO con  $P/V = 0.9$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

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].

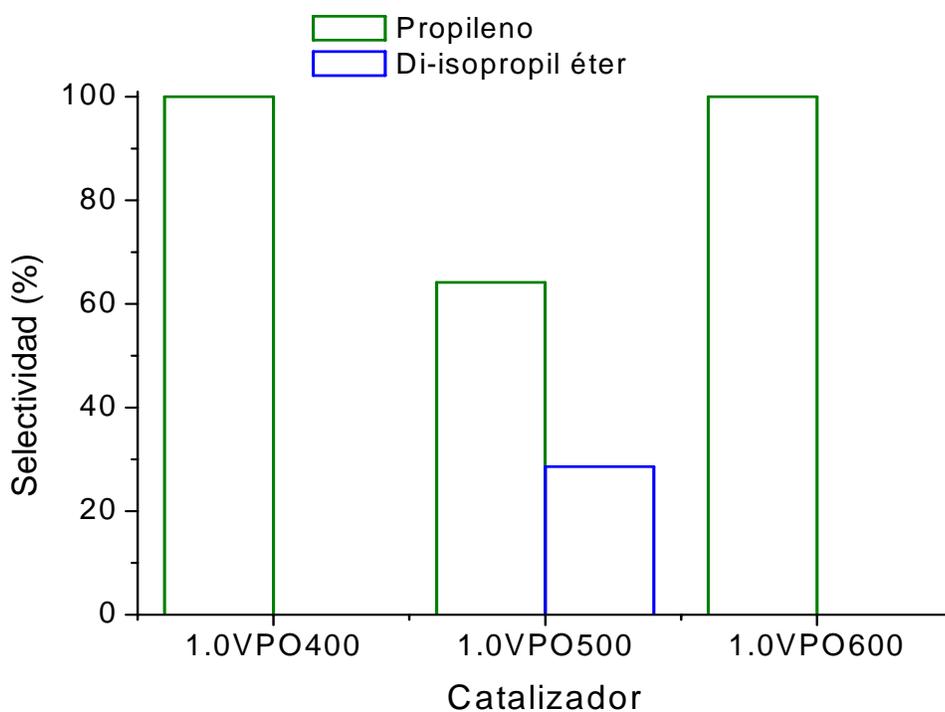


Figura 4.21. Selectividad a 75 min de reacción usando el VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

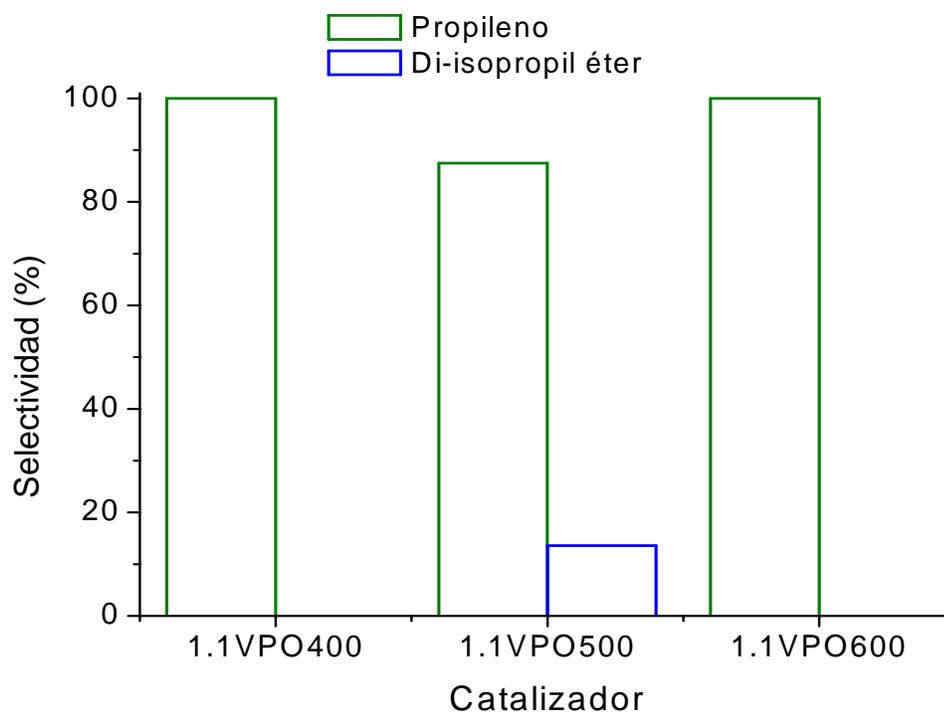


Figura 4.22. Selectividad a 75 min de reacción usando el VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

#### 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].

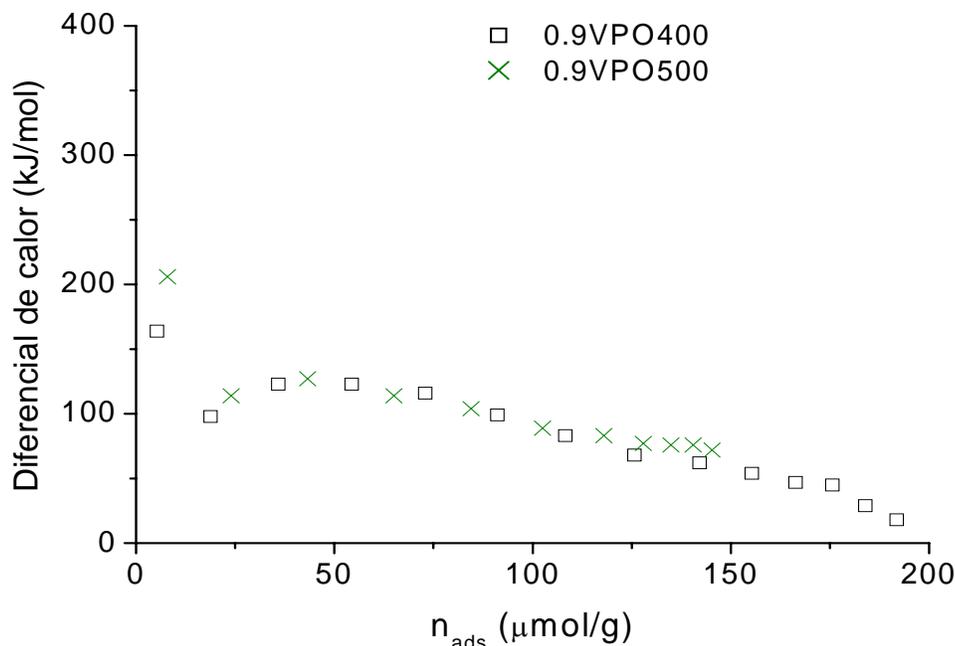


Figura 4.23. Calor de adsorción del VPO con P/V = 0.9, calcinado a 400 y 500 °C.

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.

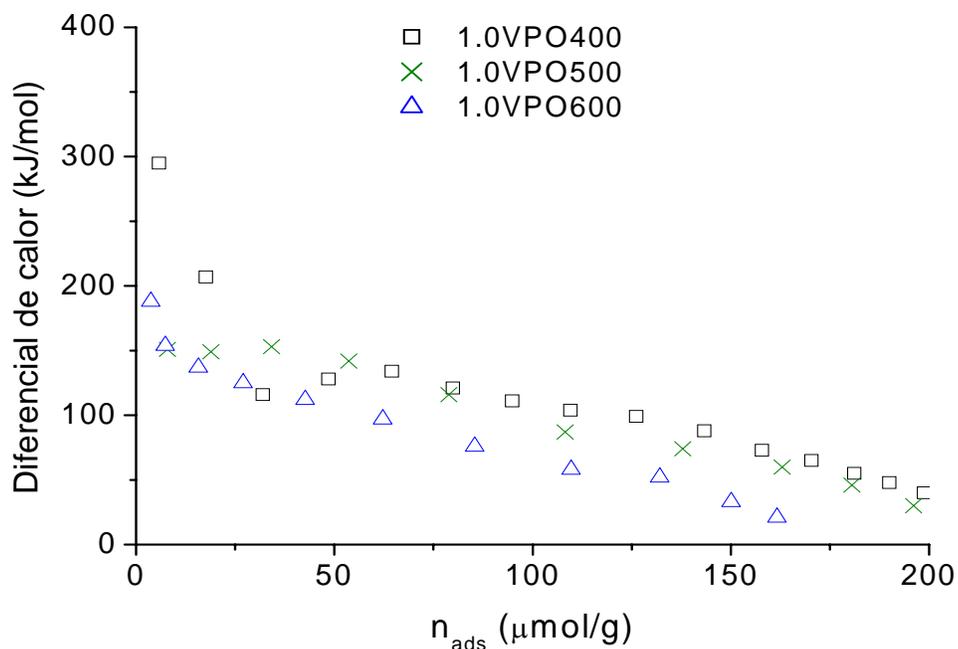


Figura 4.24. Calor de adsorción del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600°C.

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.

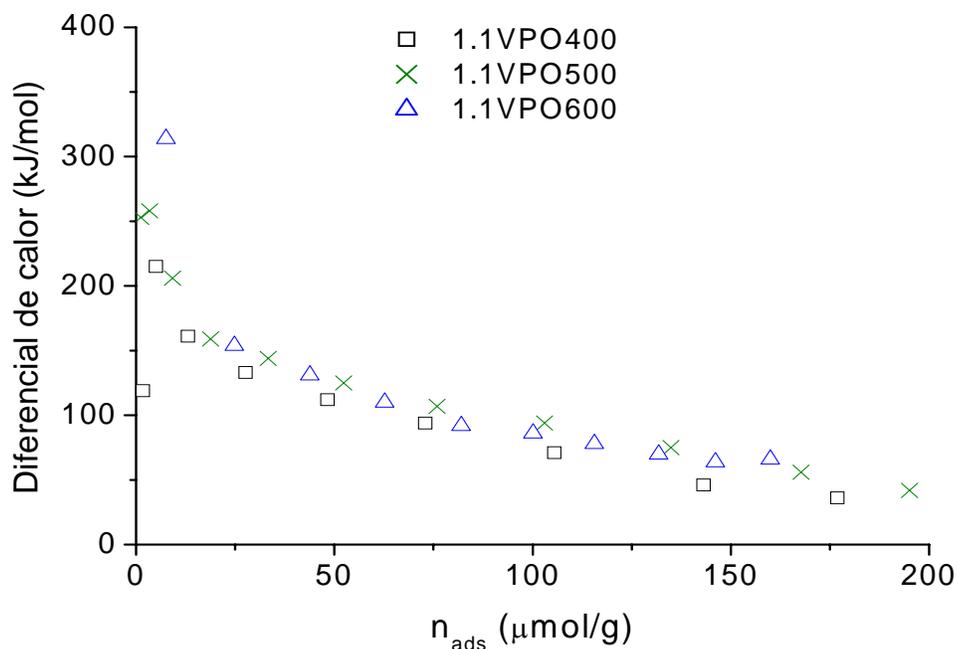


Figura 4.25. Calor de adsorción del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600°C.

#### 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 V=O, se observó un estiramiento del P-(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 O-P-O fueron detectadas en el rango más bajo de  $483\text{-}547\text{ cm}^{-1}$ .

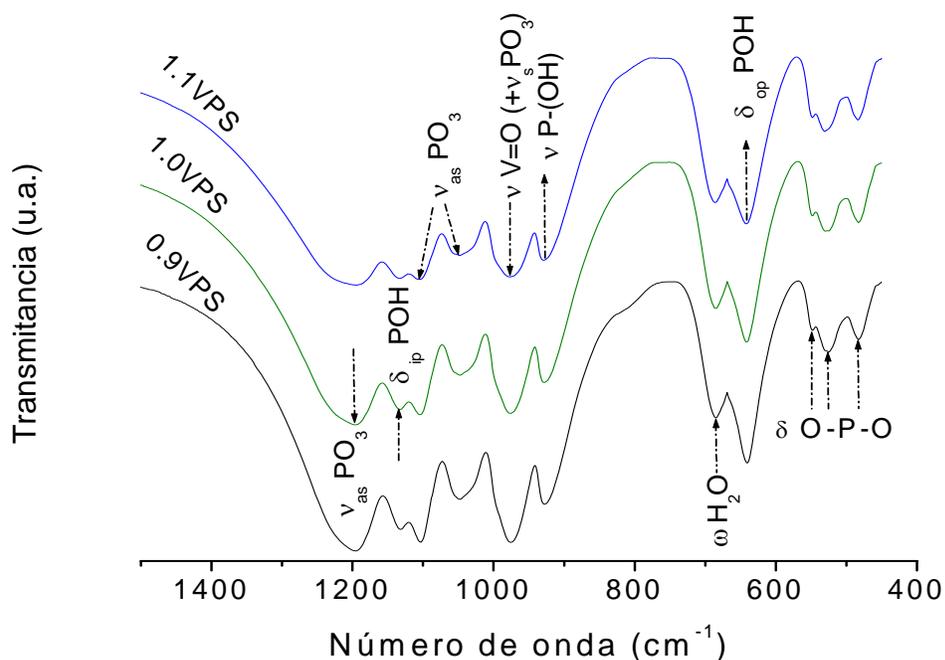


Figura 4.26. Espectros IR de los precursores de VPO con relación molar P/V = 0.9, 1.0 y 1.1.

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 P/V, corroborada por los análisis de DRX. Además, los análisis de FT-IR realizados a dichos precursores en el rango  $1450\text{ - }450\text{ cm}^{-1}$ , 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].

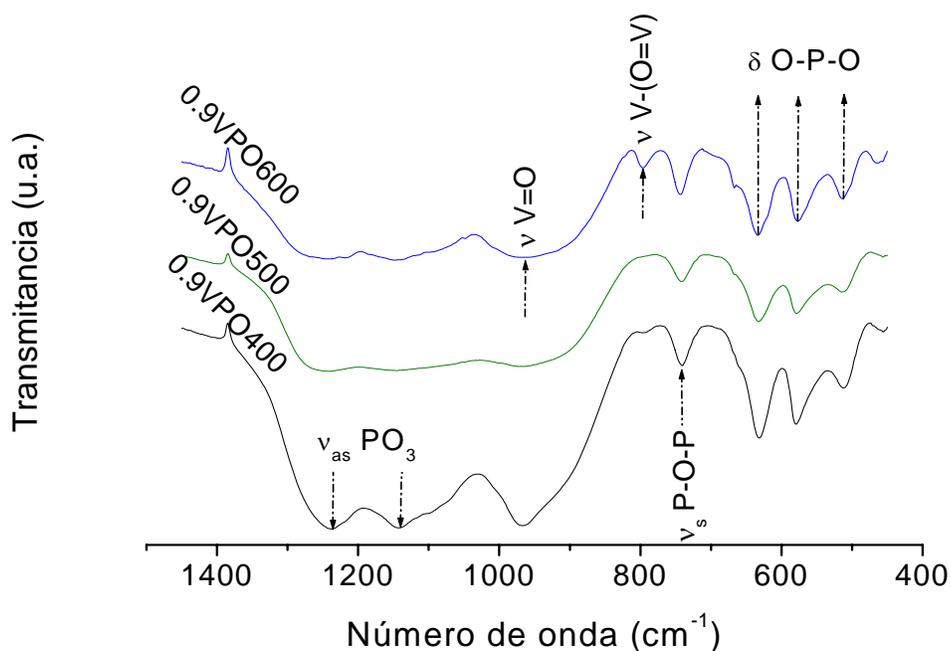


Figura 4.27. Espectros IR del VPO con relación molar P/V = 0.9, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

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.

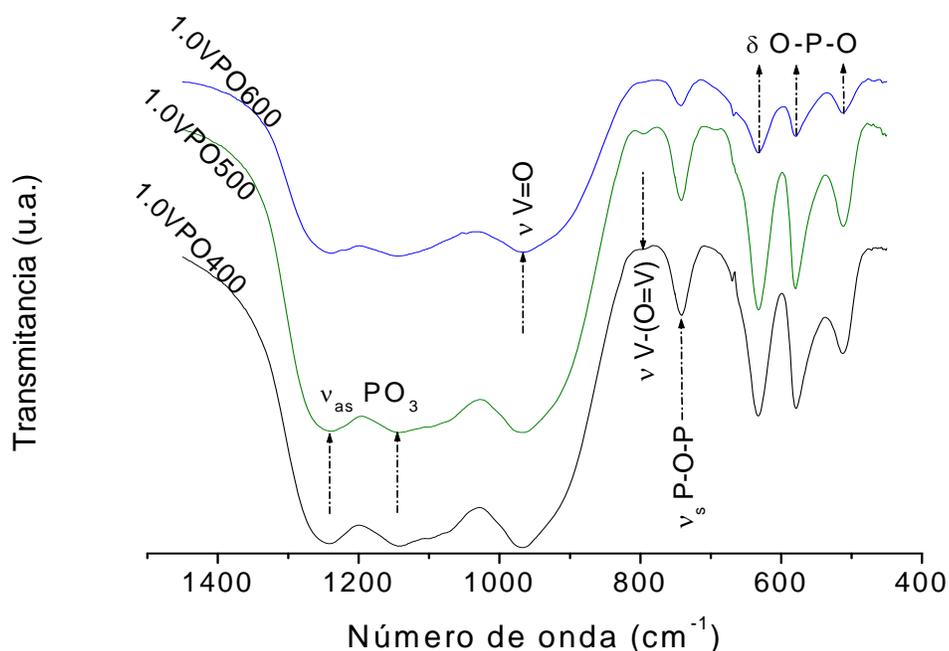


Figura 4.28. Espectros IR del VPO con relación molar P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

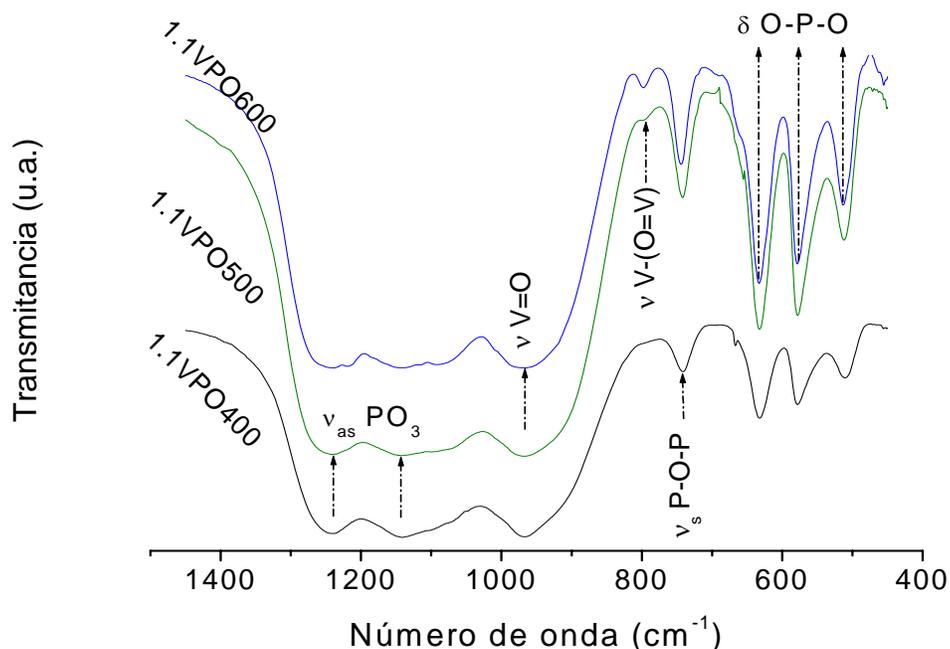


Figura 4.29. Espectros IR del VPO con relación molar P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C, respectivamente.

#### 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.

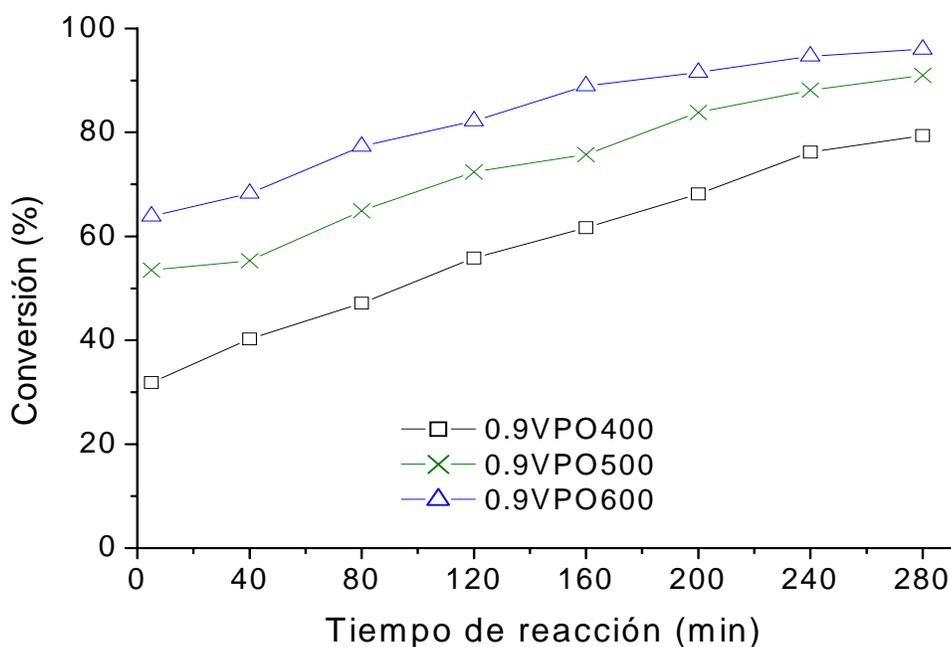


Figura 4.30. Comportamiento catalítico del VPO con  $P/V = 0.9$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

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).

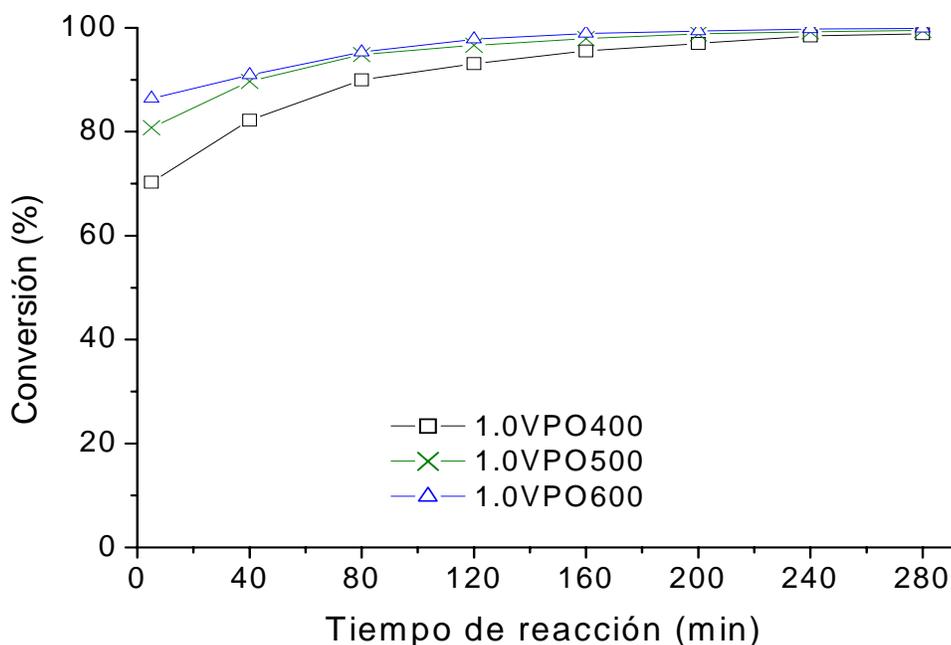


Figura 4.31. Comportamiento catalítico del VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

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].

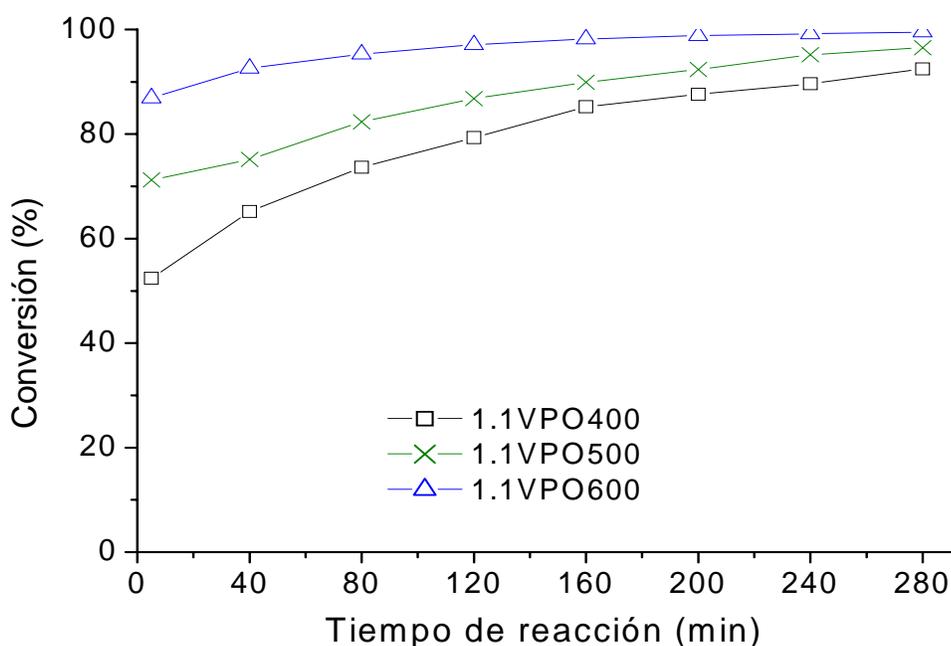


Figura 4.32. Comportamiento catalítico del VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

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].

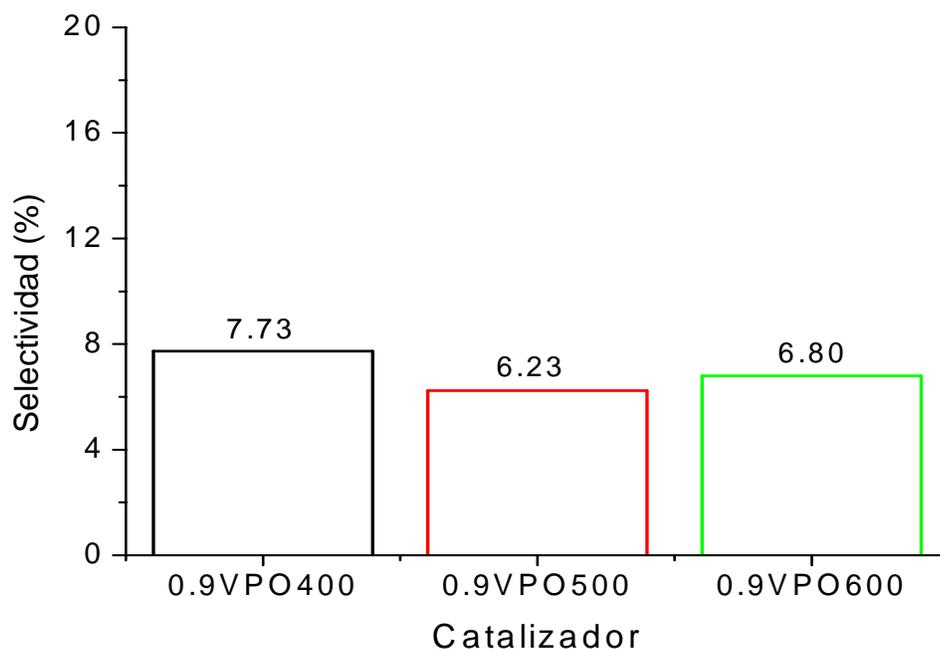


Figura 4.33. Selectividad a propileno usando el VPO con  $P/V = 0.9$ , calcinado a 400, 500 y 600 °C.

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].

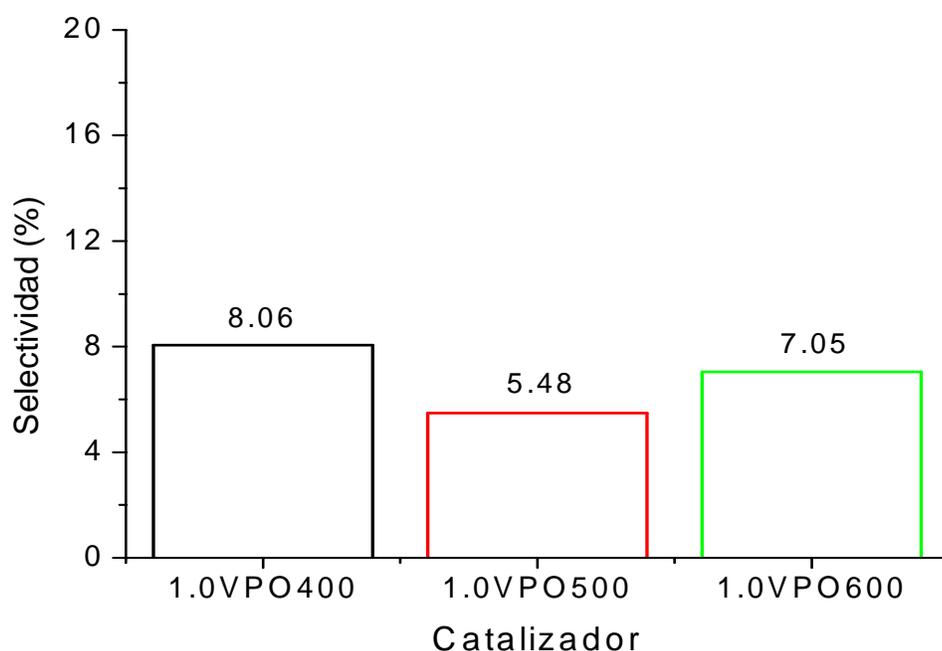


Figura 4.34. Selectividad a propileno usando el VPO con P/V = 1.0, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

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.

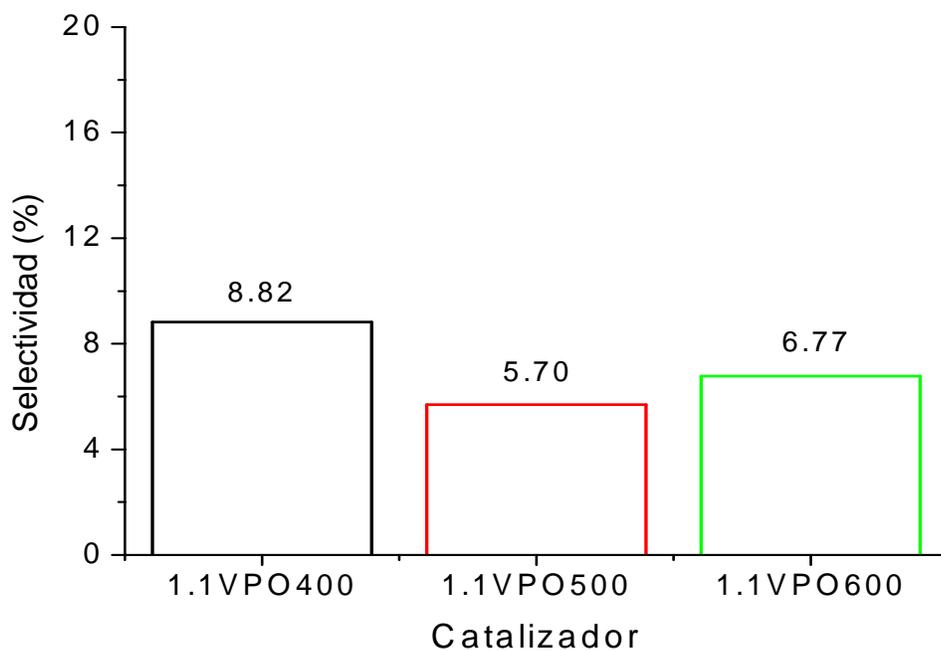


Figura 4.35. Selectividad a propileno usando el VPO con P/V = 1.1, calcinado a 400, 500 y 600 °C.

#### 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.

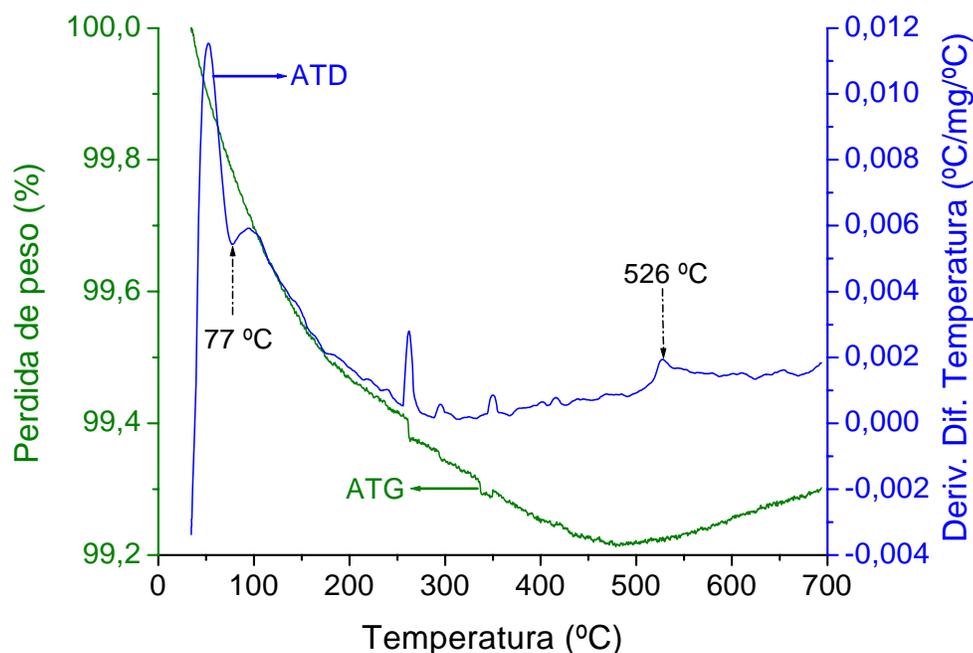


Figura 4.36. Perfil ATG-ATD del soporte  $\text{TiO}_2$  (comercial).

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].

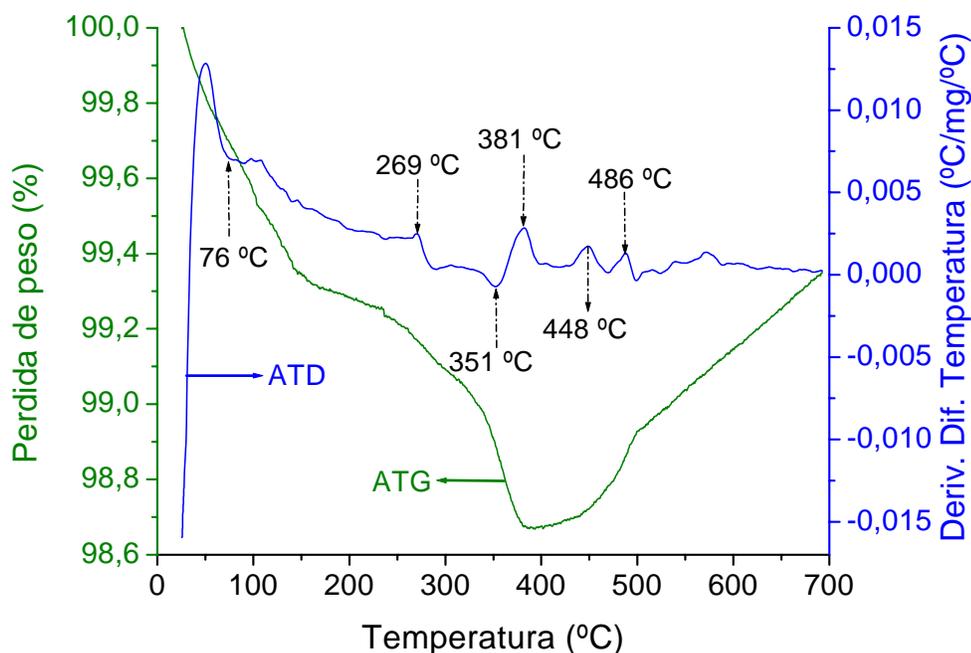


Figura 4.37. Perfil ATG-ATD del precursor 5V/TiO<sub>2</sub> (5 % en peso de VPO).

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*).

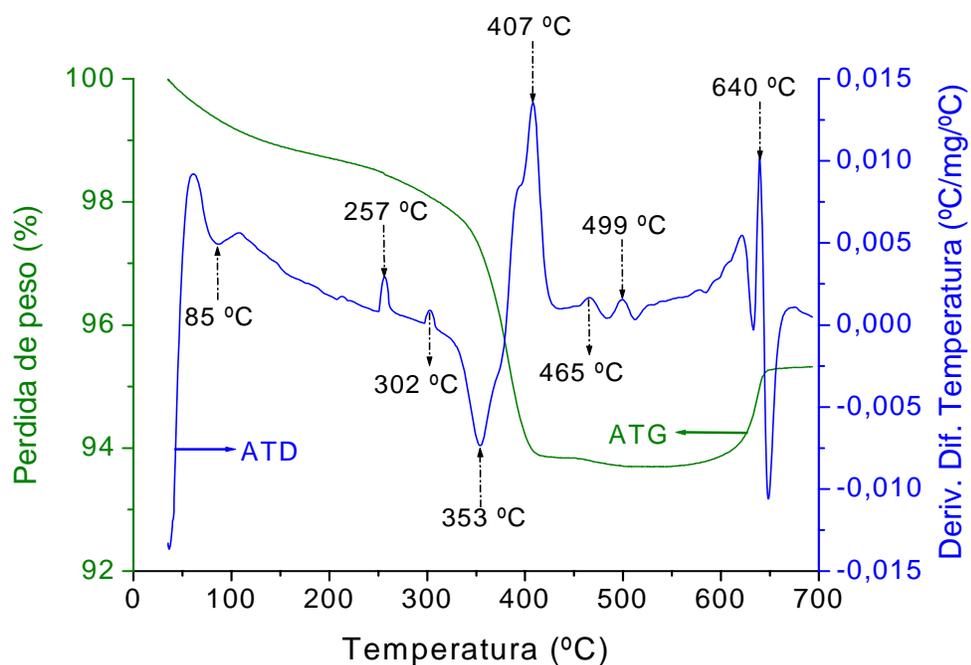


Figura 4.38. Perfil ATG-ATD del precursor 40V/TiO<sub>2</sub> (40 % en peso de VPO).

#### 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*).

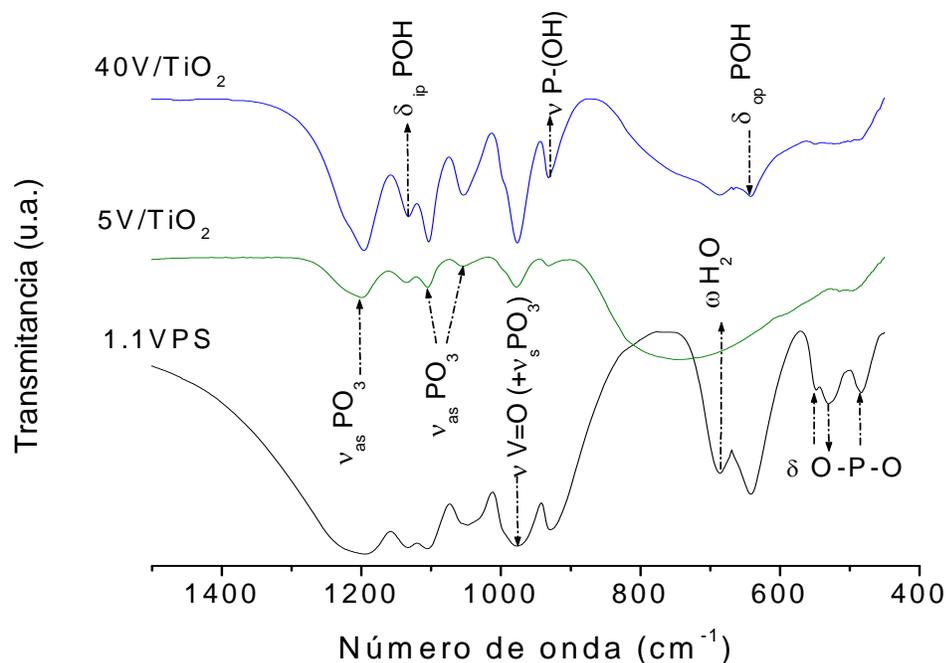


Figura 4.39. Espectros IR de los precursores: VPO con P/V = 1.1 y VPO/TiO<sub>2</sub> (5 y 40% en peso del VPO, respectivamente).

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.

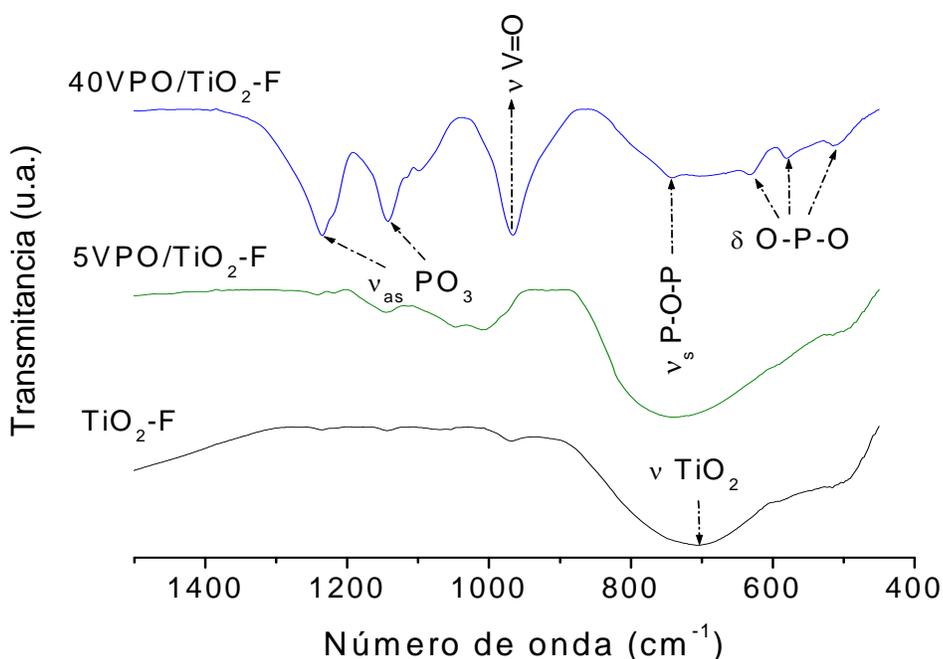


Figura 4.40. Espectros IR de los catalizadores frescos:  $\text{TiO}_2$  comercial y los VPO soportados en  $\text{TiO}_2$  (5 y 40 % en peso del VPO, respectivamente).

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.

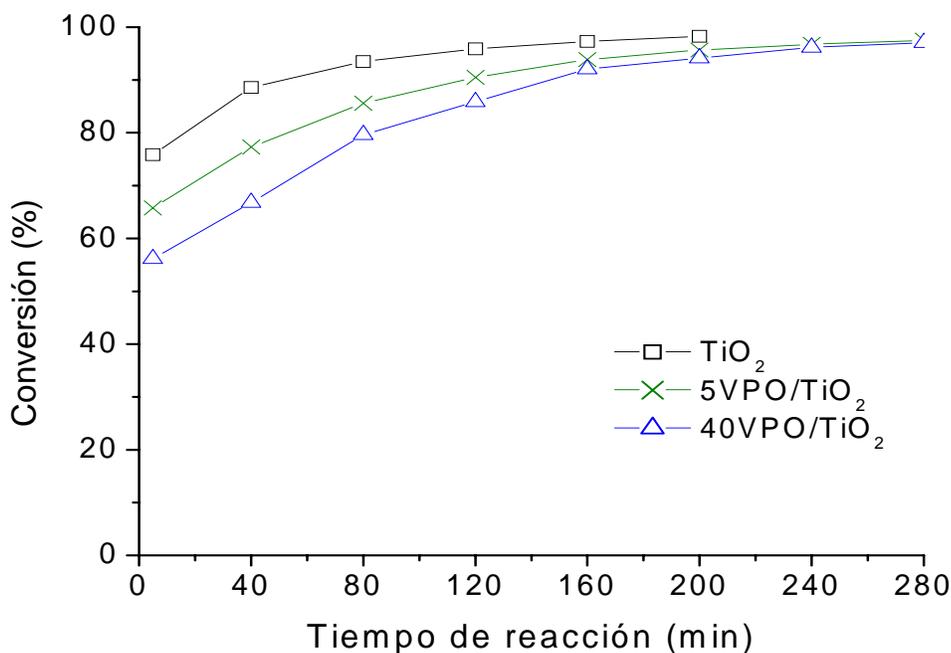


Figura 4.41. Comportamiento catalítico del TiO<sub>2</sub> y VPO/TiO<sub>2</sub> (5 y 40 % en peso del VPO; P/V = 1.1) calcinado a 500 °C, respectivamente.

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 máscicos, 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.

---

---

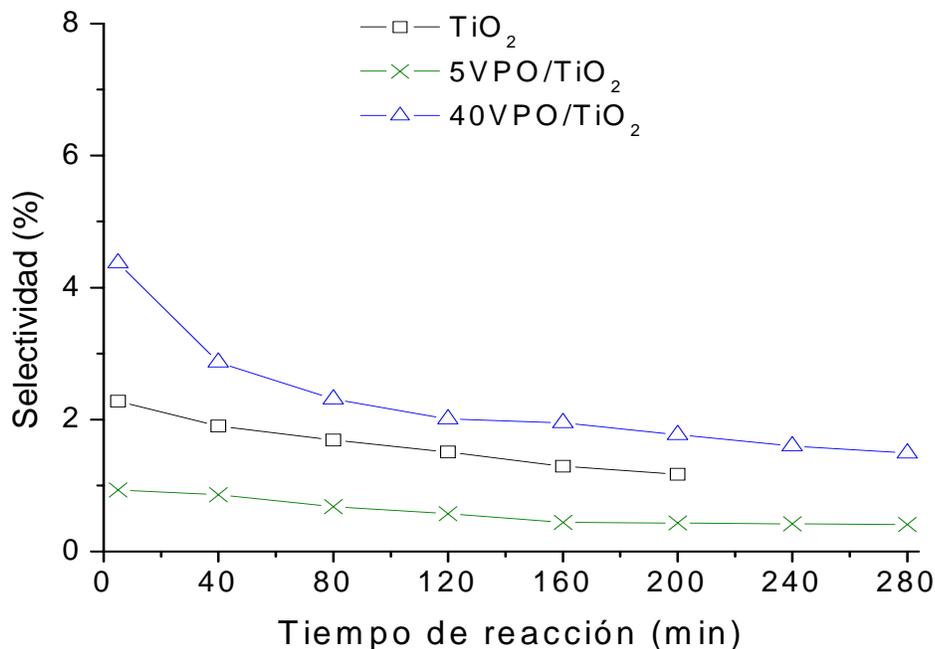


Figura 4.42. Selectividad a propileno del  $\text{TiO}_2$  y VPO/ $\text{TiO}_2$  (5 y 40 % en peso del VPO; P/V = 1.1) calcinado a 500 °C, respectivamente.

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  $\text{TiO}_2$ .

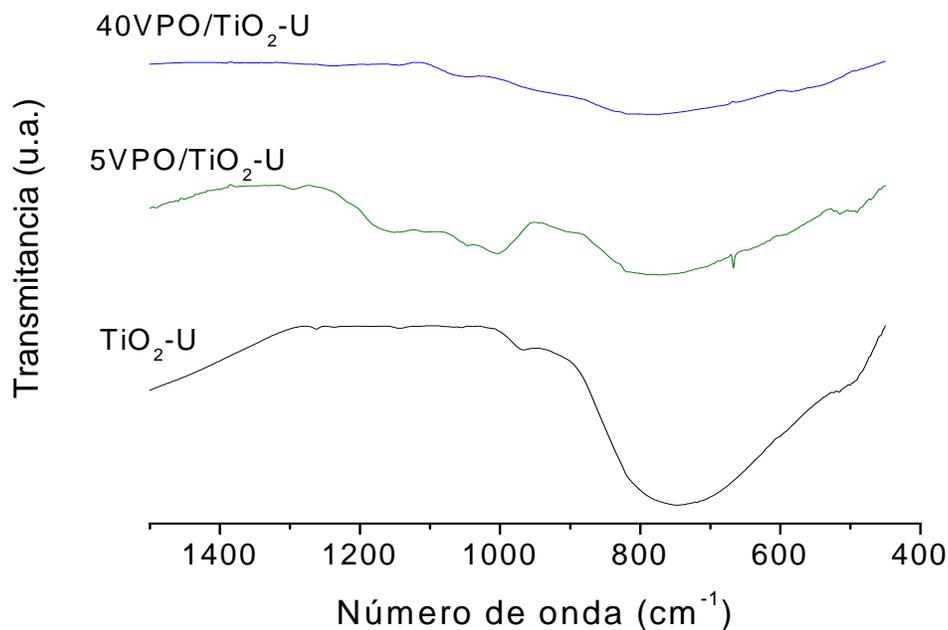
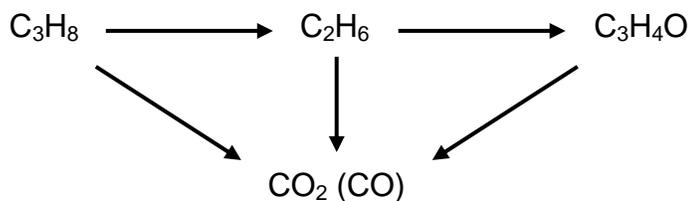


Figura 4.43. Espectros IR de los catalizadores después de reacción:  $\text{TiO}_2$  comercial y  $\text{VPO}/\text{TiO}_2$  (5 y 40 % en peso del VPO).

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.
- 
-

---

---

## **CONCLUSIONES**

La temperatura de calcinación tiene un efecto poco significativo sobre el área específica de los VPO, ya que éstos presentaron áreas específicas de 31 a 40 m<sup>2</sup>/g en todos los casos, con relación molar P/V = 0.9, 1.0 y 1.1.

El método de preparación vía solventes orgánicos lleva a la obtención de la fase precursora VOHPO<sub>4</sub> · ½ H<sub>2</sub>O, la cual es determinante para la composición final después de la calcinación, independientemente de la relación P/V. Además, logran obtenerse VPO con áreas específicas alrededor de 40 m<sup>2</sup>/g.

El estado de oxidación mayoritariamente tetravalente corroborado con los difractogramas de rayos X de cada uno de los VPO, confirman la existencia del pirofosfato de vanadio ((VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

La fase pirofosfato de vanadio del VPO, se obtiene por tratamiento térmico en medio inerte, obteniéndose una mayor cristalinidad al incrementarse la temperatura de calcinación a 600 °C para el catalizador con relación molar P/V = 1.1, aunque esto provoca una ligera disminución en el área específica de los vanadatos de fósforo.

La acidez se favorece por el incremento en el contenido de fósforo, orientándose en mayor proporción hacia la generación de sitios ácidos fuertes, sin embargo, el incremento en la temperatura de calcinación lleva a una reducción gradual de la acidez.

Los resultados catalíticos en la DHOX de propano, muestran que los VPO con mayor contenido de fósforo son los que presentan altas conversiones y menos selectividades hacia productos de deshidrogenación. Pudiera ser que existiera selectividad hacia acroleína asociada a la acidez tipo Brønsted, de acuerdo a lo reportado en la literatura. El mayor carácter ácido de la superficie de los VPO

---

---

favorece a una mayor interacción entre la olefina y la superficie, que lleva a la obtención de productos oxigenados, así mismo, a la combustión total del propano.

Por otro lado, los sólidos con bajo contenido de fósforo presentan menores conversiones, pero son un poco más selectivos hacia la formación de la olefina. Una menor actividad del catalizador puede correlacionarse por una menor fuerza ácida, lo cual podría indicar que la naturaleza de los sitios ácidos en los VPO con  $P/V = 0.9$ , es de carácter más débil con respecto a los VPO con  $P/V = 1.0$  y  $1.1$  o en su defecto que la población de sitios ácidos es menor.

El catalizador con el que se obtuvo un mejor balance de actividad, selectividad fue el VPO ( $P/V = 1.1$ ) calcinado a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ya que obtuvo un 92 % de conversión máximo y selectividad hacia el propileno del 8.82 %. Además, la deshidrogenación oxidativa de propano sobre catalizadores del tipo VPO máxicos produce acroleína como subproducto de oxidación parcial.

Se puede especular que las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica de los VPO soportados en  $\text{TiO}_2$  son modificadas, comparado con los VPO máxicos, debido a la baja área específica del soporte, teóricamente la distribución de los átomos de vanadio sobre la  $\text{TiO}_2$  resulta completamente alta, llevando a la formación tanto de una fase bidimensional amorfa del óxido de vanadio, como también la vibración de enlaces  $\text{V}=\text{O}$  aislados, originando actividades altas de los  $\text{VPO}/\text{TiO}_2$  por la única dispersión de especies  $\text{VO}_x$  sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  y generando una disminución en la selectividad hacia la olefina.

Asimismo, pudiera existir un cambio de fase del VPO soportados después de reacción por el consumo de oxígeno de la red de los catalizadores, incrementando la selectividad a productos oxigenados u oxidación total, ocasionado por el oxígeno débilmente adsorbido en la superficie de lo  $\text{VPO}/\text{TiO}_2$ , además, provocando la pérdida de grupos funcionales como lo demuestran los espectros de IR.

---

---

De acuerdo a las bandas de absorción IR del VPO (5 % en peso de VPO) sobre  $\text{TiO}_2$  antes y después de reacción existe fuerte interacción entre la fase activa y el soporte, lo que lleva a una estabilización en sus enlaces o grupos funcionales, provocando que la obtención del propileno por deshidrogenación oxidativa se adsorba sobre los sitios ácidos Brønsted y entonces se someta a una sobreoxidación por reacción con algún sitio redox en la vecindad, teniendo como efecto la disminución en la formación de la olefina.

---

---

## A. Titulación redox

1. Una pequeña muestra de catalizador (0.15 g) se disolvió en 30 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 12 M, hasta su total disolución del sólido.
2. A la mezcla anterior se le adicionó una solución de 250 mL de agua que contenía 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
3. La solución resultante se tituló con permanganato de potasio 0.05 N, hasta su cambio de coloración correspondiente. Se anotó el volumen gastado de  $\text{KMnO}_4$ .
4. Se adicionó como indicador difenilamina (2 a 3 gotas).
5. Posteriormente se tituló con  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sal de Mohr), hasta su cambio de coloración correspondiente. Se anotó el volumen gastado de sal de Mohr.
6. El permanganato asegura la oxidación de los iones de vanadio tri y tetravalentes hacia vanadio pentavalente.
7. La segunda titulación permite la reducción del vanadio pentavalente a vanadio tetravalente.
8. El número promedio de oxidación del vanadio se calculó de la forma siguiente:

$$N_V = 5 - \frac{\text{Volumen gastado de KMnO}_4}{\text{Volumen gastado de sal de Mohr}} \quad (\text{A.1})$$

---

---

---

---

## A.1. Preparación de soluciones

### A.1.1. Solución de ácido fosfórico al 12 M

Se preparó una solución de 500 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Productos Químicos Monterrey, 85% de pureza), realizando el siguiente cálculo:

$$M = \frac{n}{L} \quad (\text{A.2})$$

$$n = \frac{m}{PM} \quad (\text{A.3})$$

$$m = (\rho)(V) \quad (\text{A.4})$$

donde:

$M$  = Concentración molar

$n$  = Número de moles

$L$  = Litro de solución

$m$  = masa, gramos

$V$  = Volumen, mL

$\rho$  = Densidad, g/mL

Se sustituyó la ec. A.3 y A.4 en ec. A.2 y despejando “V”:

$$V = \frac{(M)(PM)(L)}{\rho} \quad (\text{A.5})$$

Datos:

$$M = 12$$

$$L = 0.5$$

$$PM = 98 \text{ g/mol de H}_3\text{PO}_4$$

$$\rho = 1.68 \text{ g/mL de H}_3\text{PO}_4$$

Sustituyendo los valores correspondientes en la ec. (A.5) tenemos:

$$V = \frac{(12 \frac{\text{mol}}{\text{L}})(98 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.5\text{L})}{1680 \frac{\text{g}}{\text{L}}}$$

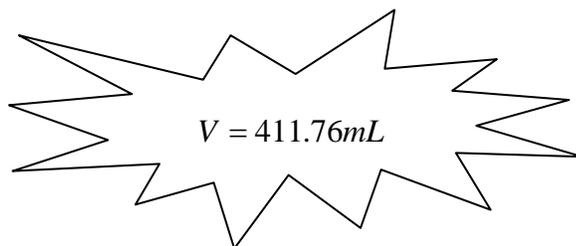
$$V = 0.35\text{L}$$

$$V = 350\text{mL}$$

Como el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> estaba al 85 % de pureza, entonces:

$$350 \text{ mL} \longrightarrow 85 \%$$

$$V \longrightarrow 100 \%$$


$$V = 411.76\text{mL}$$

---

---

**A.1.2. Solución de permanganato de potasio al 0.05 N**

1. Se peso aproximadamente la cantidad de  $\text{KMnO}_4$  puro, sin preocuparnos de la exactitud de la pesada.
2. Se disolvió en agua destilada; calentando la solución hasta que hirviera y se mantuvo así de 15 a 20 min, evitando que la ebullición fuera tumultuosa (también se puede calentarse solo hasta cerca del punto de ebullición, pero en este caso, el calentamiento debe prolongarse durante 1 h).
3. En el primer caso del punto anterior, se dejó enfriar la solución y se filtro (puede ser en lana de vidrio muy fina, en asbesto purificado o, lo que es más cómodo, en un filtro de vidrio).
4. El filtrado se recibió en un matraz previamente lavado con mezcla crómica y después con agua destilada.
5. Finalmente la solución se puso en un frasco de color ámbar para evitar su degradación con cualquier tipo de luz.

Se preparó una solución de 100 mL de  $\text{KMnO}_4$ , realizando el siguiente cálculo:

$$N = (M)(Valencia) \quad (A.6)$$

donde:

$N$  = Concentración normal

---

---

Se sustituyó las ec. A.2, A.3 y A.4 en ec. A.6 y despejando “m”:

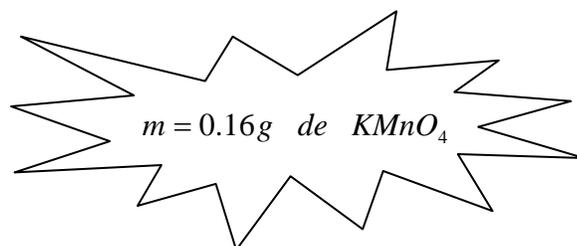
$$m = \frac{(N)(PM)(L)}{\text{Valencia}} \quad (\text{A.7})$$

Datos:

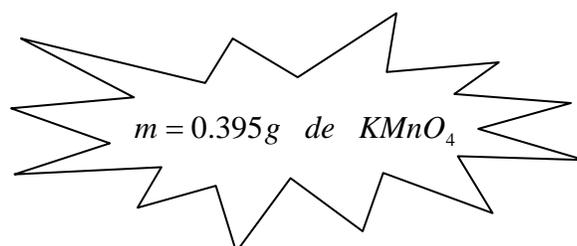
$$\begin{aligned} N &= 0.05 \\ PM &= 158 \text{ g/mol de KMnO}_4 \\ L &= 0.1 \\ \text{Valencia} &= 5 \text{ del KMnO}_4 \end{aligned}$$

Se sustituyeron los valores correspondientes en la ec. A.7:

$$m = \frac{(0.05 \frac{\text{mol}}{L})(158 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.1L)}{5}$$


$$m = 0.16 \text{ g de KMnO}_4$$

Para una solución de 250 mL:


$$m = 0.395 \text{ g de KMnO}_4$$

---

---

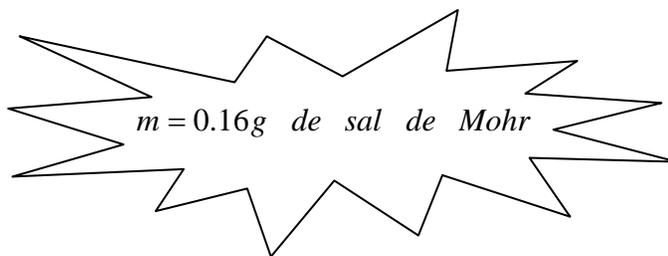
**A.1.3. Solución de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (sal de Mohr) al 0.05 N**

Se preparó una solución de 500 mL de sal de Mohr, realizando el siguiente cálculo:

$$\begin{aligned} N &= 0.05 \\ PM &= 392.14 \text{ g/mol de sal de Mohr} \\ L &= 0.5 \\ \text{Valencia} &= 1 \text{ de la sal de Mohr} \end{aligned}$$

Utilizando la ec. A.7 y sustituyendo valores, tenemos:

$$m = \frac{(0.05 \frac{\text{mol}}{L})(392.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.5L)}{1}$$


$$m = 0.16g \text{ de sal de Mohr}$$

**Nota:** A la solución preparada se le agregaron 3 mL de  $H_2SO_4$  concentrado para evitar que precipitara.

**A.1.4. Solución de difenilamina como indicador**

La difenilamina no es soluble en agua, por lo cual el reactivo indicador se preparó haciendo una solución al 1% en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado; de la solución resultante se puso 5 a 7 gotas a la solución de sal ferrosa.

Por tanto, 1% se refiere a una solución preparada mediante la disolución de 1g de difenilamina en suficiente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para dar 100 mL de la solución indicadora.

---

---

## B. Fisisorción de nitrógeno

Este análisis se determinó en un equipo de adsorción volumétrica fabricado en la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP.

### ***B.1. Acondicionamiento del equipo antes de los análisis.***

1. Se realizó vacío a todas las líneas ( $10^{-2}$  Torr), mediante una bomba mecánica.
2. Para realizar un buen vacío en las líneas se colocó una criogénica y se abriendo válvula de alivio de la esfera de vacío.
3. Las presiones de vacío y de dosificación de  $N_2$  (g) se realizaron por medio de un Baratron de 1-10 Torr y Baratron de 10-1000 Torr, las cuales cuentan con una válvula electroneumática que utiliza presiones de aire ente 80-100 psi.
4. Se cargó una esfera de 5 L con  $N_2$  (g) con aproximadamente 700 u 800 Torr.
5. Se hicieron expansiones con  $N_2$  (g) para determinar los volúmenes muertos de la sección de dosis (ver figura B.1). Con la ayuda de un Software llamado “EES”, Engineering Equatio Solver, se resolvieron las ecuaciones simultaneas que se obtuvieron en las expansiones. Dichas ecuaciones fueron:

#### ***“Resolución de los volúmenes muertos en el equipo (sección de dosis)”***

$$\text{“P}_{B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2} = 853.2 \text{ (Torr)”}$$

$$\text{“P}_{B1\_T1\_B2\_T2\_C1} = 618.2 \text{ (Torr)”}$$

$$\text{“P}_{B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2\_C1\_Calib} = 507.1 \text{ (Torr)”}$$

$$V_{calib} = 13.9991 \text{ [cm}^3\text{]}$$

---

---

$$\begin{aligned}
 & \text{"P\_B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2*V\_B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2} & = \\
 & \text{P\_B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2\_C1*(V\_B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2+V\_C1) " } & \\
 & \text{"P\_B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2\_C1*(V\_B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2+V\_C1) } & = \\
 & \text{P\_B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2\_C1\_Calib*(V\_B1\_T1\_B2\_Cruz\_T2+V\_C1+Calib) " } & 
 \end{aligned}$$

**Resultados:**

$$V_P = 46.128 \text{ cm}^3 \text{ (B1, T1, B2, Cruz, T2)}$$

$$\sigma = \pm 0.134 \text{ (Desviación estandar)}$$

$$V_{C1} = 17.598 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.043$$

$$V_{\text{Prom.}} = 25.735 \text{ cm}^3 \text{ (Cruz, T2)}$$

$$\sigma = \pm 0.024$$

$$V_{T1} = 5.655 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.008$$

$$V_{B1} = 14.738 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.024$$

$$V_{T2} = 5.679 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.001$$

$$V_{\text{Cruz}} = 6.447 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.006$$

$$V_{B2} = 13.609 \text{ cm}^3$$

$$\sigma = \pm 0.007$$

$$V_P \cong (V_{T1} + V_{B1} + V_{T2} + V_{\text{Cruz}} + V_{B2})$$

$$46.128 \text{ cm}^3 \cong (5.655 + 14.738 + 5.679 + 6.447 + 13.609) \text{ cm}^3$$

$$46.128 \text{ cm}^3 \cong 46.128 \text{ cm}^3$$

Por lo tanto, el volumen de dosis ( $V_d$ ) que se usó para calcular el área de los materiales fue:

$$V_d = 46.128 \text{ cm}^3$$

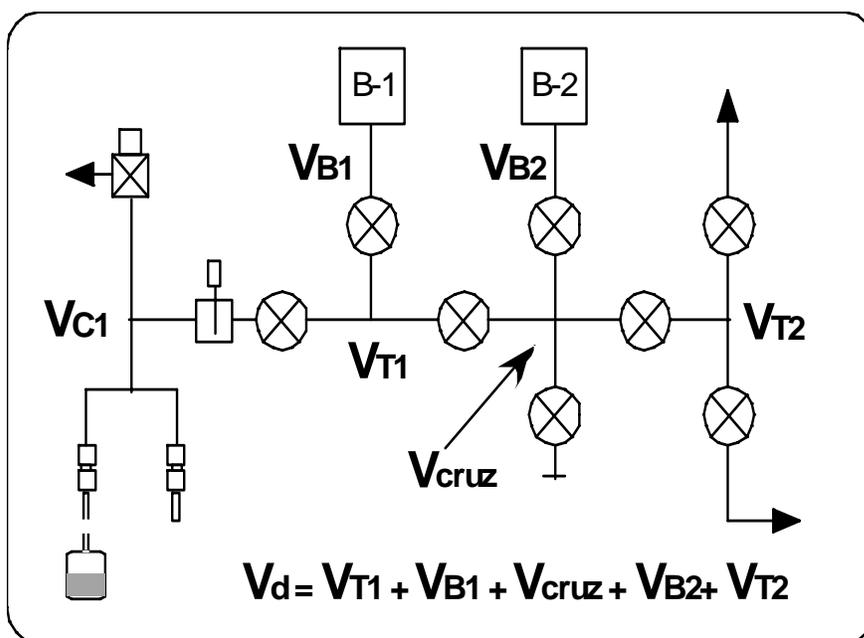


Figura B.1. Esquema de la sección de dosis.

**B.2. Procedimiento para los análisis**

1. Por diferencia de peso entre la celda vacía y con muestra se determinó el peso real de catalizador antes del análisis.
  2. Se le colocó un tapón de fibra de vidrio ala celda, se instaló en la sección de dosis y se le realizó vacío ( $10^{-2}$  Torr).
  3. La muestra fue pretratada a 200 °C en vacío durante 1 h.
  4. Se realizaron expansiones con  $N_2$  (g) para determinar el volumen muerto de la celda con muestra, posteriormente se desgasificó.
  5. Se sumergió la celda con muestra en una criogénica con  $N_2$  (l) a 77 K.
  6. Para la determinación del área especifica de los sólidos basta con tener pocos puntos de adsorción, por lo cual, se dosificaron 7 diferentes presiones de dosis de iban de 30 a 270 Torr aproximadamente. Anotando la presión de dosis y cuando este llegaba al equilibrio.
  7. Cabe mencionar que se debe abrir la válvula de la sección de dosis a la celda al momento de retirar la criogénica, debido a que el  $N_2$  adsorbido sobre la superficie del sólido empieza ambientarse provocando su expansión, llevando a una presurización en la celda.
  8. Por diferencia de peso se determina el peso de la muestra al final del análisis.
  9. Los datos obtenidos en el análisis son capturados en un programa elaborado en EXCEL para calcular el área específica de los materiales estudiados.
- 
-

---

---

## C. Microcalorimetría

Al igual que el análisis del anexo B, la técnica para determinar acidez en los sólidos mediante la adsorción de  $\text{NH}_3$  se realizó en un microcalorímetro fabricado en la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP.

### ***C.1. Procedimiento para los análisis***

1. Se determinó el peso real de la muestra por diferencia entre la celda vacía y con muestra antes del análisis.
2. Se realizó vacío ( $10^{-2}$  Torr) a toda la línea de dosis junto con la celda de referencia y la celda con muestra.
3. Cada muestra fue pretratada a 400 °C en vacío durante 3 h, para después sumergir las celdas lentamente dentro calorímetro y se le agregó Níquel entre los espacios de la celda y las paredes de la unidad de calentamiento para mejorar la transferencia de calor, asimismo, se cubrió perfectamente el calorímetro para evitar disipación de calor.
4. Se abrió el software de adquisición de datos (LABVIEW) para dejar estabilizar el equipo a 200 °C (temperatura del calorímetro) e iniciar el análisis.
5. Las dosificaciones de  $\text{NH}_3$  fueron desde 3 a 17 Torr aproximadamente, anotando la presión de equilibrio entre cada dosis, deteniendo la dosificación hasta que la presión de equilibrio sea  $\frac{3}{4}$  del valor de la presión de dosis.
6. Terminada la adsorción del  $\text{NH}_3$  se dejó desorber dicho gas de la superficie del sólido.

7. Se realizaron expansiones con  $N_2$  (g) para determinar el volumen muerto de la celda con muestra, posteriormente se desgasificó.
8. Por diferencia de peso se determinó el peso de la muestra al final del análisis.
9. Los datos obtenidos en el análisis fueron capturados en un programa elaborado en EXCEL para calcular la diferencial de calor de los sólidos estudiados.

*Para empezar un gran proyecto, hace falta valentía.*

*Para terminar un gran proyecto, hace falta perseverancia.*