



**INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**



Metodología para la evaluación de catalizadores soportados en la reacción de oxidación total de propano

**Evaluación del catalizador Au/TiO_2 en la reacción de oxidación total de
propano**

Viridiana Maturano Rojas

Mario Ricardo Israel Rodríguez Varela

18-Octubre-2021

Tipo de Proyecto interno

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)

Financiamiento interno

Metodología para la evaluación de catalizadores soportados en la reacción de oxidación total de propano

Viridiana Maturano Rojas, Mario Ricardo Israel Rodríguez Varela

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología

Resumen

En el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) se trabaja constantemente en el desarrollo de catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas mono y bimetálicas depositadas en óxidos de metales y su evaluación en reacciones de interés ambiental como son, la oxidación de monóxido de carbono, combustión de hollín y oxidación de formaldehído. El objetivo del presente trabajo es exponer el desarrollo de un método vía cromatografía de gases con detección de ionización de llama acoplada a un metanizador (GC-FID/Metanizador) para la identificación de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y propano (C₃H₈) en reacciones catalíticas en fase gas, enfocadas en la oxidación de propano. El procedimiento utilizado consiste en encontrar las condiciones óptimas para evaluar el avance de reacción al medir la actividad catalítica de un catalizador de Au/TiO₂ en la reacción de oxidación total de propano y probar que la metodología desarrollada es factible y reproducible.

Índice

	Nomenclatura	3
	Introducción.....	4
1	Descripción de los equipo y reactivos empleados.....	6
1.1	Equipos.....	6
1.2	Accesorios.....	7
1.3	Gases.....	7
2	Procedimientos y condiciones experimentales.....	8
2.1	Desarrollo del método cromatográfico.....	8
2.1.1	Condiciones iniciales del cromatógrafo 6890N.....	8
2.1.2	Selección de las condiciones de trabajo del cromatógrafo 6890N para analizar la reacción de oxidación total de propano.....	10
2.2	Evaluación de catalizador monometálico de Au/TiO ₂ en la reacción de oxidación total de propano.....	11
3	Software.....	11
3.1	Manipulación del software Rig30-ShotCut.....	11
3.2	Manipulación del software GC.....	16
3.2.1	Modificación de parámetros.....	16
3.2.2	Análisis de la reacción.....	18
4	Resultados.....	22
4.1	Método cromatográfico.....	22
4.2	Evaluación del catalizador monometálico Au/TiO ₂	27
5	Conclusiones.....	35
	Referencias Bibliográficas.....	36

Nomenclatura

Compuesto	Nombre
Au	Oro
Ag	Plata
C ₃ H ₈	Propano
C ₄ H ₁₀	Butano
Co ₃ O ₄	Óxido de cobalto
Ce	Cerio
CeO ₂	Óxido de cerio
CH ₄	Metano
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre
H ₂	Hidrógeno
MnO _x	Óxidos de manganeso
N ₂	Nitrógeno
NiO	Óxido de níquel
NO _x	Óxidos de nitrógeno
O ₂	Oxígeno
Pd	Paladio
Ru	Rutenio

Introducción

Los hidrocarburos alifáticos con enlaces simples constituidos por átomos de carbono e hidrógeno, son denominados alcanos. Dentro de ellos, los hidrocarburos con menos de 12 átomos de carbono en su estructura, que se presentan en estado gaseoso y exhiben una elevada volatilidad en condiciones estándar de presión y temperatura, son denominados compuestos orgánicos volátiles (COVs). La emisión de estos compuestos proviene tanto de fuentes móviles como estacionarias, tales como: motores de combustión, procesos petroquímicos, plantas industriales y de energía, tratamiento de desechos sólidos y líquidos, entre otros. La liberación de COVs a la atmósfera representa un problema ambiental grave, ya que estos compuestos son susceptibles a reaccionar con los óxidos de nitrógeno (NOx) vía fotólisis en presencia de la luz solar, lo que contribuye a la generación de ozono a nivel troposférico y genera efectos nocivos para la salud y en los ecosistemas (Huang et al, 1999; Tang et al, 2018; Sandoval et al, 2000).

Dentro de los COVs, el propano ha tomado un papel preponderante, ya que debido a su bajo peso molecular y alto poder calorífico, junto con el butano es parte fundamental de la mezcla del gas licuado de petróleo (GLP) (Ma et al, 2020). El gas LP es cada vez más utilizado ya sea para uso doméstico (aparatos de cocina, calefacción, etc.), en la industria (producción de epoxi propano/estireno, fenol acetona, ácido acrílico, etc.) y actualmente en una creciente cantidad de automóviles de gasolina y diésel que lo utilizan como combustible alternativo (Puértolas et al, 2013). Dada la estabilidad molecular de la estructura de los alcanos ligeros y su incompatibilidad con agentes fuertemente oxidantes, su eliminación es más difícil en comparación a la remoción de moléculas de cadena larga. Las membranas de adsorción y separación, fotocátalisis, oxidación catalítica y oxidación de plasma, son algunos ejemplos de técnicas que permiten controlar y/o eliminar estos compuestos en la atmósfera. Dentro de los protocolos mencionados, la oxidación catalítica ha mostrado ser una opción viable para la eliminación de los alcanos ligeros, ya que es un proceso con bajos costos de operación y cero combustibles auxiliares.

En los últimos años, la comunidad científica ha explorado la síntesis de diversos materiales con potencial catalítico en reacciones de oxidación de hidrocarburos ligeros. Se ha encontrado que catalizadores basados en metales nobles, tales como: oro, plata y cobre disminuyen las temperaturas de reacción. En particular, hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados como el propeno, propano y metano pueden ser eliminados utilizando catalizadores de oro soportado en óxidos de metales (Scire and Liotta, 2012; Ivanova et al, 2006; Kim et al, 2004). Además, estudios establecen que metales como el rutenio y el paladio soportados permiten catalizar la reacción de oxidación de propano de forma eficiente (Hu et al, 2018). No obstante, este tipo de catalizadores son costosos y con disponibilidad limitada, lo cual puede dar lugar a procesos poco factibles.

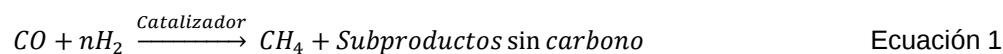
Por otra parte, los óxidos de metales de transición de menor costo como el MnO_x , Co_3O_4 , CuO , NiO , etc. también favorecen la oxidación catalítica de hidrocarburos a temperaturas de operación más bajas, por ejemplo, el Co_3O_4 ha demostrado ser uno de los catalizadores más prometedores para la oxidación de propano (Ma et al, 2020; Salek et al, 2014; Davies et al, 2006; Zhang et al, 2020). Las mezclas de óxidos metálicos presentan otra opción para el abatimiento de los COVs; Zhu y col. encontraron que la adición de una cantidad apropiada de cerio tiene un efecto promotor en catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ en la reacción para la oxidación total de propano. De acuerdo a su investigación, la fuerte interacción entre los óxidos propicia en ellos cierto grado de reducción, lo cual genera vacancias de oxígeno¹ adicionales y, por lo tanto, especies de oxígeno activo en la reacción (Zhu et al, 2020; Li et. al., 2021). La evaluación de diferentes catalizadores capaces de oxidar al propano requiere de una metodología analítica capaz de separar y detectar al propano y los subproductos de la reacción generados de forma simultánea. Asimismo, esta técnica debe ser eficiente, altamente sensible, robusta y rápida. Bajo este contexto, la cromatografía de gases con detección por ionización de llama (CG-FID, por sus siglas en inglés) es una metodología instrumental viable para este tipo de determinaciones, ya que permite analizar compuestos en fase gas, de baja

¹ Imperfección de la red donde se saca un ión de oxígeno.

polaridad y alta volatilidad como es el caso de hidrocarburos y gases permanentes (Budiman et al 2015).

La técnica CG-FID es una metodología que ha mostrado la mayor sensibilidad, precisión y exactitud en un amplio intervalo lineal de al menos 10^2 órdenes de magnitud durante la cuantificación de propano (Poole, C., 2012). Esto se debe a que el detector de ionización de llama (FID) es sensible a la cantidad de masa de átomos de carbono que fluyen a través de él; es decir: La señal instrumental será mayor cuando la molécula analizada contenga un mayor número de átomos de carbono. Motivo por el cual, es posible hacer una cuantificación del compuesto en ausencia de una curva de calibración, ya que la cantidad de carbono detectada será proporcional a la señal analítica (Poole, C., 2012).

No obstante, la proporcionalidad entre los átomos de carbono contenidos en una molécula y la sensibilidad del detector se convierte en un reto por superar cuando se requiere cuantificar de manera simultánea CO y CO₂ durante la reacción de oxidación de propano, ya que exhiben una escasa y/o nula señal en un detector FID. Para solventar este inconveniente, es posible incrementar la sensibilidad del detector por estos compuestos colocando un metanizador. Este instrumento permite convertir cuantitativamente el CO y CO₂ presentes en una muestra en CH₄ a través de las siguientes reacciones:



En el presente trabajo se desarrolló un método vía cromatografía de gases con detección por ionización de llama acoplada a un metanizador (CG-FID/Metanizador) para la identificación de CO, CO₂ y C₃H₈ en reacciones catalíticas en fase gas, enfocadas en la oxidación de propano. El informe está compuesto por tres secciones: 1) Descripción de los equipos y metodología, 2) Los resultados generados durante el desarrollo del método y 3) La evaluación de la aplicabilidad del método en la reacción de oxidación de propano empleando como catalizador Au/TiO₂.

1. Descripción de los equipos y reactivos empleados

Para el desarrollo de la metodología propuesta se utilizaron las instalaciones y dos de los equipos con los que cuenta el LUNA: 1) un sistema de micro reacción *In-Situ* Research Instruments y 2) un cromatógrafo de gases 6890N Agilent Technologies. Ambos equipos se encuentran ubicados en el edificio principal (Puerta PX-205) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT).

1.1 Equipos

- Sistema de micro reacción *in situ* research, RIG-150.

Este equipo está provisto de un reactor tubular de cuarzo para colocar la muestra, así como cuatro controladores de flujo másico que permiten controlar, mezclar y dirigir hasta cuatro flujos de diferentes gases a través del reactor. La cantidad y el tiempo en que fluyen estos gases son controlados mediante el software "Shortcut to Rig150-R24". Mediante este programa la muestra también puede ser sometida a gradientes de temperatura desde temperatura ambiente hasta 600°C. En general, este sistema puede ser utilizado para activar los catalizadores y llevar a cabo reacciones estacionarias o transitorias que requieran un número repetido de diferentes secuencias de flujo. Internamente, el equipo consta de diversos componentes, entre los que se destacan: un detector de conductividad térmica (TCD), válvulas (solenoides, check, etc.), controladores de flujo másico, tuberías, mantas calefactoras y componentes electrónicos que permiten su funcionamiento. En la Fig. 1 se muestra una representación gráfica de los componentes externos del sistema de micro reacción. En la parte posterior del equipo (Figura 1a), se encuentra el botón de encendido y apagado, los puertos de comunicación con la computadora, las entradas de los gases (gas 1, 2, 3 y carrier), la salida del flujo que pasa a través del TCD y la salida del flujo que pasa a través del reactor. En la parte frontal del equipo (Figura 1b) se observan las conexiones para acoplar un saturador, las entradas para acoplar el reactor, el botón de encendido del TCD, el interruptor para encender la corriente de la celda, perillas que permiten ajustar la señal de la celda, el controlador de temperatura del TCD, el controlador de temperatura de las líneas internas y el controlador de temperatura del reactor.

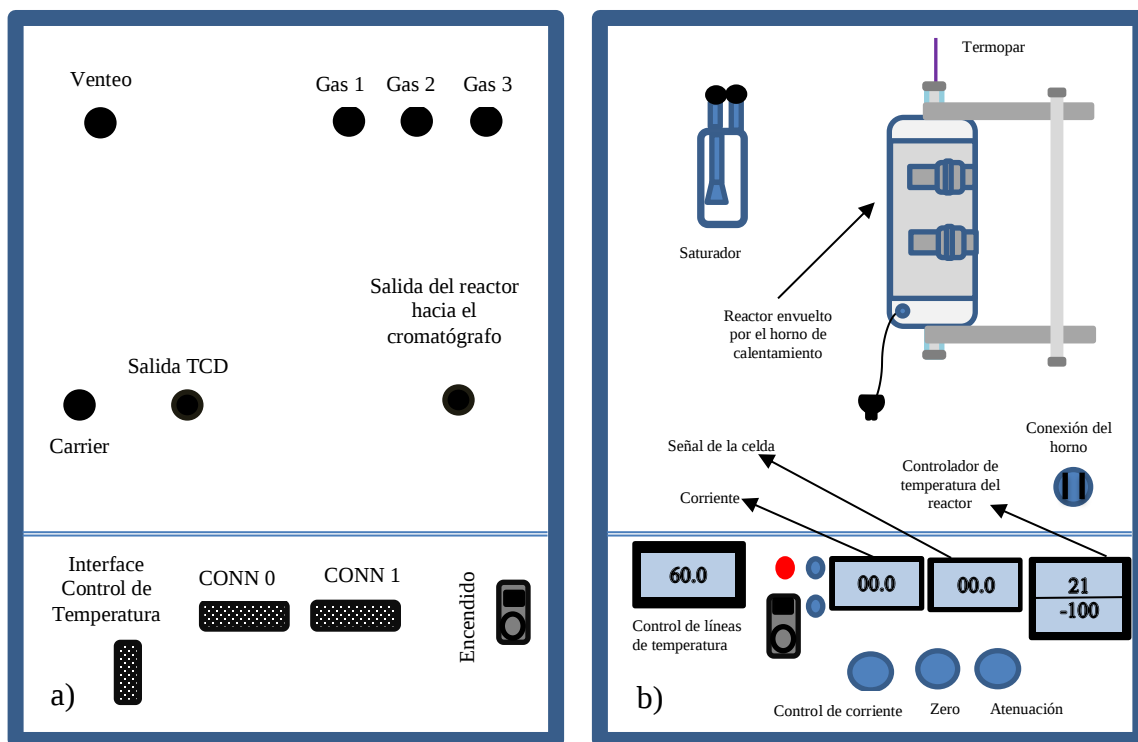


Figura 1. Visualización de la parte a) trasera y b) frontal del equipo de micro reacción (RIG-150).

- Cromatógrafo de gases 6890N.

Se utilizó un cromatógrafo de gases con un sistema de inyección por válvulas y acoplado a un metanizador previo al detector de ionización de flama (FID) de la marca Agilent Technologies. El metanizador promueve un incremento en la sensibilidad de los compuestos orgánicos en el detector FID, a través de convertir (vía combustión) diversos compuestos orgánicos poco sensibles para el detector en metano. Utilizando este sistema de análisis, es posible determinar la concentración de los productos de interés: CO, CO₂ y C₃H₈.

1.2 Accesorios

- Reactor

Un reactor de cuarzo en forma tubular conformado por un reservorio de muestra (plato poroso) de aproximadamente 6 mm. En la parte frontal del RIG 150 salen dos tuberías y en el extremo de éstas mediante un ferrule de teflón es montado y ajustado el reactor. Para asegurar el sello del sistema se hace uso de pinzas para junta esféricas y empaques de neopreno.

- Termopar tipo K

El termopar es un sensor de temperatura compuesto por dos metales de diferente composición unidos en un extremo que actúan como conductores: 1) un conductor positivo de níquel-cromo y 2) un conductor negativo de níquel-aluminio. Cuando la unión de los dos metales se calienta o enfría, se produce una tensión que es proporcional a la temperatura. Su conexión también se encuentra en la parte frontal del equipo y la configuración de éste permite que quede por dentro del reactor a aproximadamente 5 mm del plato poroso.

- Saturador

Es un recipiente de vidrio que se emplea para disolver un gas en un líquido hasta su punto de saturación.

- Horno de calentamiento.

El horno es una chaqueta de temperatura controlada que envuelve al reactor (Figura 1b) y se conecta al sistema de micro reacción. La temperatura del horno se puede controlar de forma manual a través de un controlador de temperatura ubicado en la parte frontal del RIG-150 o mediante una rampa de programación, la cual, puede ser activada desde el software Shortcut to Rig150-R24. Este horno tiene la capacidad de calentar desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 600°C.

1.3 Gases

- Propano balance nitrógeno (5000 ppm). Mezcla de gas propano 4.83 cmol/mol
- Nitrógeno ultra alta pureza (UAP). Se emplea durante la detección cromatográfica como gas acarreador y auxiliar para diluir la concentración de los gases de interés.
- Oxígeno balance nitrógeno (O₂/N₂) al 5%. Promueve la oxidación del propano.
- Aire comprimido extra seco. Se utiliza como gas de tratamiento para activar el catalizador. Asimismo, es utilizado durante el análisis cromatográfico para mover las válvulas automáticas y prender la flama del detector.
- Hidrógeno de ultra alta pureza (UAP). Utilizado como gas de tratamiento para activar el catalizador y también es necesario para prender la flama del detector.

2. Procedimientos y condiciones experimentales

2.1 Desarrollo del método cromatográfico

2.1.1 Condiciones iniciales del cromatógrafo 6890N

En el LUNA, el cromatógrafo de gases 6890N equipado con una columna HP-Plot Q compuesta por un polímero de poliestireno – divinilbenceno (DVB) modelo Porapak-Q y Porapak-N (Agilent Technologies®) de polaridad intermedia (-60 a 270/290°C) es utilizado de forma rutinaria para analizar CO y CO₂ cuando se evalúa la eficiencia catalítica de algunos catalizadores en la reacción de oxidación de CO. En la Tabla 1, se describen los parámetros de operación del cromatógrafo 6890N durante dicho análisis. Para poder separar e identificar el C₃H₈, CO y CO₂ de forma simultánea durante el estudio catalítico de los catalizadores en la reacción de oxidación total de propano, es necesario modificar la configuración del cromatógrafo, ajustando parámetros tales como, temperatura, velocidades de flujo y tiempo de análisis. La modificación y estudio de estas variables se llevó a cabo en tres etapas: 1) Se evaluó la temperatura inicial de calentamiento que promoviera una mayor velocidad de elución del CO y CO₂ sin perder la resolución cromatográfica. Asimismo, se determinó la temperatura aplicada para eluir al propano de la columna cromatográfica. 2) En la segunda etapa se evaluaron los gradientes de temperaturas tanto de calentamiento como de enfriamiento que serán utilizados para eluir al propano, garantizando que el tiempo de análisis total esté comprendido entre 5-6 min. 3) Finalmente, se determinó el tiempo de inyección, el cual, debe permitir registrar la temperatura en el reactor segundos antes de analizar la muestra.

Tabla 1. Parámetros de operación del cromatógrafo 6890N para el análisis de CO y CO₂

Horno (Oven)	
Initial temp:	35°C (On)
Initial time	5.00 min
Max temp:	200°C
Equilibration time:	0.00 min
# Rate Final temp – Final time	1 – 3.0 (off)
Post temp:	70°C
Post time:	0.00 min
Run Time	5 min
Inyector frontal (valvula-Split / Splitless)	
Mode	Split
Initial temp:	150°C (On)
Pressure	14.52 psi (On)
Split ratio:	5:1
Split flow:	7.4 mL/min
Total flow	11.4 mL/min
Gas Saver:	Off
Gas type:	Helium
Inyector trasero (SIM DIST)	
Initial temp:	375°C (On)
Initial time:	0.00 min
Ramps:	
# Rate Final temp – Final time	1 – 0.0 (Off)
Cryo:	Off
Cryo type:	Compressed Air
Pressure:	18.18 psi (On)
Gas type:	Helium
Column 2	
Capillary Colum	
Model Number:	Agilent 19091P-Q04 HP-PLOTQ

Max temperature:	270°C
Nominal length	29.8 m
Nominal diameter:	320.00 um
Nominal film thickness:	20.00 um
Mode:	Constan flow
Initial flow:	3.0 mL/min
Nominal init pressure:	18.19 psi
Average velocity:	49 cm/sec
Inlet:	Back inlet
Outlet:	Front Detector
Outlet pressure:	Ambient
Detector frontal (FID)	
Temperature:	300°C (On)
Hydrogen flow:	30.0 mL/min (On)
Air flow:	300.0 mL/min (On)
Mode:	Constant makeup flow
Makeup flow:	20.0 mL/min (On)
Makeup Gas Type:	Nitrogen
Flame:	On
Electrometer:	On
Lit offset:	2.0
Thermal Aux. 1	
Use:	Valve Box Heater
Description:	
Initial temp:	50°C (Off)
Initial time:	0.00 min
#Rate Final temp – Final time	1 – 0.0 (Off)
Thermal Aux. 2	
Use:	MS Transfer Line Heater
Initial temp:	280°C (On)
Initial time:	0.00 min
#Rate Final temp – Final time	1 – 0.0 (Off)
Aux. Pressure 3	
Gas Type:	Helium
Initial pressure:	0.00 psi (off)
Aux. Pressure 4	
Gas Type:	Helium
Initial pressure:	3.80 psi (On)
Initial time:	0.00 min
# Rate Final pressure – Final time	1 – 0.0 (off)
Valvule 3 Gas Sampling	
Description:	CAT FID
Loop Volume:	0.125 mL
Load Time:	0.05 min
Inyect Time:	4.9 min
Inlet:	Back Inlet
Post Run	
Post Time:	0.00 min

2.1.2 Selección de las condiciones de trabajo del cromatógrafo 6890N para analizar la reacción de oxidación total de propano

A continuación, se describen las condiciones cromatográficas operativas evaluadas en cada etapa que permitieron desarrollar e implementar el análisis de los C_3H_8 , CO y CO_2 en la reacción de oxidación total de propano.

Primera etapa. Evaluación de la temperatura inicial

1. La temperatura inicial del horno debe ser lo más alta posible sin reducir la resolución entre los principales productos de reacción (CO y CO_2).
2. Para identificar la temperatura inicial fue necesario pasar una mezcla de gases constituida de 60 mL/min de N_2 + 20 mL/min de O_2/N_2 + 20 mL/min de CO/ N_2 a través del reactor y en presencia de un catalizador monometálico de Au/ TiO_2 , el cual se ha observado que permite llevar a cabo la reacción de oxidación de CO. Posteriormente, se evaluaron las siguientes temperaturas: 35, 60, 65 y 70 °C. Finalmente, realizar una serie de inyecciones para de esta forma identificar los tiempos de retención y evaluar la resolución cromatográfica entre los compuestos CO y CO_2 , siendo este el criterio principal para seleccionar la temperatura inicial. La resolución cromatográfica se determinó empleando la ecuación 1.

$$Rs = \frac{(tr_2 - tr_1)}{\frac{(Wb_1 + Wb_2)}{2}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde: Rs= Resolución cromatográfica entre 2 picos, tr= tiempo de retención, wb= ancho del pico a la base

Segunda etapa. Evaluación de los gradientes de temperatura

3. Una vez establecida la temperatura inicial, se debe calentar el horno hasta la temperatura mínima a la cual se pueda identificar el pico correspondiente al gas propano. Para ello, es necesario determinar el tiempo de retención del propano en función de la temperatura. Con base en lo anterior, las temperaturas estudiadas son: 100, 110 y 120 °C. No obstante, la temperatura seleccionada debe permitir que el tiempo máximo de residencia del gas en la columna cromatográfica este comprendido entre los 5-6 min. Lo anterior, tiene como finalidad realizar un vasto número de inyecciones y durante el mayor tiempo posible para monitorear el avance de la reacción, considerando que la temperatura en el reactor se incrementa siguiendo una gradiente de calentamiento de 2 °C/min.
4. Posteriormente, es necesario determinar el gradiente de temperatura que debe aplicarse entre la temperatura de inicio y la temperatura que permite la elución del propano. El gradiente aplicado estará condicionado por la eficiencia del horno del cromatógrafo, en este sentido, no debe reducir el tiempo total de análisis, pero, al mismo tiempo tiene que permitir que el horno se caliente lo más rápido posible. Los gradientes valorados son: 50, 60 y 70 °C/min.
5. Después de la elución del propano, es preciso regresar la temperatura del cromatógrafo a sus condiciones iniciales de la manera más rápida posible, pero evitando la reducción del tiempo total de análisis. En este sentido, se evaluaron los gradientes 35, 45 y 60 °C/min entre las temperaturas 2-1 para dar paso a una segunda inyección en el cromatógrafo. Para modificar los parámetros de trabajo del cromatógrafo VER Sección 3.2.1.

2.2 Evaluación de catalizador monometálico de Au/TiO₂ en la reacción de oxidación total de propano

1. En el reactor se coloca una pequeña cama de lana de cuarzo, seguido por la cantidad de catalizador que será analizado (40, 60 o 80 mg).
2. El reactor es instalado en el equipo de reacción ajustándolo con dos pinzas para junta esférica y los empaques de neopreno.
3. Después, el sistema se purga con un flujo de 100 mL/min de nitrógeno durante 10 min. Mientras tanto, es importante verificar que no haya fugas en el sistema.
4. El catalizador es activado por calentamiento y haciendo pasar 1 mL/min de gas de tratamiento (ya sea hidrógeno o aire) por cada 1 mg de catalizador colocado en el reactor. El calentamiento se lleva a cabo de forma gradual siguiendo una gradiente de 2°C/min hasta alcanzar los 500°C y se mantiene a esa temperatura durante dos horas. Una vez activado, el catalizador finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente (VER Sección 3.1).
5. Una vez que el catalizador ha sido activado, el reactor nuevamente es purgado por 10 min con 100 mL/min de N₂.
6. Se hace pasar a través del reactor la mezcla reacción, la cual consta de 60 ml/min de N₂, 20 mL/min de propano 5000 ppm/ N₂ y 20 mL/min de la mezcla O₂/N₂.
7. Una secuencia de inyecciones es programada e iniciada en el cromatógrafo (VER sección 3.2.2).
8. El programa de temperatura es activado al mismo tiempo que las inyecciones en el cromatógrafo inician y se monitorea el grado de conversión de propano con respecto a la temperatura en el reactor.

3. SOFTWARE

3.1 Manipulación del software Rig30-ShotCut

El análisis de la reacción de oxidación total de propano es un proceso prácticamente automatizado, dado que los equipos, ya sea el del cromatógrafo 6890N o bien, la unidad RIG 150, son programados para realizar acciones específicas mediante el uso de un software. En el caso de este último, es imprescindible asegurar que funcione adecuadamente, para ello, se deben seguir los siguientes pasos:

1. Iniciar la computadora.
2. Prender el equipo RIG-150.
3. Abrir el software RIG-150 (Rig30-ShotCut) ubicado en el escritorio de la computadora. Aparecerá un menú general, en el cual se muestran una serie de opciones (Steady State Set Up, TC Cell Set Up, Flow Calibration, Temperature Program y Quit) (Figura 2), las cuales permiten ingresar a una tarea específica. En la parte derecha de la pantalla se muestran otras dos opciones: Experimental Type Control y Calibration File Control.



Figura 2. Menú general del software RIG-150

4. Previamente y por única ocasión, se realizó la calibración de los controladores de flujo másico que contiene el equipo. Se crearon archivos que incluyen la calibración de cada una de las líneas cuando se hace pasar un determinado gas por ellas. Por lo tanto, únicamente es necesario dar clic en el botón verde "FIND" en el cuadro de la derecha (Calibration File) y seleccionar el archivo deseado. Si el usuario desea pasar un flujo de hidrógeno o aire a través del reactor para activar su material, bastará con seleccionar los archivos "CalibH2clb" o "Calibhollin-NOxclb" respectivamente. El archivo de calibración CalibH2clb, está diseñado para pasar el gas hidrógeno por la línea 1, mientras que en el caso del archivo calibhollin-NOxclb, el aire deberá conectarse a la línea 3. Por otro lado, para realizar la prueba de reacción de oxidación total de propano se deberá seleccionar el archivo "calibpropanoclb", el cual está programado para conectar y pasar por la línea 1 el gas N_2 , por la línea 2 la mezcla de 5000 ppm de C_3H_8/N_2 y por la línea 3 la mezcla al 5% de O_2/N_2 .
5. Al seleccionar la opción "Steady State Set Up", automáticamente desaparecerá el menú general y dará paso a una nueva ventana (Figura 3), en ella, se muestra un diagrama simplificado del flujo de los gases. En general, hay cuatro rectángulos en la parte superior, uno para cada entrada de gas. Cada cuadro contiene a su vez 3 parámetros que pueden ser establecidos: la velocidad de flujo (cc/min), el tiempo de flujo del gas (min) y la opción de establecer un tiempo para retrasar la entrada del gas.

Mientras tanto, del lado derecho de la pantalla, se observan 3 interruptores; el primero, identificado como "Time Scale" indica la escala de unidades del tiempo (minutos), el segundo denominado "saturador" puede ajustarse a dos posiciones: cuando se encuentra en posición "OFF", el flujo pasa a través del reactor y si se encuentra en posición "ON", los flujos son dirigidos hacia el saturador (no necesario activar esta función para la reacción de interés) para posteriormente dirigirse hacia el reactor. Por último, el interruptor "Temperature program" permite iniciar un gradiente de temperatura previamente creado.

En la parte inferior de la pantalla aparecen 5 opciones, sin embargo, sólo es posible acceder al apartado “Temperature program”, en el cual se elaboran los gradientes de temperatura, asimismo, la opción “Main panel” da acceso al menú general y a la opción “Run”, que permite que comiencen a pasar los flujos de gas.

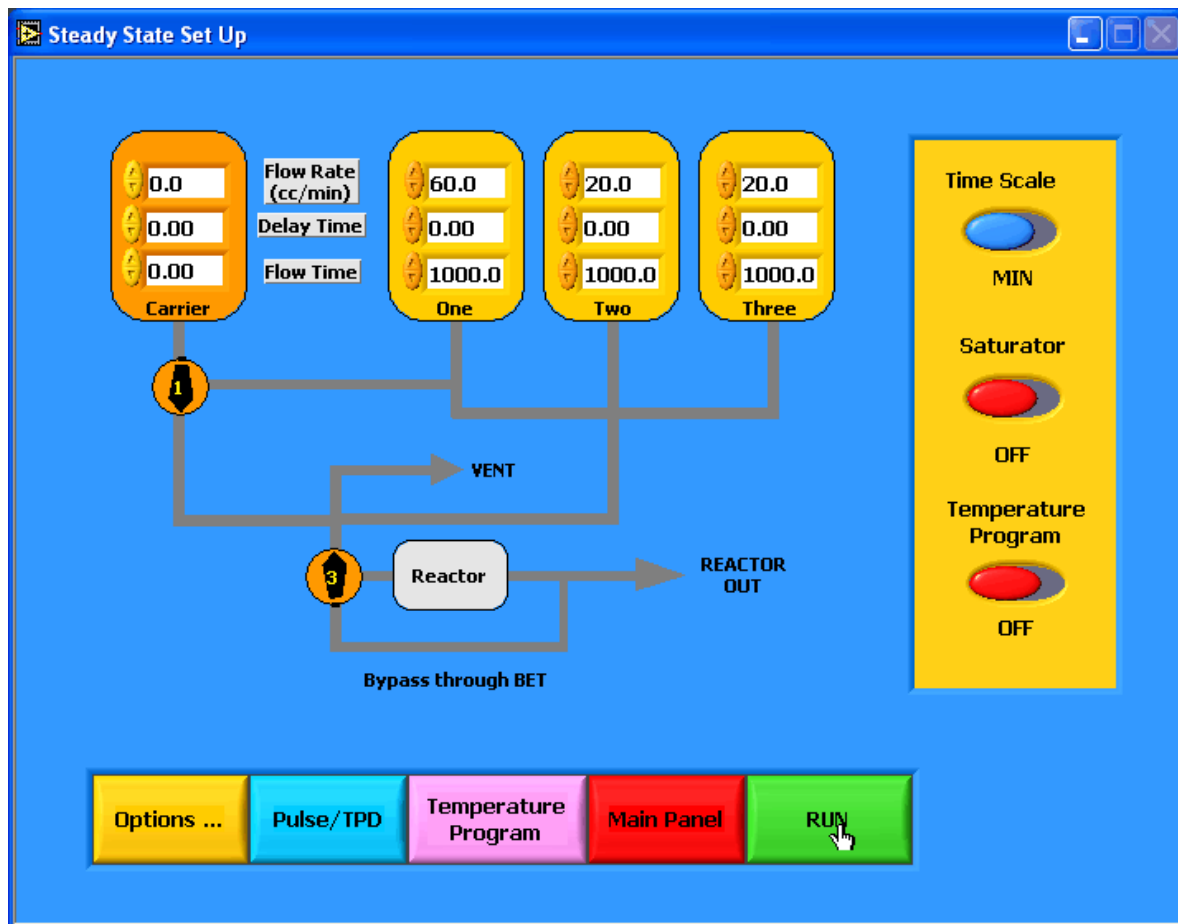


Figura 3. Representación gráfica de las líneas por las que fluye un gas o mezcla de ellos a través de RIG-150

6. Cuando se da clic en la opción “Run”, se observa en el diagrama el camino que siguen los flujos y del lado derecho de la pantalla el tiempo total en el que uno o varios gases han estado fluyendo a través del equipo. El botón “STOP” ubicado del lado derecho permite detener los flujos. Por otro lado, en la parte inferior de la pantalla aparece otro recuadro que señala la temperatura del reactor y un cuadro rojo con la palabra “STOP” que posibilita detener cualquier programa de temperatura en curso (Figura 4).

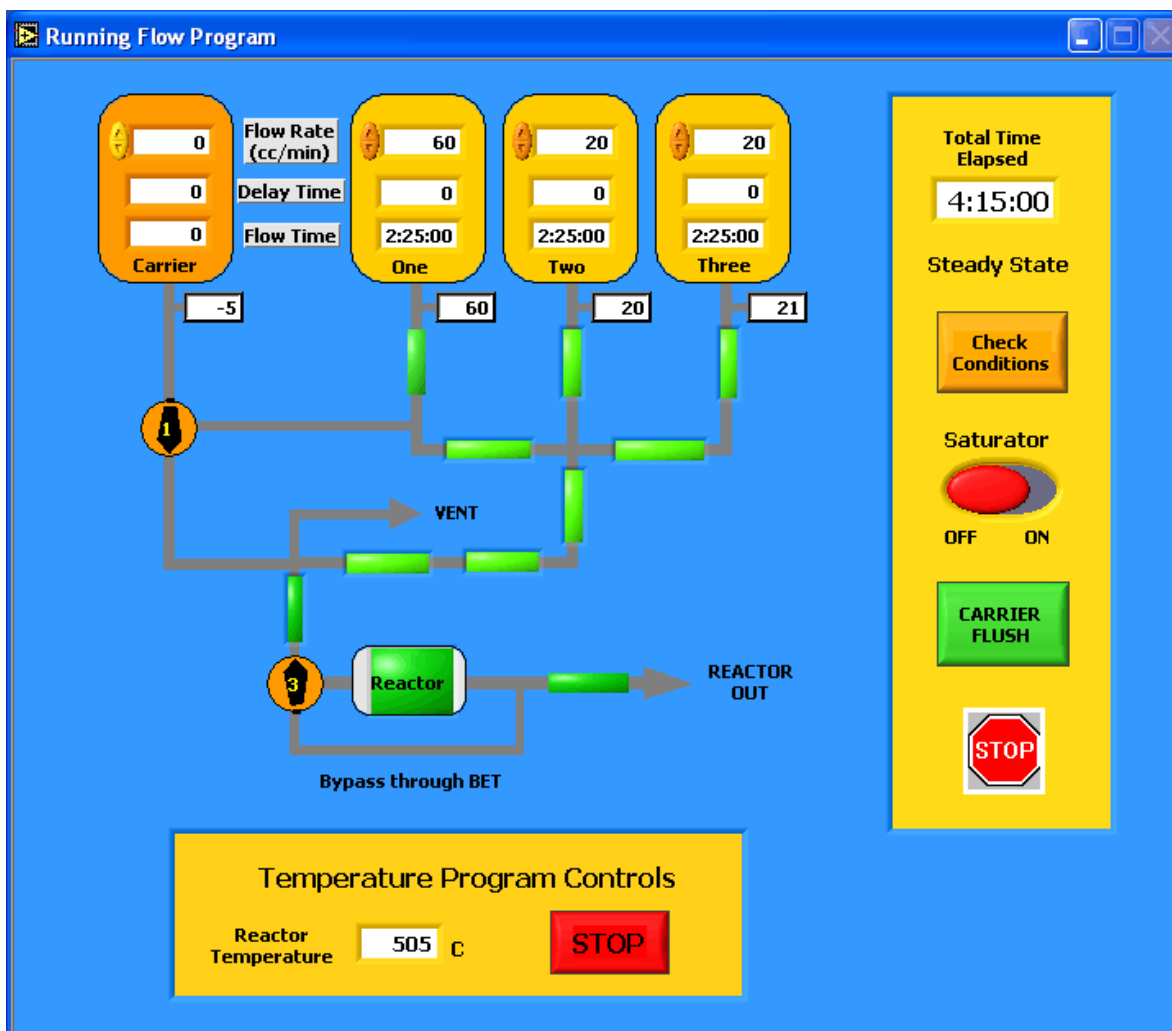


Figura 4. Representación del diagrama de flujo en el RIG-150 cuando un experimento está en curso

7. Un programa de temperatura puede ser establecido dando clic en la opción "Temperature Program". Automáticamente se despliega una nueva ventana (Figura 5) en el que se introducirán cada uno de los pasos para construir el gradiente de temperatura. Del lado derecho se deberá establecer en el primer recuadro el tiempo en minutos que tardará en llegar a una determinada temperatura, misma que será establecida en el segundo recuadro. Es importante tener presente que el primer punto introducido será 0 min – 0°C. Una vez establecidos ambos parámetros se deberá dar clic en "Add Temp Step". Por otra parte, el último paso del gradiente siempre será que en 10 min se llegue a -100°C, lo cual garantizará que una vez terminado el experimento, el reactor comenzará a enfriarse y por ningún motivo se volverán a mandar pulsos de calentamiento. Si se desea remover un paso, dar clic en "Remove Last Step". Finalmente, seleccionar "Save Profile Return" para guardar el gradiente. Después de salvar el programa de temperatura, automáticamente se volverá a la ventana que muestra el diagrama de las líneas de flujo, en donde el programa podrá ser puesto en marcha mediante el botón ubicado a la derecha de la ventana e indicado como "Temperature program – OFF". El programa de temperatura también puede activarse manualmente desde la parte frontal del RIG, dando dos "clic" sobre el botón "Run" y puede ser detenido manteniéndolo presionado un par de segundos (Figura 6)

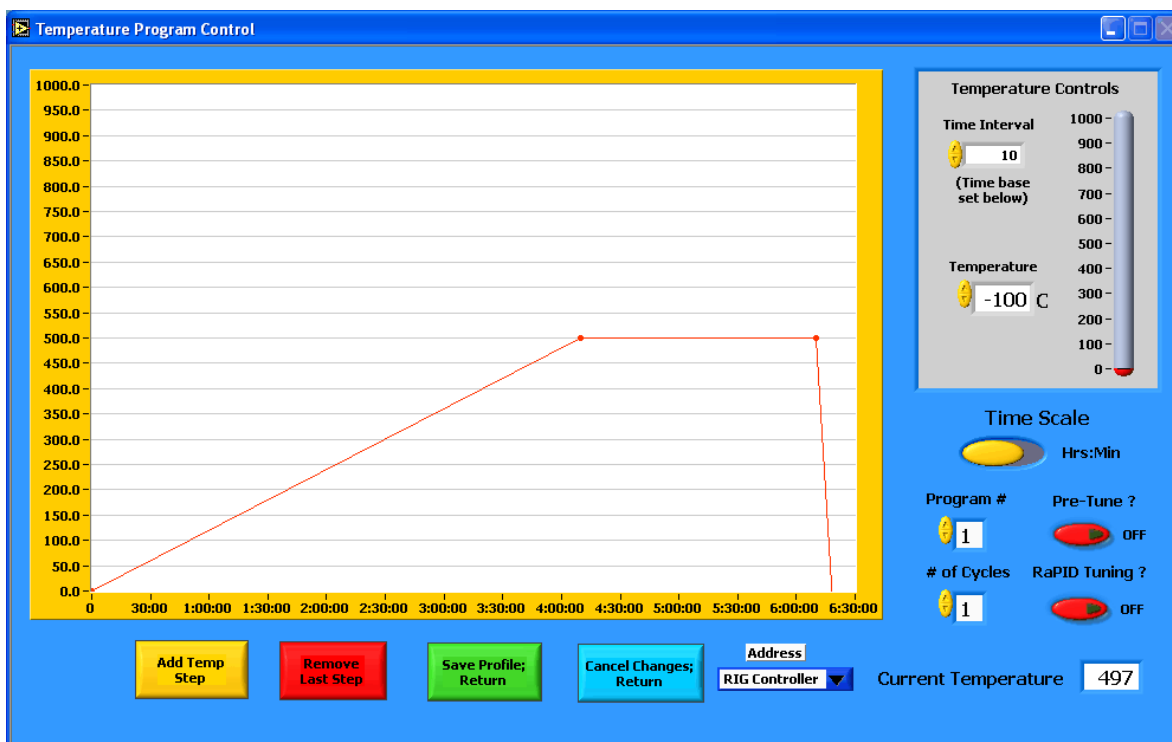


Figura 5. Programación de la rampa de temperatura



Figura 6. Controlador de temperatura ubicado en la parte posterior del RIG-150

3.2 Manipulación del software GC

Para poder analizar la reacción de oxidación total de propano mediante cromatografía, es necesario conocer y manipular las funciones básicas del software denominado “GC”, mismo que se encuentra ubicado en el escritorio de la computadora y que proporciona el acceso a los parámetros del cromatógrafo 6890N.

3.2.1 Modificación de parámetros

La Figura 7 muestra el menú general del programa que controla el cromatógrafo.

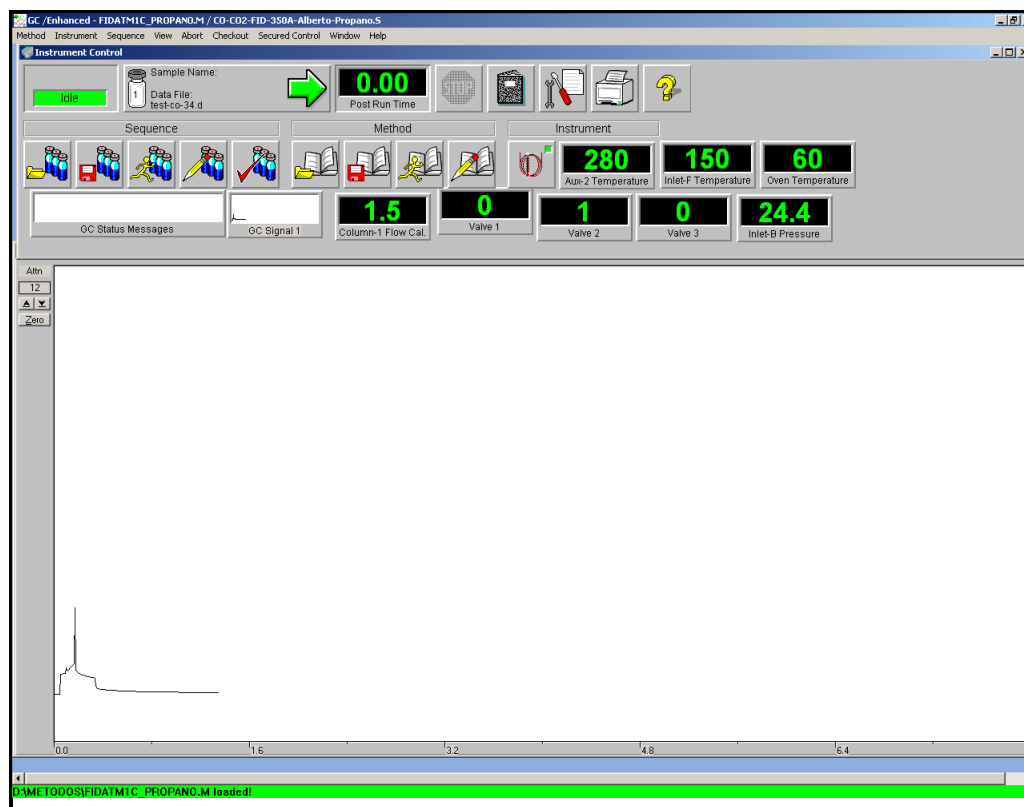


Figura 7. Menú general del cromatógrafo

Una vez que el software ha sido abierto, es necesario identificar el acceso a los parámetros que se desea modificar, de este modo será factible desarrollar un método que permita el análisis del reactivo (propano) y los dos principales productos de reacción (monóxido y dióxido de carbono). Los pasos a seguir son los siguientes:

- 1) Del menú general del software seleccionar la opción Instrument → GC Edit Parameters. Al dar clic se desplegará la ventana desde la cual los parámetros de trabajo del cromatógrafo pueden ser modificados. Otra opción para ingresar a dicha ventana es dar clic izquierdo en el icono denominado “columns”. Una vez que se ha desplegado el menú correspondiente a las condiciones de trabajo del cromatógrafo, solamente se modificarán los apartados correspondientes a “Oven” y “Valvules”. En la Figura 8 se muestran las condiciones de trabajo correspondientes al método de partida (método cromatográfico para el análisis de la reacción de oxidación de CO).

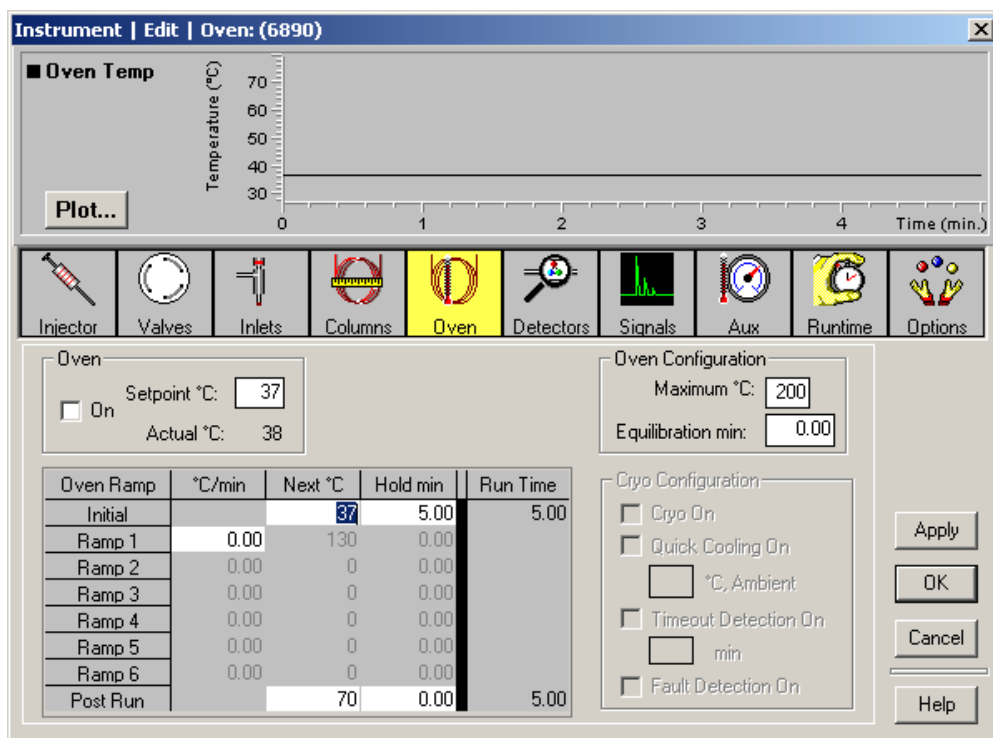


Figura 8. Condiciones de trabajo de la columna para monitorear la reacción de oxidación de CO

- 2) Dada la naturaleza de los gases de interés (C_3H_8 , CO y CO_2), para poder identificarlos en un mismo análisis será necesario que el horno del cromatógrafo opere con un gradiente de temperatura. Para crear el gradiente se debe dar clic izquierdo en el icono "Oven". En este apartado se presenta un cuadro en el que se puede establecer la temperatura inicial del horno, así como la opción de programar hasta 6 gradientes, por lo cual, se da el espacio para colocar valores de temperatura, velocidad de calentamiento o enfriamiento y tiempo de permanencia de la temperatura. Además, en la última columna se muestra el tiempo transcurrido durante el análisis después de cada gradiente aplicado. En el último renglón se da la opción de establecer un tiempo de "Post run" previo a una nueva inyección (Figura 8).
- 3) En el icono correspondiente a "Valves" se proporciona la información referente a la configuración de las válvulas del cromatógrafo (Figura 9). Durante el desarrollo de este nuevo método de análisis, el único parámetro que se va a modificar en este apartado es el correspondiente a la válvula 3, denominado "Inject time". Es importante tener presente que el proceso de análisis es continuo, por lo que todo el tiempo está fluyendo la mezcla de gases. La válvula 3, es una válvula de 6 vías, lo que indica que puede funcionar en 3 posiciones. En una primera posición, la mezcla está fluyendo todo el tiempo fuera del cromatógrafo, cuando la válvula gira a determinado tiempo "inject time", la mezcla pasa al "Loop" y este se carga con 0.125 mL en 0.05 min. Después, la válvula gira, la mezcla contenida en el "loop" entra a la columna y un nuevo análisis inicia. Teniendo en mente lo anterior, es importante modificar el valor del "inject time" de tal forma que el tiempo al que se llena el "loop" no difiera mucho del tiempo al que se llena la columna y empieza un nuevo análisis, ya que es en este momento cuando se registra la temperatura del reactor permitiendo construir un gráfico de temperatura vs porcentaje de conversión de C_3H_8 .

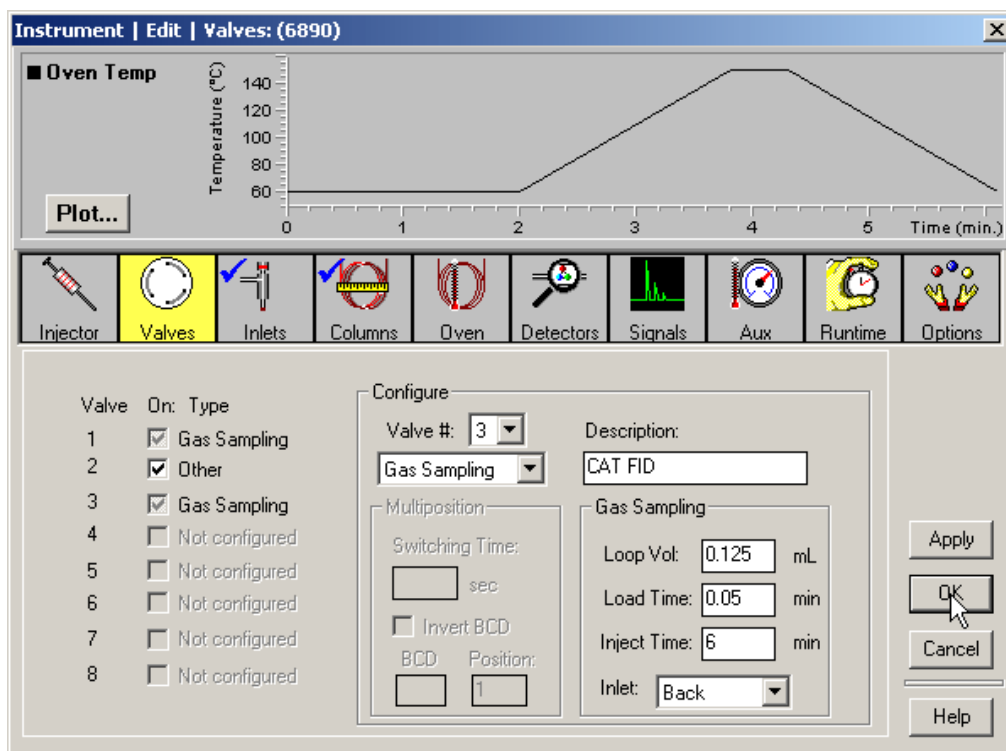


Figura 9. Modificación del parámetro “inject time”

- 4) Después de que los parámetros se han establecido dar clic en “Apply” y posteriormente en “OK”. Para guardar los cambios realizados, seleccionar del menú general Method → Save as → dar nombre al archivo (CO-CO2-FID-350A-Proapno.S) y finalmente guardar. Siempre que se han modificado o ingresado nuevos datos, es necesario sobre guardar en el método ya creado.

3.2.2 Análisis de la reacción

1. El método diseñado para monitorear el avance de la reacción de oxidación de propano está asociado a una secuencia de inyección, la cual fue elaborada y guardada por única vez, de tal forma que para iniciar un análisis es necesario previamente cargar en el sistema dicho archivo. Para realizar esta acción se debe acceder al menú: Sequence → Load Sequence. Se desplegará un cuadro de diálogo en el que se deberá elegir el archivo CO-CO2-FID-350A-Propano.S (Figura 10).

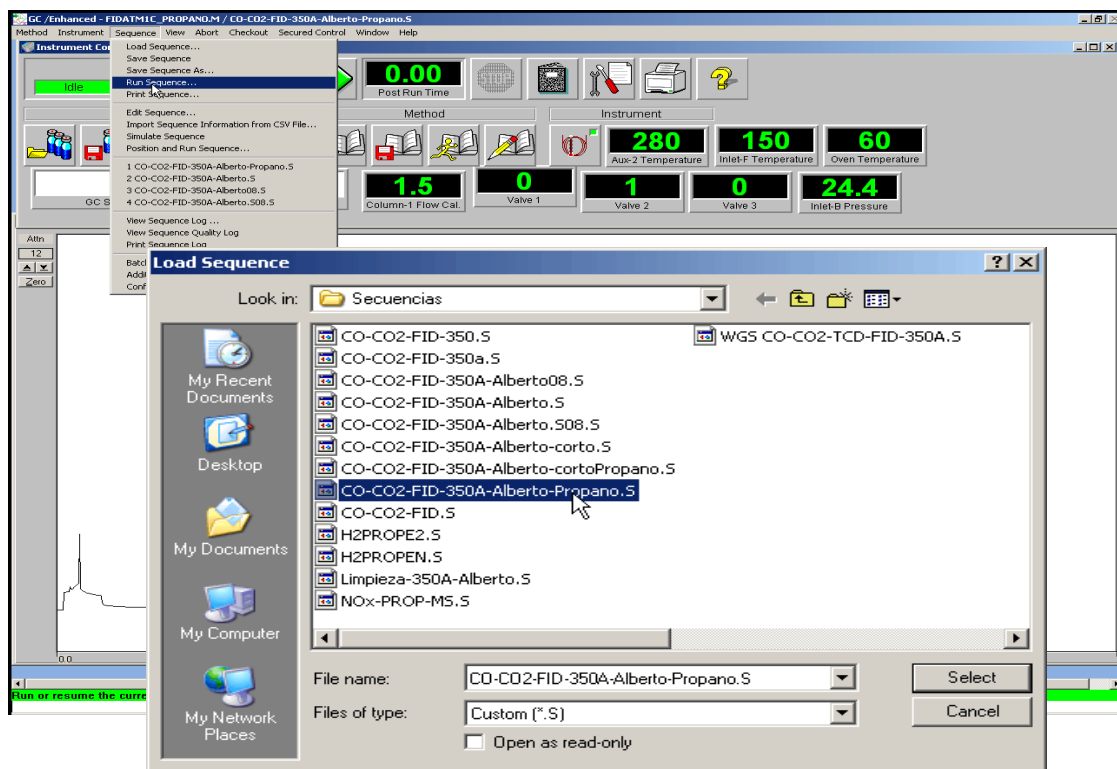


Figura 10. Selección de la secuencia de inyección

2. Posteriormente, para cargar el método desarrollado se debe seleccionar: Method → FIDATMIC_PROPANO.M. En caso de que el método no se encuentre a la vista, buscarlo en la dirección: Mi computadora → Data (D:) → Métodos → FIDATMIC_PROPANO.M.
3. Para monitorear la evolución de la reacción se debe acceder al menú: Sequence → Run Sequence; enseguida aparecerá un cuadro de diálogo donde el usuario deberá ingresar el nombre de la muestra, así como datos adicionales que permitan distinguirla de cualquier otro material, el nombre del operador y seleccionar la ubicación donde se guardaran automáticamente los datos obtenidos durante cada inyección. Al dar clic en el icono "Browse", buscar la dirección: Mi computadora → Data (D:) → Propano 2021 → Crear carpeta con nombre del usuario → Crear carpeta identificada con la fecha del día.

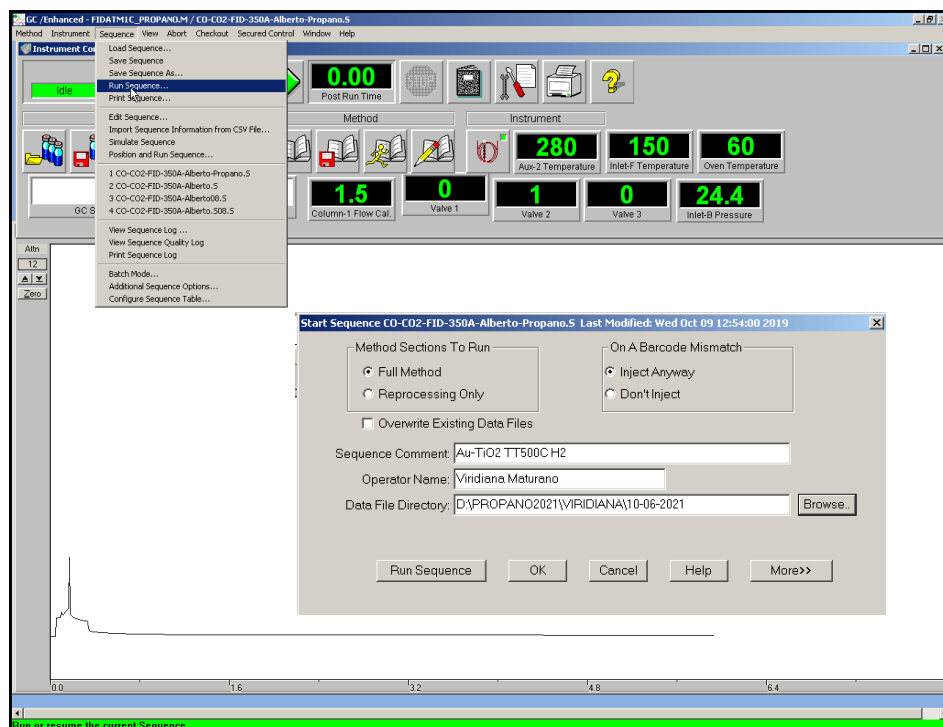


Figura 11. Creación de la secuencia

4. Finalmente, para indicar al cromatógrafo el inicio de una secuencia de inyecciones, seleccionar la opción “Run Sequence” (Figura 11). Se mostrará un mensaje en donde se pide decidir si empezar desde la inyección número 1 o bien, desde la última inyección hecha en el análisis anterior. Por convención cada nuevo análisis se inicia desde la inyección 1.

De forma predeterminada, los archivos creados se guardarán en la dirección: Mi computadora → Data (D:) → Propano 2021 → Carpeta del usuario → Carpeta del día de trabajo, en donde podrán ser consultados. La Figura 12, muestra un ejemplo de los reportes generados por cada inyección. En ellos se muestran datos como la ubicación del archivo, número de inyección, fecha y hora del análisis, así como el método cromatográfico empleado. Por otra parte, se enlistan los compuestos separados en la columna (CO , CO_2 y C_3H_8) y para cada uno de ellos se señala el tiempo de retención, la altura del pico, el área bajo la curva, así como el porcentaje equivalente y porcentaje total. Mediante el área bajo la curva correspondiente a propano se calcula el porcentaje de conversión de propano.

Data Path	:	D:\PROPANO2021\UIRIDIANA\09-06-2021\						
Data File	:	TEST-PROPANO-6.D						
							Area Percent Report	
Signal(s)	:	FID1A.CH						
Acq On	:	09 Jun 2021 12:47						
Sample	:	TEST-Propano						
Misc	:							
ALS Vial	:	1	Sample Multiplier:	1				
Integration File:	:	autoint1.e						
Method	:	D:\METODOS\FIDATM1C_PROPANO.M						
Title	:							
Signal	:	FID1A.CH						
peak #	R.T. min	Start min	End min	PK TY	peak height	peak area	peak % max.	% of total
1	4.435	2.872	6.043	BBA	13634497	395362604	100.00%	100.000%
Sum of corrected areas:						395362604		
FIDATM1C_PROPANO.M Wed Jun 09 12:54:12 2021								

Figura 12. Ejemplo del bloc de notas generado para cada inyección

4. RESULTADOS

4.1 Método cromatográfico

Primera etapa

Los tiempos de retención y resolución entre los picos cromatográficos correspondientes a CO y CO₂ obtenidos al evaluar como temperaturas iniciales del método 35, 60, 65 y 75 °C son mostrados en las Tablas 2 y 3. Se puede observar que, al incrementar la temperatura inicial se reducen tanto los tiempos de retención como la resolución entre los picos. No obstante, la resolución cromatográfica entre CO y CO₂ exhibe valores mayores o iguales a 1 para las cuatro temperaturas evaluadas, esto significa que el traslape entre las señales de los compuestos es de apenas el 3%, por lo que la certidumbre de identificar ambos compuestos evitando los falsos positivos o negativos es del 97%. Dado que es preferible que la temperatura inicial del horno sea lo más alta posible para evitar tiempos de análisis prolongados, se optó por seleccionar como temperatura inicial del horno 70°C, (Figura 13).

Tabla 2. Tiempos de retención de CO y CO₂ determinados a diferentes temperaturas iniciales

Temp. del horno (°C)	Inyección 1		Inyección 2		Inyección 3	
	tr CO (min)	tr CO ₂ (min)	tr CO (min)	tr CO ₂ (min)	tr CO (min)	tr CO ₂ (min)
35	2.521	3.693	2.522	3.695	2.520	3.693
60	1.9	2.383	1.9	2.383	1.9	2.383
65	1.878	2.301	1.879	2.302	1.879	2.303
70	1.86	2.233	1.857	2.231	1.858	2.231

Donde: tr= tiempo de retención

Tabla 3. Resolución entre picos en función de la temperatura inicial del horno

Temperatura (°C)	trCO promedio (min)	trCO ₂ promedio (min)	wbCO	WbCO ₂	trCO ₂ -trCO	1/2(wbCO+wbCO ₂)	Rs
35	2.52	3.69	0.6	0.5	1.17	0.55	2.1
60	1.90	2.38	0.51	0.47	0.48	0.49	1.0
65	1.88	2.30	0.5	0.34	0.42	0.42	1.0
70	1.86	2.23	0.45	0.2	0.37	0.325	1.1

Donde: tr= tiempo de retención, wb= ancho de pico en la base, Rs= Resolución cromatográfica

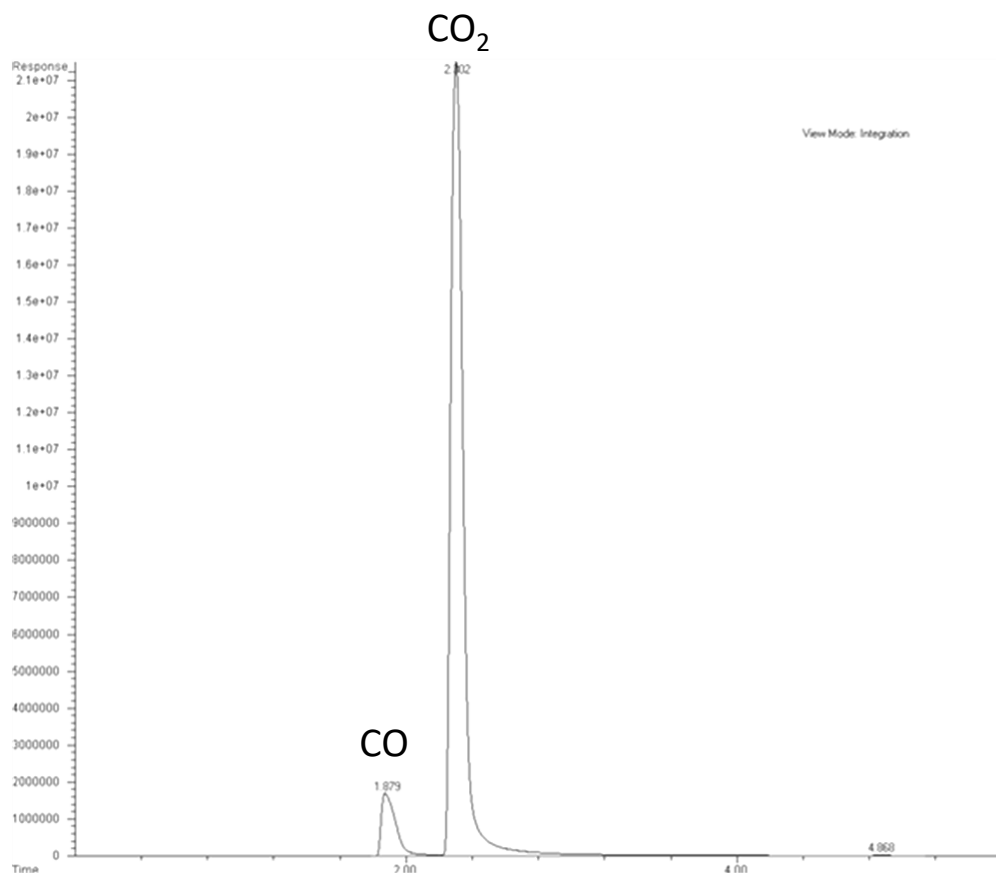


Figura 13. Cromatograma para la identificación de CO y CO₂ cuando el horno opera a 70°C

Segunda etapa

El siguiente paso consistió en incrementar la temperatura en el horno después de 2.2 min, tiempo que tardan en definirse los picos de CO y CO₂ hasta identificar la temperatura en la que aparece el pico cromatográfico correspondiente a C₃H₈. Este incremento se hizo con un gradiente constante de 50°C/min (Tabla 3). El pico cromatográfico correspondiente al propano apareció con un tiempo de retención de 4.4652 min, tras aplicar una temperatura de 120 °C en un lapso fijo de 1 min (Figura 14). Mientras que, al utilizar temperaturas menores no fue posible identificarlo.

Tabla 3. Determinación de la temperatura para la identificación de C₃H₈

	°C/min	Next °C	Hold min	Run time	TR C ₃ H ₈
Inicial		70	2.2	2.2	NA
Gradiente 1	50	100	1	3.8	NA
Gradiente 1	50	110	1	4	NA
Rampa 1	50	120	1	4.4	4.465

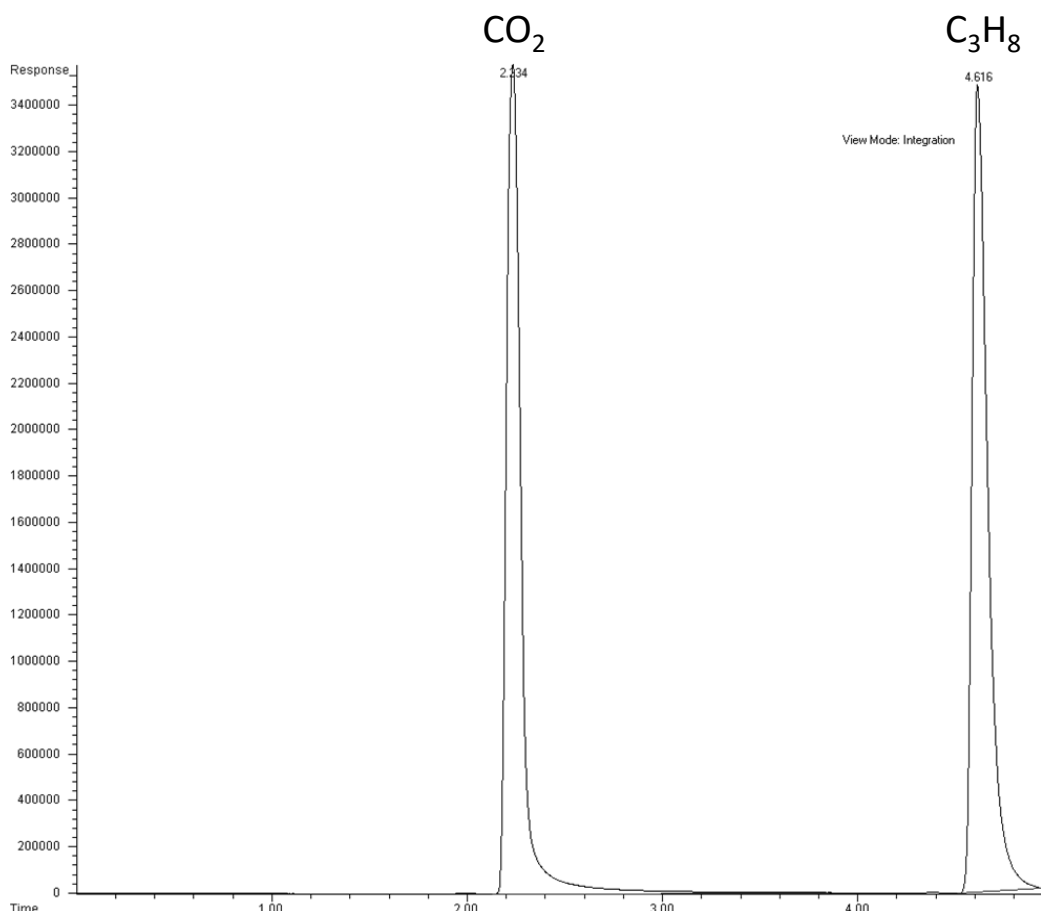


Figura 14. Cromatograma para la identificación de CO_2 y C_3H_8 a 120°C

Una vez identificadas las temperaturas de separación entre CO y CO_2 y la temperatura de aparición del C_3H_8 , se evaluó y optimizó la influencia de los gradientes de calentamiento y enfriamiento cromatográficas.

En la Tabla 4 se presenta el tiempo de análisis total requerido en función del gradiente de temperatura aplicado. Al estudiar 3 gradientes de calentamiento: 50 , 60 y $70^\circ\text{C}/\text{min}$ se observó que el tiempo de análisis total no varió en función de la temperatura, ya que, la velocidad de calentamiento máximo que se alcanza en el horno es de $48^\circ\text{C}/\text{min}$ (independientemente del valor de gradiente aplicado). Esta independencia entre el tiempo de análisis total y el gradiente se deben a que a esa elevada velocidad de calentamiento únicamente impactaría al tiempo de análisis total y no a la separación cromatográfica. Considerando lo anterior, se optó por elegir una velocidad de calentamiento de $70^\circ\text{C}/\text{min}$ y de esta forma asegurar que el horno alcanzará los 120°C en el menor tiempo posible, reduciendo así el tiempo de análisis total.

Tabla 4. Determinación de la velocidad de calentamiento en la rampa 1

	$^\circ\text{C}/\text{min}$ Teórico	Next $^\circ\text{C}$	Hold min	Run time	$^\circ\text{C}/\text{min}$ experimental
Inicial		70	2.2	2.2	48.07
Rampa 1	50	120	1	4.4	
Rampa 1	60	120	1	4.03	
Rampa 1	70	120	1	3.91	

Para hacer el seguimiento continuo de la reacción e inyectar otra muestra es imperativo regresar la temperatura del horno a las condiciones de operación iniciales, por lo tanto, el siguiente pasó consistió en seleccionar el gradiente de enfriamiento para bajar la temperatura de 120 a 70°C. Los valores de velocidad de enfriamiento evaluados fueron: 35, 45, y 60°C/min y se muestran en las Tablas 5, 6 y 7. En una primera instancia en todos los gradientes evaluados se observa un decremento dispar entre los tiempos promedio experimentales en comparación con los calculados, esto se debe a que experimentalmente cada intervalo de temperatura (10 °C) se enfría a diferente velocidad.

Asimismo, en las Tablas 5, 6 y 7 se muestra el gradiente de enfriamiento experimental promedio requerido para volver de 120 a 70°C. En ninguno de los 3 gradientes experimentales aplicados es posible alcanzar la velocidad de enfriamiento calculada para reducir la temperatura de forma rápida. Esto pone en evidencia las limitaciones provistas por el ventilador del cromatógrafo, ya que la velocidad de enfriamiento por minuto no supera los 40 °C/min. En este sentido, los únicos gradientes que exhiben las magnitudes más cercanas son 31.35 y 35 °C/min, sin embargo, también da lugar a un mayor tiempo de análisis.

Tabla 5. Determinación experimental de la velocidad de enfriamiento estableciendo 35°C/min

Gradiente calculado 35°C/min						
°C	1	2	3	Tiempo promedio (s)	Tiempo calculado (s)	Rampa experimental (°C/min)
120 – 110	14.78	15.18	14.75	14.90	17.14	40.26
110 – 100	19.07	18.65	19.12	18.95	17.14	31.67
100 – 90	19.75	18.45	18.43	18.88	17.14	31.79
90 - 80	16.13	17.37	17.58	17.03	17.14	35.24
80 - 70	25.84	26	26	25.95	17.14	23.12
120 - 70	95.57	95.65	95.88	95.70	85.71	31.35

Tabla 6. Determinación experimental de la velocidad de enfriamiento estableciendo 45°C/min

Gradiente calculado 45°C/min						
°C	1	2	3	Tiempo promedio (s)	Tiempo teórico (s)	Rampa experimental (°C/min)
120 – 110	13.12	12.95	13.06	13.04	13.3	46.00
110 – 100	12.07	11.84	11.97	11.96	13.3	50.17
100 – 90	16.1	15.94	16.02	16.02	13.3	37.45
90 - 80	17.32	17.44	17.68	17.48	13.3	34.32
80 - 70	25.65	24.98	26.68	25.77	13.3	23.28
120 - 70	84.26	83.15	85.41	84.27	66.6	35.60

Tabla 7. Determinación experimental de la velocidad de enfriamiento estableciendo 60°C/min

Gradiente calculado 60°C/min						
°C	1	2	3	Tiempo promedio (s)	Tiempo teórico (s)	Rampa experimental (°C/min)
120 – 110	11.81	12.22	11.31	11.78	10	50.93
110 – 100	9.98	9.97	10.22	10.06	10	59.66
100 – 90	14.81	14.69	14.63	14.71	10	40.79
90 - 80	18.72	14.69	19.33	17.58	10	34.13
80 - 70	26.5	19.2	26.7	24.13	10	24.86
120 - 70	81.82	70.77	82.19	78.26	50	38.33

Es importante tener presente que se busca preferentemente que el tiempo de análisis no sea mayor a 5 min, de tal manera que el avance de reacción pueda ser monitoreado cada 10°C. Dado que los valores experimentales obtenidos no distan demasiado independientemente de la velocidad de enfriamiento seleccionada, el criterio para elegir este gradiente quedó en función del tiempo total de análisis. De acuerdo a la Tabla 8, el establecer una velocidad de enfriamiento de 35°C incrementa hasta 5.5 min el tiempo de análisis, mientras que 60°C aunque no lo disminuye excesivamente (5.21 min), si deja un mayor tiempo muerto entre el término de una corrida y el inicio de un nuevo análisis. En este sentido, el gradiente de 45°C/min se ajusta mejor a las necesidades experimentales del método.

Tabla 8. Determinación de la velocidad de enfriamiento en la rampa 2

	°C/min Teórico	Next °C	Hold min	Run time	Run time real
Inicial		70	2.2	2.2	
Rampa 1	70	120	1	3.91	
Rampa 2	35	70	0	5.34	5.50
Rampa 2	45	70	0	5.03	5.31
Rampa 2	60	70	0	4.75	5.21

En la última etapa del desarrollo del método cromatográfico se requiere establecer el tiempo de inyección (time inject) que es el tiempo en el cual la válvula de 3 vías gira y permite cargar el loop con la siguiente alícuota por analizar. Este proceso usualmente ocurre segundos antes de terminar el tiempo de análisis (run time). Debido al tiempo que le toma al cromatógrafo regresar a las condiciones iniciales después de aplicar el gradiente de enfriamiento y para evitar inyectar la muestra en una temperatura no representativa del proceso, se optó por establecer un tiempo de “post run” de 0.3 min (18 s) e incrementar el “run time” a 5.31 min, siendo posible fijar el “time inject” en 5.2 min. De esta forma cada 5.2 min el loop se llena con una muestra representativa del flujo que pasa a través del reactor (aproximadamente cada 10 – 11°C) y analizada a los 5.3 min en la columna. La Figura 15 muestra las condiciones de trabajo del horno para llevar a cabo el análisis de la reacción de oxidación total de propano.

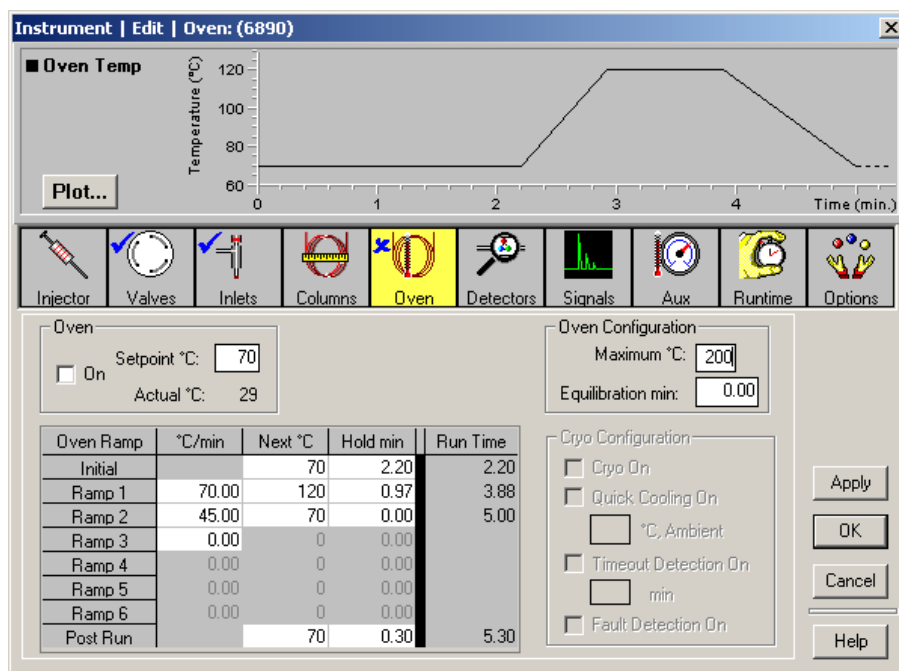


Figura 15. Condiciones de trabajo óptimas del horno para llevar a cabo la reacción de oxidación total de propano

4.2 Evaluación del catalizador monometálico de Au/TiO₂

La síntesis del catalizador monometálico Au/TiO₂ consistió en depositar oro al 3% en TiO₂ DegussaP25 mediante el método depósito precipitación con urea (DPU). Posteriormente, el catalizador fue activado *in situ* con un flujo de hidrógeno a 500°C. Se utilizó 1ml/min de H₂ por cada mg de material activado (Zanella et al., 2002; Zanella et al., 2005).

Para llevar a cabo la evaluación catalítica del catalizador Au/TiO₂ en la reacción de oxidación de propano, se hizo pasar una mezcla constituida de 60 mL/min N₂ + 20 mL/min O₂/N₂ al 5% + 20 mL/min de 5000 ppm C₃H₈/N₂ a través del reactor. Dicha evaluación se realizó desde temperatura ambiente hasta 500°C, utilizando una rampa de calentamiento de 2°C/min. La reacción general balanceada para la oxidación total de propano es la siguiente:



El porcentaje de conversión se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{3H8_{ini}} - C_{3H8_{Temp}}}{C_{3H8_{ini}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

Las cuentas de C₃H₈ inicial se obtuvieron pasando la mezcla a través del reactor en ausencia de catalizador y obteniendo un promedio de al menos 4 inyecciones en el cromatógrafo.

Dada la importancia de corroborar la reproducibilidad del experimento, éste se realizó por triplicado. Las Tablas 11, 12 y 13 muestran los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados. Se aprecia que la actividad catalítica se presenta alrededor de los 160 – 170°C y se alcanza entre un 88 y 92% de conversión a los 500°C. En general, aunque no son datos idénticos, si se aprecia una tendencia bastante marcada del comportamiento catalítico del material.

Tabla 11. Prueba 1 - Porcentaje de conversión de C₃H₈ en función de la temperatura utilizando el catalizador monometálico Au/TiO₂

Inyección	Temperatura	Conteos C3H8	Porcentaje de Conversión
1	24	362811499	0
2	26	375124074	0
3	35	376307624	0
4	46	375972917	0
5	57	376759711	0
6	68	375619507	0
7	79	379819031	0
8	90	379154666	0
9	101	379373418	0
10	113	378803621	0
11	124	378816253	0
12	135	379179133	0
13	146	379923974	0
14	157	379296402	0
15	169	377958636	0.15728602
16	180	377814902	0.19525524
17	191	377215665	0.35355152
18	203	375445676	0.82111725
19	214	374172963	1.15732103

20	225	371777420	1.79013502
21	236	365248429	3.51485333
22	247	361283250	4.5623072
23	258	357307715	5.61249673
24	269	349967955	7.55139027
25	280	341104438	9.89280414
26	291	331023569	12.5557975
27	303	318923861	15.7520935
28	314	305881126	19.1975024
29	325	289877719	23.4250115
30	336	276023616	27.0847539
31	348	258851041	31.6211141
32	359	242273745	36.0002235
33	370	223310280	41.0096707
34	381	204841110	45.8885433
35	392	185092465	51.105406
36	403	167848065	55.6607397
37	414	149987354	60.37888
38	425	133152429	64.8260455
39	436	116278599	69.2834882
40	447	101358272	73.2248876
41	459	87434758	76.9029658
42	470	73835928	80.4952745
43	481	62297597	83.5432755
44	491	53300579	85.9199554
45	500	43908342	88.4010375

Conteos iniciales: 378554049

Tabla 12. Prueba 2 - Porcentaje de conversión de C_3H_8 en función de la temperatura utilizando el catalizador monometálico Au/TiO_2

Inyección	Temperatura	Conteos C_3H_8	Porcentaje de Conversión
1	24	375465746	0
2	29	377729213	0
3	42	376787158	0
4	53	377621073	0
5	63	376871746	0
6	74	379945050	0
7	85	380747527	0
8	96	381233529	0
9	107	380591364	0
10	119	380899235	0
11	130	381354070	0
12	141	381118871	0
13	152	380684559	0
14	163	379955550	0.1770272
15	175	379503127	0.29588902
16	186	379723096	0.23809815
17	197	377143769	0.91574608
18	208	376243894	1.15216373
19	219	373682088	1.82520848
20	230	370546899	2.64889401
21	241	366491101	3.71444447

22	252	360452258	5.300986
23	263	353675178	7.0814792
24	275	345076861	9.34045282
25	286	332961931	12.5233207
26	297	320109537	15.8999372
27	308	309027775	18.8113684
28	320	294043740	22.7480155
29	331	278218414	26.9056889
30	342	261538945	31.2877651
31	353	243652285	35.9869979
32	363	223711007	41.2260256
33	376	203805502	46.4556549
34	387	182712143	51.9973605
35	398	163249264	57.1107019
36	409	142478467	62.5676631
37	420	123935887	67.439221
38	431	105280709	72.340361
39	442	88118626	76.8492309
40	453	72837634	80.8638954
41	464	58487642	84.633965
42	475	46442171	87.7985844
43	486	35819509	90.5893995
44	498	27103322	92.8793403

Conteos iniciales: 380629368

Tabla 13. Prueba 3 - Porcentaje de conversión de C_3H_8 en función de la temperatura utilizando el catalizador monometálico Au/TiO_2

Inyección	Temperatura	Conteos C_3H_8	Porcentaje de Conversión
1	24	357196802	0
2	28	376903961	0
3	30	378613339	0
4	50	378824923	0
5	61	378465126	0
6	72	378338361	0
7	83	379193124	0
8	94	381194896	0
9	105	381789808	0
10	116	382472889	0
11	128	382519962	0
12	139	381306721	0
13	151	381399091	0
14	162	381554184	0
15	173	380878204	0
16	184	379947175	0.17095227
17	195	379245043	0.35543362
18	207	378309298	0.60129552
19	218	376601147	1.05010287
20	229	371087073	2.49889574
21	240	367529226	3.43370063
22	251	365146977	4.05962356
23	262	358388815	5.83529376
24	273	350846060	7.8171115

25	284	341099470	10.3779749
26	295	329567646	13.4078987
27	306	316881007	16.7412439
28	318	303108840	20.3598057
29	329	288754184	24.1314132
30	340	271224004	28.7373724
31	351	254709323	33.0765147
32	363	236237419	37.9299068
33	374	217874495	42.7546649
34	385	190916139	49.8378259
35	396	178176679	53.1850495
36	407	158227189	58.4266692
37	418	139433622	63.3645764
38	429	121360378	68.1132227
39	440	103715294	72.7493722
40	451	88524739	76.7406077
41	462	73555339	80.6737359
42	473	61205585	83.9185664
43	484	49431341	87.0121848
44	496	40161629	89.4477511
45	505	29916427	92.139622

Conteos iniciales: 380597816

En la Figura 16, se expone la representación gráfica del comportamiento que presenta el catalizador de Au/TiO₂ en la reacción de oxidación de propano. En las 3 pruebas realizadas, la actividad empieza casi a la misma temperatura y el porcentaje de conversión que alcanza a los 500°C no difiere más allá del 5%.

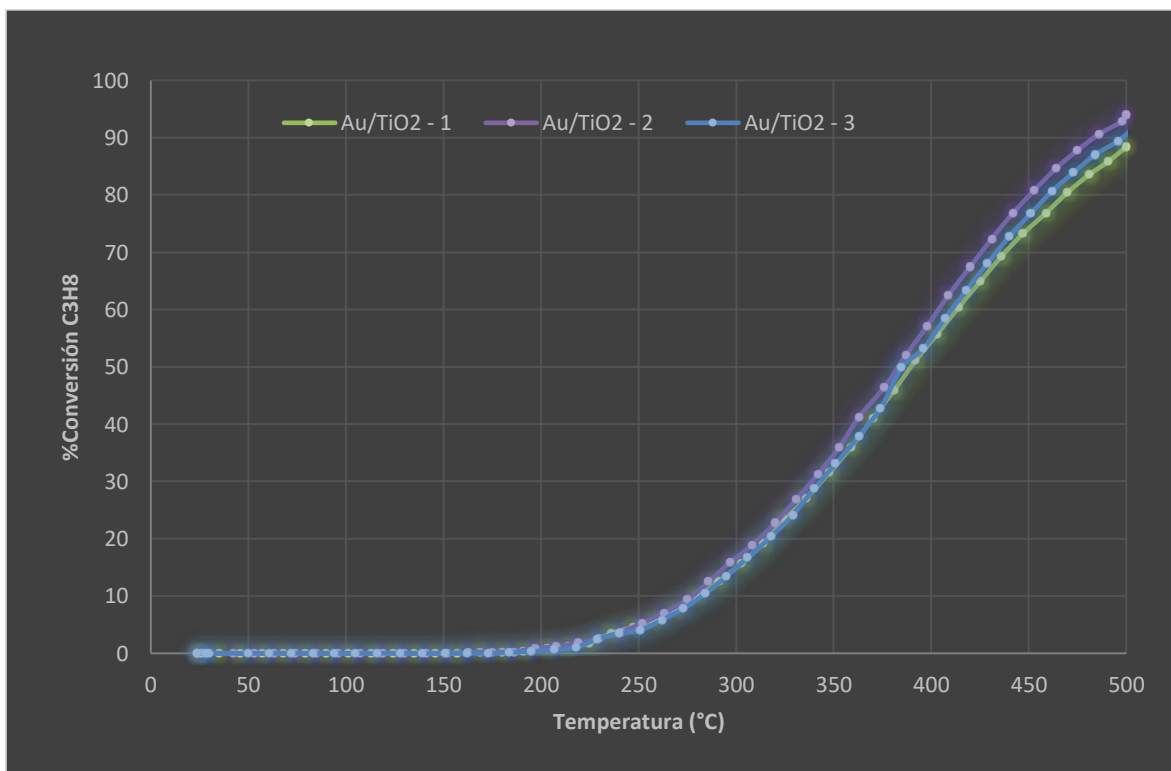


Fig.16. Evaluación por triplicado del catalizador de Au/TiO₂ en la reacción de oxidación de propano

En cuanto a la cantidad de material utilizado para llevar a cabo la reacción de oxidación de propano, en la literatura, este dato puede variar significativamente, hay quienes han evaluado desde 30 – 50 mg y algunos otros que han probado 100 mg y hasta 200 - 250 mg (Salek et al., 2014; Solsona et al., 2006; Li et al., 2021; Zhu et al., 2020; Zhang et al., 2020; Puértolas et al., 2020; Liotta et al., 2008). Por tal motivo, en el presente trabajo, se evaluaron 3 diferentes pesos de catalizador (40, 60 y 80 mg). En las tablas 14 y 15 se presentan los resultados obtenidos utilizando 40 y 80 mg respectivamente.

Al comparar los resultados obtenidos, se observa que a mayor cantidad de catalizador se presenta una mayor conversión de C_3H_8 hacia CO_2 . En la Figura 17, se aprecia que a pesar de que la reacción comienza a ser catalizada aproximadamente a la misma temperatura, existe una diferencia marcada en el grado de conversión. A 500°C, con 40 mg se alcanzó un 68% de conversión, mientras que con 60 y 80 mg se obtuvo en promedio 91 y 94% respectivamente. Aunque el potencial catalítico de cada material es único, a partir de los resultados obtenidos la cantidad de catalizador utilizado para su evaluación en la reacción de oxidación de propano podría estandarizarse en 60 u 80 mg, cantidades bastante aceptables de acuerdo a lo reportado en la literatura.

Tabla 14. Porcentaje de conversión de C_3H_8 utilizando 40 mg del catalizador Au/TiO₂

Inyección	Temperatura	Conteos C3H8	Porcentaje de Conversión
1	23	328317053	0
2	28	376199620	0
3	40	376559600	0
4	52	376755779	0
5	63	382581972	0
6	73	377872205	0
7	84	375919661	0
8	95	377226931	0
9	106	377974984	0
10	118	383623982	0
11	129	382971123	0
12	140	381725091	0
13	151	381884842	0.17420345
14	162	381708714	0.22024382
15	174	381175131	0.35972395
16	185	380861590	0.44168447
17	196	381308301	0.32491293
18	207	379773455	0.72612609
19	218	379635655	0.76214741
20	229	377636392	1.28476051
21	240	373903014	2.26067626
22	251	370963134	3.02916935
23	262	367828660	3.84852987
24	273	361914732	5.39444767
25	285	356103903	6.91341509
26	296	348783186	8.82707158
27	307	341496421	10.7318529
28	318	332521902	13.077818
29	329	324463411	15.1843307
30	340	314432321	17.8064865
31	352	303706092	20.6103537
32	363	291940416	23.6859352
33	374	280373558	26.7095452
34	385	267329718	30.1192425

35	396	253196824	33.8136216
36	408	241909036	36.7642819
37	419	227719790	40.4733916
38	430	213494050	44.192041
39	441	200385990	47.6185256
40	452	185721049	51.4519834
41	463	171487573	55.172655
42	474	158591371	58.5437593
43	485	146457987	61.7154608
44	496	133547701	65.0902467
45	505	121988026	68.111979

Conteos iniciales: Conteos iniciales: 382551260

Tabla 15. Porcentaje de conversión de C_3H_8 utilizando 80 mg del catalizador Au/TiO₂

Inyección	Temperatura	Conteos C3H8	Porcentaje de Conversión
1	23	387093980	0
2	24	374083812	0
3	27	374290747	0
4	38	373825560	0
5	50	379320287	0
6	61	378714326	0
7	71	377887448	0
8	82	377883265	0
9	93	376627686	0
10	104	379412604	0
11	115	379574495	0
12	127	377370257	0.28565747
13	138	377515421	0.24730009
14	150	377780244	0.17732465
15	161	377106324	0.35539775
16	172	376978095	0.38928031
17	183	376314828	0.56453851
18	194	375657114	0.73832941
19	205	374208148	1.12119661
20	217	370833757	2.01282804
21	227	367772528	2.82171117
22	238	361839526	4.38941658
23	249	356021134	5.92683805
24	260	347754443	8.11118523
25	271	336722339	11.0262507
26	283	322763629	14.7146272
27	294	306883862	18.9106137
28	305	289840373	23.4140961
29	317	271048584	28.3795401
30	328	250971800	33.6845245
31	339	229912200	39.249203
32	351	209999015	44.5109589
33	363	189205413	50.0053515
34	372	170754889	54.8806214
35	384	149484028	60.5011225
36	394	133058176	64.8414037
37	405	114539217	69.7347565

38	416	99588925	73.6851434
39	427	84165782	77.7604741
40	438	69829222	81.5486917
41	449	57371912	84.8403461
42	460	45989036	87.8480977
43	471	36419778	90.3766284
	482	28494251	92.4708282
	493	21764300	94.2491152

Conteos iniciales: Conteos iniciales: 378451332

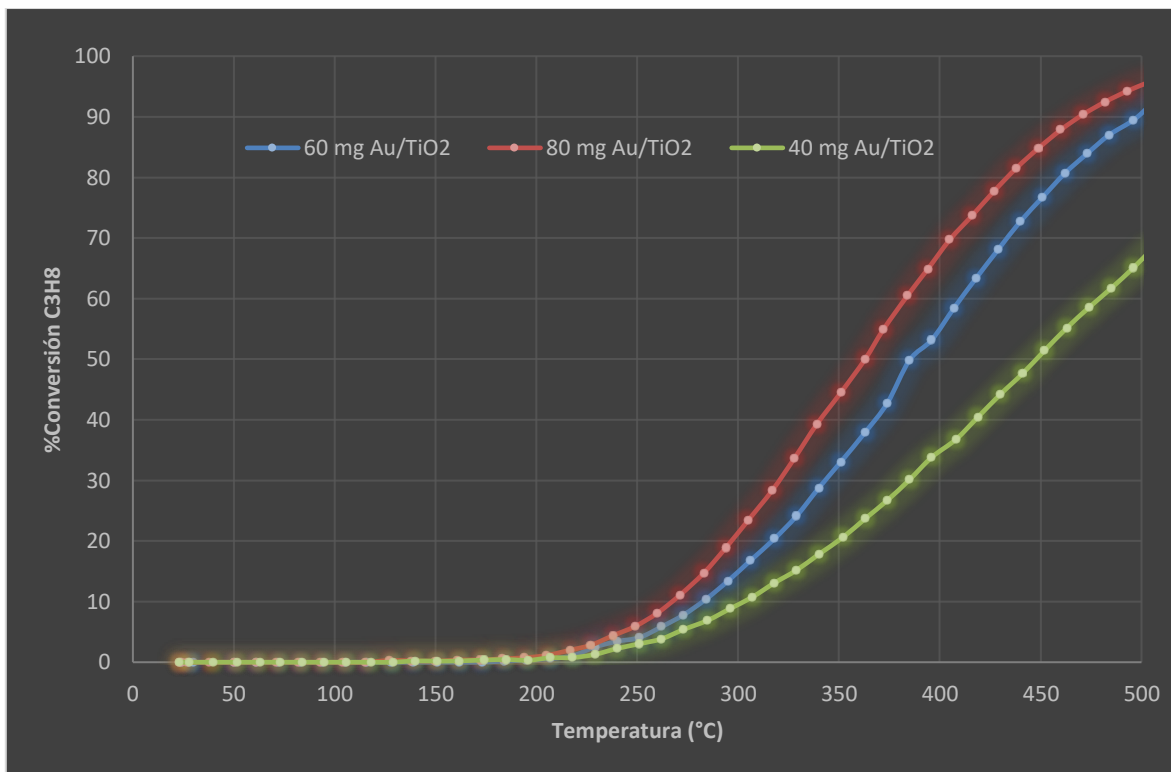


Fig.17. Evaluación de la cantidad de catalizador de Au/TiO₂ empleado en la reacción de oxidación de propano

5. Conclusiones

Se desarrolló una metodología automatizada, confiable y reproducible mediante el sistema de micro reacción seguido por cromatografía de gases con detección con ionización de llama acoplado a un metanizador (RIG-CG-FID/Metanizador) para detectar y cuantificar propano, monóxido y dióxido de carbono en reacciones catalíticas de oxidación total de propano.

Se determinó que la única forma de identificar tanto el reactivo (C_3H_8) como los posibles productos de reacción (CO y CO_2) por cromatografía de gases era operando el cromatógrafo 6890N con rampas de temperatura.

Un aspecto importante a considerar era poder medir el avance de la reacción aproximadamente cada $10 - 11^\circ C$, por lo cual se modificaron y ajustaron algunos parámetros, entre ellos, la temperatura inicial del horno ($70^\circ C$), la velocidad de calentamiento y enfriamiento del horno ($70^\circ C/min$ y $45^\circ C/min$ respectivamente) y la temperatura para detectar el C_3H_8 ($120^\circ C$), de tal forma que el tiempo de análisis total se estableció en 5.3 min.

En cuanto a la reacción, cabe destacar que debido a la estabilidad estructural de la molécula de propano es difícil su oxidación y por lo tanto la cantidad de catalizador utilizado es un factor importante que determina el porcentaje de conversión. Al evaluar la actividad catalítica del catalizador de Au/TiO_2 , se aprecia que con 40 mg de catalizador se alcanzó a penas un 68% de conversión, mientras que con 60 y 80 mg la reacción logró en promedio 91% y 95% respectivamente, es decir, no hubo una gran diferencia entre estas dos últimas cantidades. Otro aspecto importante de este catalizador es su selectividad, ya que el único producto presente es CO_2 .

Referencias Bibliográficas

- Budiman, Harry., Nuryatini., Zuas, Oman.,2015. **Comparison between GC-TCD and GC-FID for the determination of propane in gas mixture.**, Procedia Chemistry, International Symposium on Applied Chemistry (ISAC, 2015), 16, 465-472.
- Davies Thomas E., García Tomás, Solsona Benjamín, Taylor Stuart H. 2006. **Nanocrystalline cobalt oxide: a catalyst for selective alkane oxidation under ambient conditions.** Chemical Communications, p. 3417 – 3419
- Huang Haibao, Xu Ying, Feng Qiuyu, Leung Dennis. 2015. **Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review.** Catalysis Science and Technology, 5, p. 2649 – 2669.
- Hu Zong, Wang Zheng, Guo Yun, Wang Li, Guo Yanglong, Zhang Jinshui, Zhan Wangcheng. 2018. **Total oxidation of propane over a Ru/CeO₂ catalyst at low temperature.** Environmental Science and Technology, 52, p. 9531 - 9541.
- Ivanova S., Petit C., Pitchon V. 2006. **Application of heterogeneous gold catalysis with increased durability: Oxidation of CO and hydrocarbons at low temperature.** Gold Bulletin, 39, p. 3 – 8.
- Kim D. H., Kung M. C., Kozlova A., Yuan S. D., Kung H. H. 2004. **Synergism between Pt/Al₂O₃ and Au/TiO₂ in the low temperature oxidation of propene.** Catalysis Letters, 98 (1), p. 11 – 15.
- Li Ganggang, Li Na, Sun Yonggang, Qu Yingmin, Jiang Zeyu, Zhao Zeyu, Zhang Zhongshen, Cheng Jie, Hao Zhengping. 2021. **Efficient defect engineering in Co-Mn binary oxides for low-temperature propane oxidation.** Applied Catalysis B: Environmental 282, p. 1 - 10
- Liotta L.F., Ousmane M., Di Carlo G., Pantaleo G., Deganello G., Marci G., Retailleau L., Giroir-Fendler A. 2008. **Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄-CeO mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity.** Applied Catalysis A: General 347, p. 81-88
- Ma Lei, Geng Yang, Chen Xiaoyin, Yan Naiquiang, Li Junhua, Schwank Johannes W. 2020. **Reaction mechanism of propane oxidation over Co₃O₄ nanorods as rivals of platinum catalysts.** Chemical Engineering Journal, 402 (125911), p. 1 - 6.
- Poole, F. Colin, 2012. **Gas Chromatography, Chapter 12**, Ed. 1. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, p. 307-3019.
- Puértolas Begoña, Smith Abigail, Vázquez Isabel, Dejoz Ana, Morangues Alaina, Garcia Tomas, Solsona Benjamin. 2013. **The different catalytic behavior in the propane total oxidation cobalt and manganese oxides prepared by a wet combustion procedure.** Chemical Engineering Journal, 229, p. 547 – 558
- Tang Wenxiang, Xiao Wen, Wang Sibao, Ren Zheng, Ding Jun, Gao Pu-Xian. 2018. **Boosting catalytic propane oxidation over PGM-free Co₃O₄ nanocrystal aggregates through chemical leaching: A comparative study with Pt and Pd based catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, 226, p. 585 – 595.
- Salek G., Alphonse P., Dufour P., Guillement-Fritsch S., Tenailleau C. 2014. **Low-temperature carbon monoxide and propane total oxidation by nanocrystalline cobalt oxides.** Applied Catalysis B: Environmental, 147, p. 1 - 7

- Sandoval Julio, Jaimes José Luis, Marroquín Obet, Zúñiga Víctor A., Ortíz Ricardo, Guzmán Francisco. 2000. **Estudio de la influencia del gas LP sobre la formación de ozono en una zona de la Ciudad de México**. Revista de la Sociedad Química de México, 44 (4), p. 294-298.
- Sciere Salvatore, Liotta Leonarda Francesca. 2012. **Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds**. Applied Catalysis B: Environmental, 125, p. 222 – 246
- Solsona Bejamin E., García Tomas, Jones Christopher, Taylor Sutart H., Carley Albert F., Hutchings Graham J. 2006. **Supported gold catalysts for the total oxidation of alkanes and carbon monoxide**. P.67-75.
- Zhang Weidong, Díez-Ramírez Javier, Anguita Paola, Descorme Claude, Valverde José Luis, Giroir-Fendler Anne. 2020. **Nanocrystalline Co₃O₄ catalysts for toluene and propane oxidation: Effect of the precipitation agent**. Applied Catalysis B: Environmental, 273 (118894), p. 1-14
- Zhu Wenjun, Chen Xiao, Jin Jianhui, Di Xin, Liang Changhai, Liu Zhongmin. 2020. **Insight into catalytic properties of Co₃O₄-CeO₂ binary oxides for propane total oxidation**. Chinese Journal of Catalysis, 41, p. 679-69
- Zanella R., Giorgio S., Henry C. R., Louis C. 2002. **Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂**. Journal of Physical Chemistry B, 106, p. 7634-7642.
- Zanella R., Delannoy L., Louis C. 2005. **Mechanism of deposition of gold precursor onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition – precipitation with NaOH and urea**. Applied Catalysis A: General, 291, p. 62-72.