

IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA MEDICIÓN DE LA ACIDEZ
DE CATALIZADORES POR ANÁLISIS FTIR DE PIRIDINA ADSORBIDA EN EL ICP Y
TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA DE ESTA TÉCNICA AL CICAT-UIS

JENNIFER KATHERINE CARRILLO CORTES
FELIX MANUEL CUELLO PENSO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS, SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017

IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA MEDICIÓN DE LA
ACIDEZ DE CATALIZADORES POR ANÁLISIS FTIR DE PIRIDINA
ADSORBIDA EN EL ICP Y TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA DE ESTA
TÉCNICA AL CICAT-UIS

JENNIFER KATHERINE CARRILLO CORTES
FELIX MANUEL CUELLO PENSO

Trabajo de grado como requisito para optar el título de Ingeniero Químico

Tutores:

Prof. VÍCTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO
Ingeniero Químico, Ph. D.

Prof. LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA
Ingeniera Química, M.Sc., Ph. D.

Ph.D. DAVID DE JESÚS PÉREZ MARTINEZ
Ingeniero Químico, Ph. D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS, SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2017

Dedico este logro al Creador del universo y mi Salvador, quien mostró Su grande e incomparable amor entregándose en una cruz para el perdón de mis pecados. De Él, por Él y para Él son todas las cosas. Sólo a Dios sea la gloria por la eternidad.

A mis amados padres Gregorio Carrillo y María Cortés, porque han invertido sus vidas en mí, dando lo mejor de sí mismos brindándome amor, apoyo incondicional y palabras de aliento en aquellos momentos que fueron necesarios. Ellos son un valioso regalo de Dios.

A mi hermano Sergio Carrillo, porque a pesar de la distancia siempre me recordó el valor de la familia.

A mi amigo y hermano en la fe Felix Cuello, por su constante paciencia la cual hizo posible la culminación de este proyecto.

A Juan Cruz por animarme en cada momento a tener la mirada fija en Cristo.

A mi segunda familia, pues son reflejo de la gracia de Dios y prueba de que Él hace todas las cosas nuevas.

Jennifer Katherine Carrillo Cortés

Porque de tal manera amó Dios al mundo, que ha dado a su Hijo unigénito, para que todo aquel que en él cree, no se pierda, más tenga vida eterna. Juan 3:16 (RVR1960)

En primera instancia dedico este proyecto a Dios, quien un día me salvó de la condenación eterna al enviar a Su Hijo Jesucristo a morir en mi lugar. Mis ojos se llenan de lágrimas al contemplar la magnitud de tal amor. Es mi oración para ti amigo lector, quien quiera que seas, que también puedas experimentar el verdadero gozo y la libertad que sólo vienen a través de Jesús.

A mis padres: Jose Luis Cuello Chirino y Benis María Penso Molina, quiénes fueron parte fundamental en el cumplimiento de esta meta. Ellos fueron mi motor e inspiración en los momentos difíciles. Sin sus constantes esfuerzos y palabras de aliento, no hubiese sido posible llegar hasta aquí.

A María Isabel Cuello Penso, mi hermanita hermosa, que también deseo verla convertida en una excelente y gran profesional. Pero sobre todo anhelo que también pueda vivir cada día con Su esperanza puesta en Jesús, la Roca eterna de la salvación.

A mi compañera y hermana en Cristo: Jennifer Katherine Carrillo Cortés, por su enorme paciencia en cuanto al manejo de mis prioridades y por apoyarme cuando la barca de mis emociones se desestabilizó.

A todos mis amigos y compañeros de milicia, quiénes siempre me apoyaron y fueron una constante voz de motivación, aliento y exhortación.

Félix Manuel Cuello Penso

“Acercaos a Dios, y él se acercará a vosotros...” Santiago 4:8 (RVR1960)

AGRADECIMIENTOS

A Dios, quien nos acompañó siempre y nos proveyó de la gracia e inteligencia necesarias para culminar este proyecto.

A la Profesora Luz Marina Ballesteros Rueda, por darnos la confianza y oportunidad de realizar este trabajo de grado.

Al Profesor Víctor Gabriel Baldovino Medrano, por sus valiosos aportes.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por el servicio prestado durante la fase experimental de este proyecto.

Al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por permitirnos realizar la práctica empresarial en sus instalaciones, y a los integrantes del mismo por su constante apoyo y dirección.

A la Vicerrectoría de Investigaciones UIS, programa capital semilla-2014 por el apoyo financiero que hizo posible el desarrollo de este trabajo.

A los estudiantes de postgrado Camilo 5 Coronado Delgado, Ivan Dario Mora Vergara, Ludwing Enrique Gómez Vargas, por su constante interés y colaboración.

Al Ingeniero Jose Luis Agudelo Valderrama, por sus oportunos consejos y asesorías.

Al profesor Rogelio Ospina Ospina, por su importante ayuda.

A Juan Danilo Cruz Parra, por su colaboración en la realización de los planos.

A Jhon Fredi Malaver Rodríguez por su grata compañía durante la realización de este proyecto.

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN | 14 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 16 |
| 2. OBJETIVOS | 22 |
| 3. ALCANCE | 23 |
| 4. METODOLOGÍA | 24 |
| 4.1 IMPLEMENTACIÓN DE LA METODOLOGÍA EN EL ICP | 24 |
| 4.2 DISEÑO, MONTAJE Y PUESTA EN MARCHA DE UN SISTEMA PARA LA MEDICIÓN DE ACIDEZ POR ANÁLISIS FTIR DE PIRIDINA ADSORBIDA EN EL CICAT | 25 |
| 4.3 VALIDACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE LA TÉCNICA EN EL CICAT | 26 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 27 |
| 6. CONCLUSIONES | 39 |
| 7. RECOMENDACIONES | 40 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 41 |
| BIBLIOGRAFÍA | 43 |
| ANEXOS | 44 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabla 1. Calificación cualitativa de los componentes del sistema de medición de acidez del CICAT, en comparación con el implementado en el ICP. | 33 |
| Tabla 2. Comparación entre los datos obtenidos en el ICP y CICAT. | 36 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Bandas IR asociadas a la interacción de la piridina con los sitios ácidos Brønsted y Lewis en diferentes muestras de zeolitas | 18 |
| Figura 2. Diagrama de un sistema general para la realización de la prueba | 21 |
| Figura 3. Diagrama de la metodología utilizada para el desarrollo del proyecto | 24 |
| Figura 4. Sistema de adsorción de piridina del ICP | 29 |
| Figura 5. Resultados de la concentración de sitios ácidos en $\mu\text{mol/g}$ tipo Brønsted y Lewis obtenidos para los sólidos de interés del ICP después de la adsorción y desorción a 150°C | 30 |
| Figura 6. Esquema del montaje del sistema de adsorción de piridina en el laboratorio 105 del Centro de Investigaciones de Catálisis | 31 |
| Figura 7. Espectros IR de la muestra calcinada de zeolita CBV712 a) antes de la adsorción de la piridina y b) después de la adsorción + desorción a 150°C | 34 |
| Figura 8. Concentración de sitios ácidos después de la desorción a diferentes temperaturas para: a) zeolita CBV712, b) muestra A y c) muestra B | 35 |
| Figura 9. Diagrama de caja y bigotes de concentración de acidez para la Zeolita CBV 712: a) tipo Brønsted y b) tipo Lewis | 38 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|--|------|
| ANEXO A. Descripción detallada del sistema instalado en el CICAT | 44 |
| ANEXO B. Planos en 2D de las secciones del sistema | 48 |
| ANEXO C. Procedimiento detallado para la prueba | 52 |
| ANEXO D. Espectros obtenidos en el CICAT | 62 |

RESUMEN

TÍTULO: “IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA MEDICIÓN DE LA ACIDEZ DE CATALIZADORES POR ANÁLISIS FTIR DE PIRIDINA ADSORBIDA EN EL INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO (ICP) Y TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA DE ESTA TÉCNICA AL CICAT-UIS”. *

AUTORES: Jennifer Katherine Carrillo Cortes – Félix Manuel Cuello Penso. **

PALABRAS CLAVE: Medición de acidez, fortaleza ácida, metodología, análisis FTIR, transferencia tecnológica.

DESCRIPCIÓN:

La mayoría de las técnicas utilizadas para la medición de acidez de catalizadores presentan gran disparidad en sus resultados y no permiten distinguir aspectos importantes como la naturaleza o fortaleza ácida de los mismos. Por tanto, se decidió implementar una metodología para la medición de acidez por la técnica de análisis FTIR (*Fourier Transform Infrared*) de piridina adsorbida (la cual permite evaluar la naturaleza, concentración y fortaleza de los sitios ácidos en catalizadores) en las instalaciones del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). El presente proyecto expone los resultados obtenidos luego de la implementación de esta metodología en el ICP y presenta los resultados de la transferencia tecnológica al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT). Se realizó el diseño, montaje y puesta en marcha de un sistema de medición de acidez que cuenta con algunas ventajas significativas respecto al montaje del ICP: (1) medición de hasta seis muestras por prueba, (2) ubicación de la termocupla del horno cerca a la muestra, (3) generación de vacío más eficiente y (4) conexiones prácticas y fáciles de manipular para las secciones de vidrio. Se estimó la reproducibilidad de la técnica, obteniendo diferencias porcentuales entre 16.3 y 33.1% para los resultados de las mediciones de ambos montajes. También se evaluó la repetibilidad del sistema construido para el CICAT tomando la desviación estándar como una medida del error aleatorio del sistema; se obtuvo un margen de error de $\pm 15.3 \mu\text{mol/g}$ para la concentración de sitios ácidos Brønsted y $\pm 9.7 \mu\text{mol/g}$ para la concentración de sitios ácidos tipo Lewis, ambos con un nivel de confiabilidad del 95%.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de Investigaciones en Catálisis. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda. Ingeniera Química, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: "IMPLEMENTATION OF A METHODOLOGY FOR THE MEASUREMENT OF ACIDITY OF CATALYSTS BY FIBER ANALYSIS OF PYRIDINE ADSORBED AT THE COLOMBIAN INSTITUTE OF PETROLEUM (ICP) AND TECHNOLOGICAL TRANSFER OF THIS TECHNIQUE TO CICAT-UIS". *

AUTHORS: Jennifer Katherine Carrillo Cortes – Félix Manuel Cuello Penso. **

KEYWORDS: Measurement of acidity, acid strength, methodology, FTIR analysis, technological transfer.

DESCRIPTION:

Most of the techniques used for the measurement of the acidity of the catalysts show great disparity in their results and do not allow to distinguish some important aspects such as the acidic nature or strength of the same. Therefore, it was decided to implement a methodology for the measurement of acidity by the Fourier Transform Infrared (FTIR) technique of adsorbed pyridine (which allows to evaluate the nature, concentration and strength of the acid sites in catalysts) in the facilities of the Institute Colombian Petroleum (ICP). This project shows the results obtained after the implementation of this methodology in the ICP and shows the results of the technological transfer to the Center of Investigations in Catalysis (CICAT). The design, assembly and start-up of an acidity measuring system was performed, with some significant advantages with respect to the ICP assembly: (1) measurement of up to six samples per test, (2) location of the furnace thermocouple next to the sample, (3) more efficient vacuum generator and (4) practical and easy to handle connections for glass sections. The reproducibility of the technique was estimated, obtaining percentage differences between 16.3 and 33.1% for the results of the measurements of both assemblies. We also evaluated the repeatability of the system constructed for the CICAT, taking the standard deviation as a measure of the system's random error; A margin of error of $\pm 15.3 \mu\text{mol} / \text{g}$ was obtained for the concentration of Brønsted acid sites and $\pm 9.7 \mu\text{mol} / \text{g}$ for the concentration of Lewis acid sites, both with a reliability level of 95%.

*Bachelor Thesis

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de Investigaciones en Catálisis. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda. Ingeniera Química, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

El 11 de junio de 1985 se creó el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) como un centro de investigación y desarrollo para la industria petrolera, su principal objetivo es brindar a Ecopetrol soluciones tecnológicas innovadoras y de calidad, que le generan valor agregado a la operación. El ICP tiene su sede en Piedecuesta, Santander. Su infraestructura es una de las más modernas y completas del país: 20 laboratorios altamente especializados y 33 plantas piloto, donde se realiza la simulación de los procesos a mayor escala. Actualmente 16 de los 20 laboratorios se encuentran acreditados con el Organismo de Acreditación de Colombia (ONAC) de acuerdo con la resolución 09-LAB-003, bajo la Norma ISO/IEC 17025:2005. Adicionalmente, 4 laboratorios están acreditados por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia (IDEAM) [1].

Por otra parte, el Centro de Investigaciones en Catálisis de la Universidad Industrial de Santander (CICAT-UIS) es un grupo de investigación interdisciplinario dirigido por el Profesor Víctor Gabriel Baldovino Medrano (Esc. de Ingeniería Química) y adscrito al Centro de Materiales y Nanociencias y a la Vicerrectoría de Investigaciones y Extensión de la UIS. El quehacer del CICAT se enmarca dentro del campo de la investigación que constituye uno de los ejes misionales de la Universidad Industrial de Santander. Sin embargo, actualmente el CICAT no cuenta con una técnica completa para medir las propiedades ácidas: naturaleza, concentración y fortaleza de sólidos catalíticos. Ante esta situación, se aprovechó el convenio Marco de Cooperación Tecnológica y Científica N° 5222395, que existe entre la Universidad Industrial de Santander y el Instituto Colombiano del Petróleo, para realizar el presente proyecto, que tiene como fin realizar un fortalecimiento de la infraestructura tecnológica de la UIS, por medio de una transferencia tecnológica de un sistema para la medición de acidez por análisis FTIR de piridina adsorbida, desde el ICP hasta el CICAT.

La culminación de este proyecto aporta a que la UIS se consolide como referente de la región para la medición de acidez en sólidos catalíticos. Además, permite que el CICAT cuente con su propia tecnología para la medición de acidez; lo cual contribuye a lo planteado en la misión del grupo de investigación ya que da lugar a una ampliación del portafolio de servicios ofrecido. A su vez, esto aporta a la visión de la Universidad Industrial de Santander fortaleciendo la investigación, eje articulador de sus funciones misionales.

Los sólidos catalíticos ácidos son ampliamente utilizados en la industria química y petroquímica. El grado de su utilización ha venido aumentando considerablemente ya que muchos catalizadores ácidos líquidos necesitan ser reemplazados con productos químicos que sean más compatibles con el medio ambiente [2]. Debido a esto, se ha estimulado el interés en la descripción de las propiedades estructurales de los sólidos ácidos con suficiente detalle y precisión química para poder relacionarlos con sus propiedades catalíticas.

1. MARCO TEÓRICO

La caracterización de los materiales con respecto a sus propiedades ácido-base, es decir, la evaluación de la fuerza, concentración y naturaleza de los sitios ácidos es una parte integral del estudio de catalizadores [3].

La naturaleza de la acidez de diversos catalizadores ha sido un motivo de controversia durante muchos años. Una variedad de técnicas [2,4] se han utilizado para medir la acidez incluyendo:

- El uso de indicadores.
- Titulación con bases a través de indicadores.
- La medición de la cantidad de amoníaco quimisorbida a diversas temperaturas.
- El uso de tasas de conversión en reacciones de desalquilación.
- El uso de isomerización y las tasas de deshidratación.
- La determinación del espectro infrarrojo (IR) de una molécula sonda adsorbida sobre el catalizador.

La aplicación de muchas de estas técnicas ha dado resultados contradictorios o gran disparidad entre los mismos, aun cuando se realizan sobre los mismos materiales. Además, ninguno de estos métodos, excepto el último, distingue de manera directa los sitios ácidos de carácter protónico (tipo Brønsted) y aprótico (tipo Lewis) [5,6].

La diferenciación entre acidez Brønsted y Lewis es un aspecto muy importante teniendo en cuenta la amplia gama de aplicaciones en las que es útil distinguir entre ambos tipos de acidez [7]. Por ejemplo, según estudios realizados, los sitios ácidos tipo Brønsted favorecen la degradación térmica de los polímeros [8], mientras que la acidez tipo Lewis incrementa la actividad catalítica en las etapas de craqueo de hidrocarburos [5]. Otros estudios también han demostrado que la concentración y la naturaleza de los sitios ácidos de catalizadores está directamente relacionada con

la actividad catalítica (conversión y selectividad) e incluso con procesos de desactivación por envenenamiento [4,9,10]. En consecuencia, se vuelve imprescindible la estimación de la concentración de sitios ácidos de cada naturaleza para el estudio e investigación del comportamiento de catalizadores.

Después de muchos años de aplicación de la técnica “determinación del espectro IR de una molécula sonda quimisorbida”, ésta sigue siendo muy relevante para la caracterización de la superficie de catalizadores sólidos [11]. Sin embargo, las propiedades ácido-base no se pueden evaluar en su totalidad por una multitud de moléculas sonda, ya que cualquier ácido (y eso incluye a los ácidos sólidos), sólo se define con respecto a una base y al medio en el que éste se utiliza. Dos consecuencias de esta premisa son: (I) la acidez no puede evaluarse por las mediciones enfocadas en el sólido por sí solo, sino que deben ser probados por la interacción de una molécula base con la superficie sólida. (II) El medio en que se realiza la interacción influye en la superficie sólida debido a la presencia de moléculas alrededor de ésta. Teniendo en cuenta que el tipo de molécula sonda escogida influye en las características obtenidas del sólido utilizado y en la relación estructura-actividad catalítica, la elección apropiada de ésta es muy importante [3,7].

Los principales requisitos que debe cumplir una molécula-sonda para acidez son:

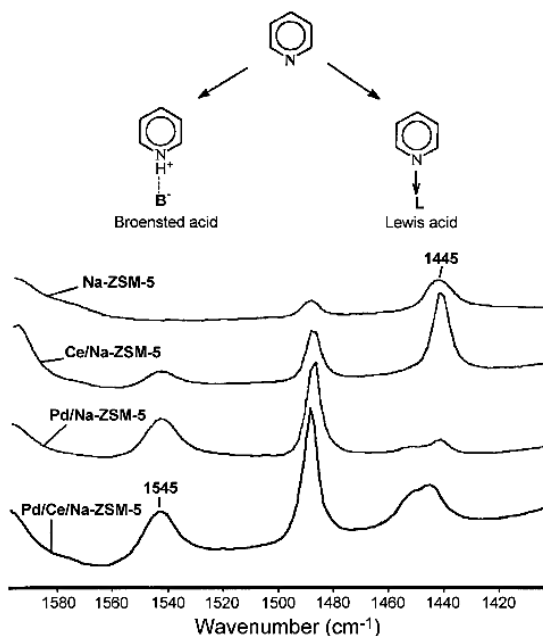
- Alta presión de vapor
- Par de electrones no compartido u orbital vacío (Lewis)
- Capacidad de ceder o captar protones (Brønsted)
- Bandas IR modificadas al formar la unión ácido/base
- Bandas presentes en la región “visible” de los espectros de óxidos ($> 1000 \text{ cm}^{-1}$) [12].

Además, la molécula sonda debe ser una base fuerte, con propiedades ácidas débiles y que permita diferenciar entre sitios ácidos Brønsted y Lewis con su respectiva fortaleza [11]. En consideración a lo anterior, en este trabajo se utilizó

como molécula sonda la piridina (py), pues muestra una basicidad fuerte en fase gaseosa, es de fácil protonación y cuenta con alta estabilidad térmica en su forma protonada [13,14].

La piridina es una sustancia altamente nociva e inflamable (por esto es necesario trabajarla bajo condiciones especiales de vacío), se caracteriza por protonarse cuando interacciona con sitios ácidos tipo Brønsted y enlazarse coordinativamente con sitios ácidos tipo Lewis. La protonación de la piridina sobre sitios Brønsted va acompañada por la aparición de una banda característica en el espectro infrarrojo a una frecuencia aproximada de 1540 cm^{-1} . La coordinación de la molécula con sitios Lewis conduce a la formación de una banda en un intervalo de $1440 - 1465\text{ cm}^{-1}$ [13,15]. La Figura 1 presenta algunos espectros IR de diferentes zeolitas en donde se indican las bandas asociadas a la interacción de la piridina con los sitios ácidos Brønsted y Lewis.

Figura 1. Bandas IR asociadas a la interacción de la piridina con los sitios ácidos Brønsted y Lewis en diferentes muestras de zeolitas.



Fuente: RYCZKOWSKI, Janusz. IR spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today* 68. 2001, Vol 68. p. 263–381.

Por medio de la evaluación de las áreas bajo la curva de las bandas aproximadas en 1540 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹ se puede realizar un cálculo de la concentración de sitios ácidos Brønsted y Lewis [14,16] siguiendo la relación:

$$\text{Concentración sitios ácidos} \left[\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right] = \frac{(\text{área bajo la curva de la banda}) * (\text{área pastilla})}{(\text{peso muestra seca}) * (\text{coef de extinción molar})} \quad \text{Ec.1}$$

Donde:

$$\text{área pastilla} [\text{cm}^2] = \pi * r^2, \text{ r es el radio de la pastilla} \quad \text{Ec.2}$$

$$\text{peso muestra seca} [\text{g}] = (\text{peso bruto}) - [(\text{peso bruto}) * (\% \text{agua muestra})] \quad \text{Ec.3}$$

El área bajo la curva es la integral de la banda de interés y se obtiene en unidades de cm⁻¹. El porcentaje de agua se obtiene usualmente por análisis termogravimétrico, y el coeficiente de extinción molar (constante empírica que representa la cantidad de energía adsorbida por un haz de infrarrojo en un material) que se usa en la fórmula corresponde a la banda que se esté analizando. De acuerdo con los valores típicos de la literatura los coeficientes de extinción molar son 1,67 y 2,22 cm/μmol para las bandas aproximadas Brønsted y Lewis de 1540 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹, respectivamente [3].

Para la determinación de acidez por adsorción-desorción de piridina, típicamente se prepara una pastilla delgada de la muestra con una masa de alrededor de 20 a 30 mg [2]. La pastilla debe poder ser atravesada por el haz de infrarrojo. El procedimiento general para la realización de la prueba consta de las siguientes etapas:

1. Desgasificación de la pastilla a temperatura elevada (alrededor de 500°C) [9, 16] bajo condiciones de vacío de alrededor de 1x10⁻⁶ mbar [13].
2. Toma del espectro de referencia en vacío y a temperatura ambiente.
3. Adsorción de la piridina (típicamente a 150°C), permitiendo la saturación de la pastilla entre 15 y 30 minutos [17]
4. Desorción de la muestra en vacío a la temperatura de adsorción (típicamente a 150° C).
5. Toma del espectro de la muestra con la piridina adsorbida.

6. Cálculo de las áreas de las bandas correspondientes a los sitios ácidos Lewis y Brønsted.
7. Cálculo de la concentración de acidez para cada tipo de sitios ácidos.

Opcionalmente se pueden realizar desorciones a diferentes temperaturas con el objetivo de obtener información sobre la fortaleza de los sitios ácidos. Típicamente se realiza una desorción a 300°C que permite calcular la concentración de los sitios de acidez media y fuerte. Finalmente se realiza una desorción a 500°C donde se obtiene directamente la concentración de los sitios ácidos fuertes. Para hallar la concentración relativa a la fortaleza ácida, se calculan las siguientes diferencias:

$$[Fortaleza\ débil] = [desorción\ a\ 150^{\circ}C] - [desorción\ a\ 300^{\circ}C] \quad Ec.4$$

$$[Fortaleza\ media] = [desorción\ a\ 300^{\circ}C] - [desorción\ a\ 500^{\circ}C] \quad Ec.5$$

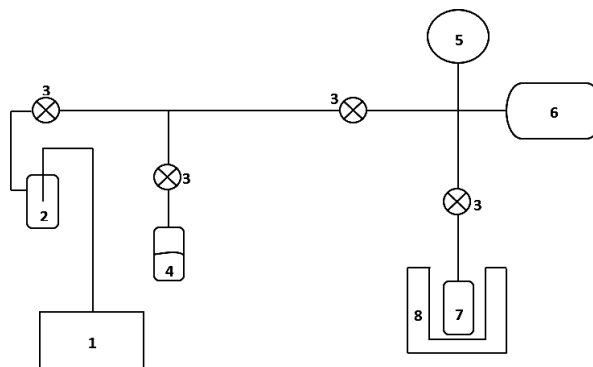
$$[Fortaleza\ fuerte] = [desorción\ a\ 500^{\circ}C] \quad Ec.6$$

[]: Concentración de sitios ácidos

Finalmente, la celda donde se encuentran las pastillas debe ser desgasificada de nuevo para remover toda la piridina residual y no comprometer los análisis subsiguientes. [14,17,18].

Un esquema general de un sistema típico para la medición de acidez por adsorción-desorción de piridina, se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Diagrama de un sistema general para la realización de la prueba. 1: Estación de bombeo. 2: Trampa fría 3: Válvulas de vacío. 4: Contenedor de piridina 5: Sensor de presión. 6: Bulbo. 7: Celda. 8: Horno.



Modificado por los autores y tomado de: LEOFANTI, et al. Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today*. 1997. Vol 34, p. 307-327.

Para el desarrollo de esta prueba es necesario contar con una sección fija de vidrio (también conocida como manifold), donde se encuentra una trampa fría que protege la bomba de vacío del contacto con vapores condensables. Generalmente, el refrigerante utilizado es N_2 líquido. Además, es necesario contar con una celda desmontable que tenga ventanas para el análisis de infrarrojo y que a la vez sea resistente a las condiciones de alto vacío y temperaturas empleadas. Otro aspecto importante es contar con un juego de válvulas de vacío ubicadas estratégicamente para proteger la bomba de vacío y ofrecer seguridad al momento de la adsorción y desorción de los vapores de piridina [18].

En este documento se presentan los resultados obtenidos de la implementación de una metodología para la medición de la acidez de catalizadores por análisis de espectros infrarrojos de piridina adsorbida en el ICP. Además, se describen los componentes de un sistema de medición de acidez con características similares instalado en el CICAT. Finalmente, se presenta una validación de los resultados obtenidos en el montaje del CICAT por medio de la comparación de los resultados con el sistema del ICP y la información reportada en la literatura.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Implementar una metodología para la medición de la acidez de catalizadores en el ICP y realizar la transferencia tecnológica de esta técnica al CICAT - UIS.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Implementar una metodología para la medición de la acidez de catalizadores en el ICP.
- Realizar el diseño, montaje y puesta en marcha de un sistema de adsorción de piridina para la medición de acidez de catalizadores en las instalaciones del CICAT-UIS.
- Validar el funcionamiento de la técnica implementada en el CICAT mediante el análisis de muestras de acidez conocida.

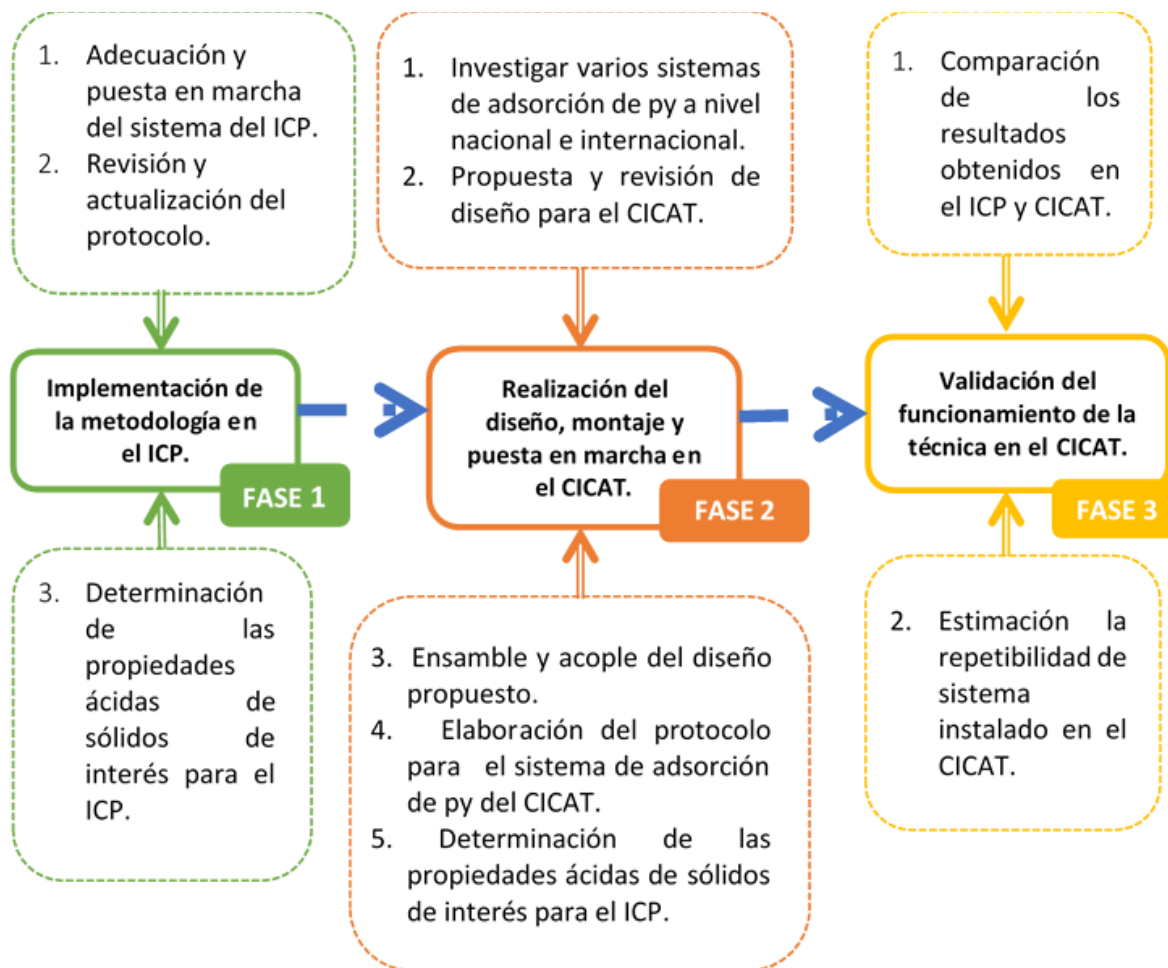
3. ALCANCE

El presente proyecto contribuirá a la investigación realizada por el ICP en el área de hidrocrackeo catalítico por medio del adecuamiento y puesta en marcha de un sistema de medición de acidez de sólidos por análisis FTIR de piridina adsorbida (ubicado en las instalaciones de la empresa). Esto dejará como beneficio al instituto la actualización del protocolo existente y la determinación de acidez para tres sólidos de su interés. También, permitirá adquirir la experticia necesaria para realizar el diseño, montaje y puesta en marcha de un sistema propio de medición de acidez para el CICAT-UIS. Lo cual dejará como beneficio el fortalecimiento de la infraestructura tecnológica del grupo de investigación y la elaboración de un protocolo detallado para el desarrollo de las pruebas de medición de acidez.

4. METODOLOGÍA

La Figura 3 presenta el esquema metodológico para el desarrollo de este proyecto:

Figura 3. Diagrama de la metodología utilizada para el desarrollo del proyecto.



4.1 IMPLEMENTACIÓN DE LA METODOLOGÍA EN EL ICP. Inicialmente, se recibió una inducción con el propósito de dar a conocer las instalaciones, normas de seguridad y medidas de contingencia de la empresa. Posteriormente, se recibió otra charla de inducción en el laboratorio de catálisis del ICP (lugar donde se realizó la práctica) para dar a conocer aspectos más puntuales como la descripción del sistema de medición de acidez por análisis FTIR de piridina adsorbida y el protocolo del mismo. Luego de esto, se procedió a realizar una limpieza y mantenimiento del sistema de adsorción de piridina. Es pertinente mencionar que el sistema no se

encontraba en operación desde junio del 2014. Se hizo la revisión del protocolo existente en el ICP. Una vez listo el sistema con todas las piezas, materiales y equipos necesarios para la realización de la prueba, se llevó a cabo la medición de acidez a tres catalizadores de interés para la empresa. Por cuestiones de confidencialidad, dos de los tres sólidos se denominan muestra A y muestra B. El tercer sólido es una zeolita comercial (CBV712) en forma amónica, tipo Y marca *Zeolyst In.*

4.2 DISEÑO, MONTAJE Y PUESTA EN MARCHA DE UN SISTEMA PARA LA MEDICIÓN DE ACIDEZ POR ANÁLISIS FTIR DE PIRIDINA ADSORBIDA EN EL CICAT.

Se realiza un análisis meticuloso de varios sistemas de adsorción de piridina implementados a nivel nacional e internacional. Se enfatizó principalmente en un montaje realizado en la *Université catholique de Louvain* en Bélgica, ya que para éste se contaba con información detallada provista por los codirectores de este proyecto quienes tuvieron la oportunidad de realizar pruebas de medición de acidez en este sistema. Basados en esta información y en la experticia adquirida en el ICP, se elaboró una propuesta de diseño para el CICAT-UIS. Luego de realizada esta propuesta se consultó a algunos profesores y estudiantes de postgrado con conocimientos en el área de acidez de catalizadores. Ellos ofrecieron asesoría y algunas correcciones al diseño preliminar. Finalmente, se realizaron las modificaciones necesarias para concluir el diseño que luego se implementaría en las instalaciones del laboratorio.

Elaborados los planos del diseño realizado para el CICAT-UIS (Anexo B), se procedió a gestionar la adquisición de las piezas y equipos necesarios para el ensamble y acople de cada una de las partes del montaje. Se elaboró un protocolo de operación que está compuesto por una descripción del nuevo sistema y un procedimiento detallado para el desarrollo de cada una de las etapas de la prueba. Seguidamente, se realizaron las actividades preliminares de verificación y adecuación del sistema con el fin de garantizar las condiciones necesarias para la

ejecución de las pruebas de medición de acidez con los mismos sólidos de interés del ICP. Posteriormente, se llevó a cabo una comparación del funcionamiento del montaje con datos reportados en la literatura en cuanto a la naturaleza de los sitios ácidos de la zeolita CBV712.

4.3 VALIDACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE LA TÉCNICA EN EL CICAT. Con los resultados obtenidos tanto en el sistema de medición de acidez del ICP como en el instalado en el CICAT, se procedió a realizar una comparación y análisis, teniendo en cuenta las diferencias y similitudes entre ambos montajes. Finalmente, se procedió a realizar varias pruebas bajo las mismas condiciones y en diferentes lapsos de tiempo no consecutivos con el fin de estimar la repetibilidad del sistema instalado en el CICAT.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA MEDICIÓN DE LA ACIDEZ DE CATALIZADORES EN EL ICP.

Se realizó satisfactoriamente la limpieza de cada una de las secciones de vidrio utilizando como solvente acetona, para retirar el polvo y demás impurezas que pudieran estar contenidas en el sistema. Además, se realizó la solicitud de mantenimiento para las bombas mecánica y difusora del sistema, ya que ambas presentaban problemas al momento de alcanzar la presión de vacío necesaria (1×10^{-6} mbar) para el funcionamiento de la prueba. Una vez terminado esto, se procedió a realizar pruebas de fugas para verificar que no hubiese entradas de aire en las secciones de vidrio o en los acoples de las diferentes piezas. Superada esta etapa, se puso en marcha la prueba de medición de acidez, utilizando el protocolo implementado en el ICP desde Junio de 2014. Se identificaron algunas posibles mejoras para el protocolo existente; estas consideraciones se discutieron con el tutor encargado del instituto y se llegó a la conclusión de incluir las siguientes modificaciones:

- Anexo del plano de la celda utilizada para la adsorción y desorción de la piridina, con sus respectivas medidas.
- Congelación con N_2 líquido de la piridina para una difusión controlada de sus vapores durante la etapa de adsorción.
- Descripción detallada del procesamiento de los espectros de infrarrojo en un software libre y de fácil uso.

El documento final se dejó en manos del tutor asignado: David de Jesús Pérez Martínez, quien se encargó de revisarlo y aprobarlo. La Figura 4 muestra el sistema de medición de acidez de sólidos catalíticos por análisis FTIR de piridina adsorbida utilizado en el ICP. Los componentes principales de este sistema son:

Estación de bombeo: Consta de una bomba mecánica y una bomba difusora. La primera alcanza valores de vacío de alrededor de 1×10^{-3} mbar y se utiliza para

ayudar a la segunda a alcanzar y mantener el alto vacío necesario para la prueba (1×10^{-6} mbar).

Secciones de vidrio: Está compuesta por un manifold, el cual posee una trampa fría que se encarga de proteger la estación de bombeo de entrar en contacto con vapores condensables. También cuenta con una celda desmontable (donde se ubica una sola muestra de la pastilla por prueba) y un contenedor de piridina.

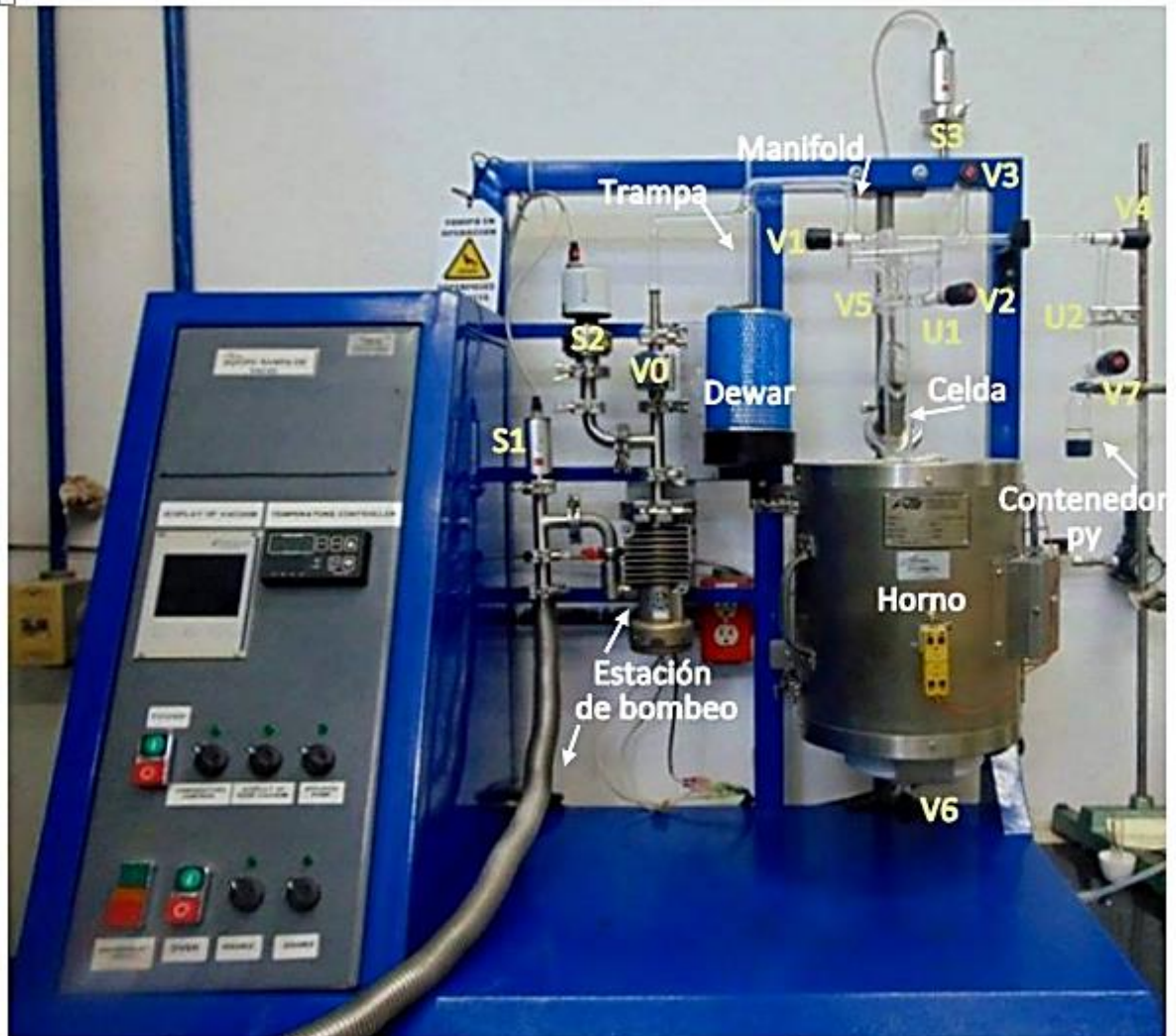
Horno eléctrico: cuenta con una termocupla que mide la temperatura dentro del horno cerca de la resistencia.

Conexiones: se realizan por medio de abrazaderas metálicas y uniones en vidrio esmerilado tipo bola (macho-hembra).

Sensores de presión de vacío: Se utilizan dos de bajo rango (valores hasta 1×10^{-3} mbar); uno en la bomba mecánica y otra cerca al contenedor de piridina. También se usa uno de rango amplio (valores hasta 1×10^{-9} mbar) ubicado a la salida de la bomba difusora para indicar el valor de vacío logrado por en todo el sistema.

Válvulas de vacío: Son siete válvulas con actuador de teflón y o-rings de vitón, las cuales permiten o bloquean el flujo de vacío en el sistema.

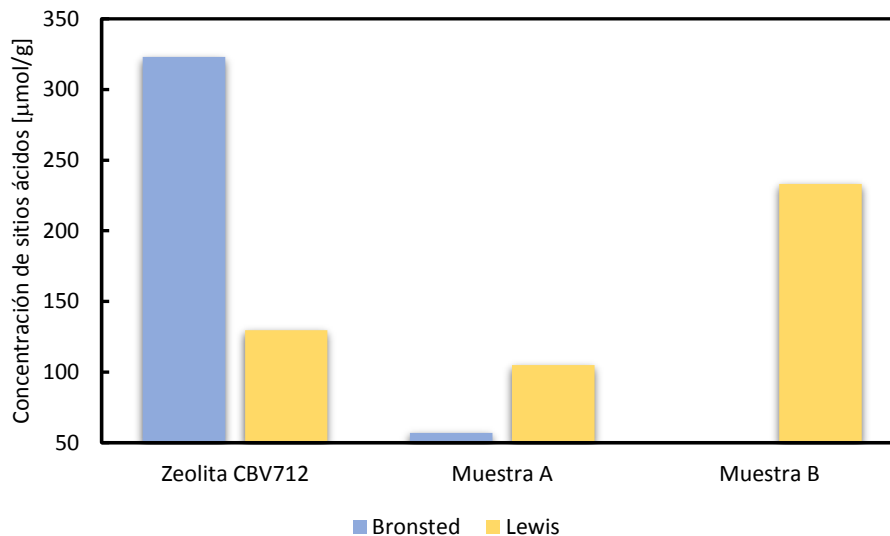
Figura 4. Sistema de adsorción de piridina del ICP. V: Válvulas. U: Uniones en vidrio esmerilado. S: Sensores de presión de vacío.



Con la ayuda de este sistema (Figura 4) y siguiendo el procedimiento general especificado en el marco teórico de este proyecto, se realizaron las siguientes etapas para cada muestra: (1) elaboración de la pastilla, (2) desgasificación de la muestra, (3) toma de un espectro de referencia, (4) adsorción de la piridina, (5) desorción de la muestra a 150°C, (6) Toma del espectro con la piridina adsorbida, (7) cálculo de las áreas de las bandas correspondientes y (8) cálculo de la concentración de acidez de cada tipo. La Figura 5 presenta los resultados de la

medición de la concentración de sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis en la zeolita CBV712, la muestra A y la muestra B.

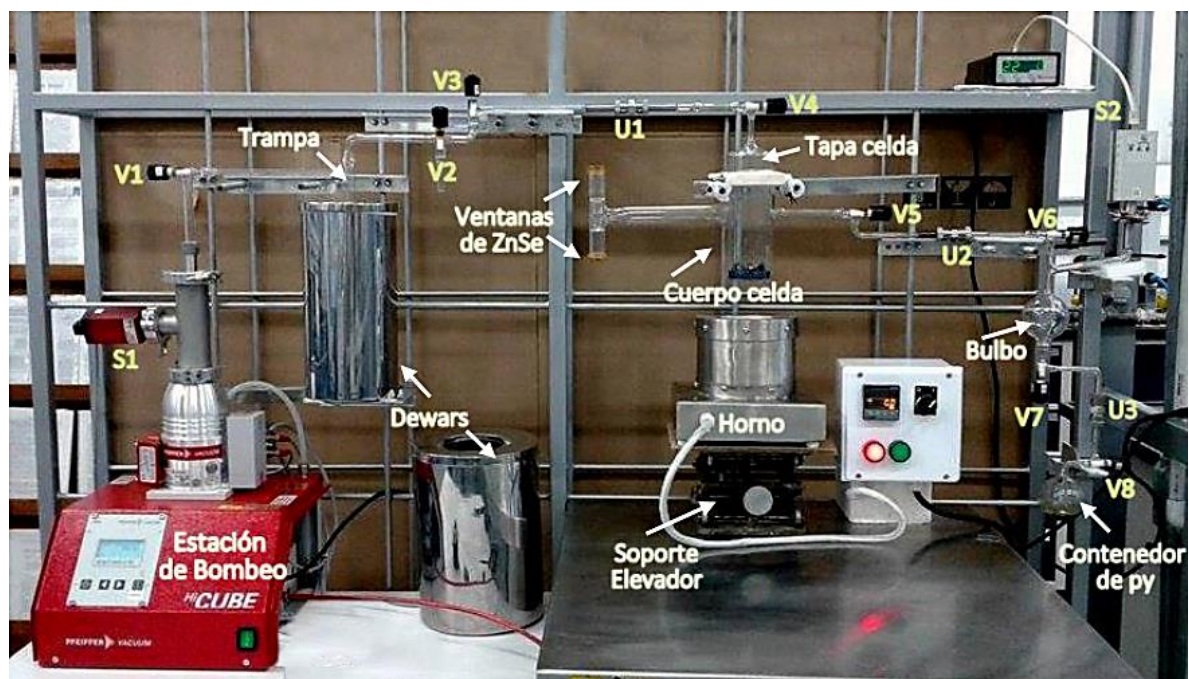
Figura 5. Resultados de la concentración de sitios ácidos en $\mu\text{mol/g}$ tipo Brønsted y Lewis obtenidos para los sólidos de interés del ICP después de la adsorción y desorción a 150°C .



Estos tres sólidos son de interés para el ICP, ya que sus investigaciones los han identificado como candidatos para procesos de hidrocrqueo catalítico de crudos pesados. En general, el catalizador debe contar con una fase metálica (encargada de la hidrogenación) y una fase ácida (encargada del rompimiento eficaz de moléculas grandes) [19]. Los soportes ácidos más comunes son las zeolitas [20]. En particular, la zeolita analizada durante la realización de esta prueba (zeolita comercial CBV712) es de forma amónica, tipo Y, y presenta ambos tipos de acidez (Brønsted y Lewis) con una mayor cantidad de acidez tipo Brønsted que Lewis [17,21,22]. Esta característica se comprobó durante la realización de la práctica empresarial en el ICP mediante la realización de las etapas mencionadas anteriormente.

5.2 DISEÑO Y MONTAJE DEL SISTEMA DE MEDICIÓN DE ACIDEZ POR ANÁLISIS FTIR DE PIRIDINA ADSORBIDA EN EL CICAT. La Figura 6 muestra el montaje realizado en las instalaciones del laboratorio 105 del CICAT.

Figura 6. Esquema del montaje del sistema de adsorción de piridina en el laboratorio 105 del Centro de Investigaciones de Catálisis. V: Válvulas U: Uniones ultra-torr S: Sensores de presión de vacío.



Los componentes principales de este sistema son:

Estación de bombeo: Está compuesta por una bomba turbomolecular, que tiene adaptada una bomba mecánica y alcanza fácilmente valores de presión de vacío cercanos a 1×10^{-6} mbar. Esta condición es necesaria para la realización de la prueba.

Secciones de vidrio: Está compuesta por un manifold, el cual posee una trampa fría que se encarga de proteger la estación de bombeo de entrar en contacto con vapores condensables. También cuenta con una celda desmontable, donde se pueden ubicar hasta seis muestras de pastillas por prueba, un bulbo que permite determinar indirectamente el volumen de piridina utilizado durante la prueba, y un contenedor de piridina.

Horno eléctrico: Cuenta con una termocupla que mide la temperatura dentro del horno, cerca de la ubicación de las pastillas de muestra. Se usa para alcanzar las temperaturas necesarias durante la prueba.

Conexiones: Se realizan por medio de abrazaderas y uniones ultra-torr (conexiones de acero inoxidable para vacío), las cuales permiten el acople y hermeticidad entre las secciones de vidrio.

Sensores de presión de vacío: Se utiliza uno de bajo rango (valores hasta 1×10^{-3} mbar) en la sección del bulbo y otro de rango amplio (valores hasta 1×10^{-9} mbar) para indicar el valor de vacío logrado por la bomba turbomolecular en todo el sistema.

Válvulas de vacío: Son ocho válvulas con actuador de teflón y o-rings de vitón, las cuales permiten o bloquean el flujo de vacío en el sistema.

Las respectivas partes del sistema y su funcionalidad están descritas con mayor detalle en el Anexo A. Los planos de las secciones de vidrio con sus medidas exactas se encuentran en el Anexo B.

La principal ventaja de este diseño (Figura 5) en comparación con el empleado en el ICP (Figura 4) es que permite el estudio en simultáneo de hasta seis muestras, ya que cuenta con un soporte metálico de seis puestos (Anexo B). En el soporte se ubican las pastillas de catalizadores en unos portapastillas magnéticos que sirven para hacer su traslado por medio de imanes; ver procedimiento en Anexo C. Los portapastillas se llevan desde la celda de adsorción hasta el compartimento con las ventanas de ZnSe donde se toma el espectro de infrarrojo. Gracias a esta modificación se pueden analizar hasta seis muestras por día, mientras que en el montaje del ICP solo se puede analizar una. Otra ventaja significativa del montaje del CICAT respecto al ICP es que el primero cuenta con una estación de bombeo más eficiente junto a una reducción en el volumen de las secciones de vidrio con lo cual se tarda 20 veces menos en alcanzar la condición de alto vacío: 1×10^{-6} mbar. Otro cambio importante respecto al montaje del ICP fue la implementación de uniones ultratorr (U1, U2 y U3 en la Figura 5) para realizar las conexiones entre las distintas secciones de vidrio, ya que se observó que las uniones macho-hembra del ICP eran mucho más difíciles de soltar bajo condiciones de vacío; razón por la cual

se presentaban frecuentes quiebres de las piezas de vidrio. Con las uniones ultratorr, la desconexión de las piezas de vidrio bajo condiciones de vacío es mucho más fácil (Anexo C). La Tabla 1, muestra una evaluación cualitativa de cada uno de los componentes de este sistema, en comparación con el utilizado en el ICP.

Tabla 1. Calificación cualitativa de los componentes del sistema de medición de acidez del CICAT, en comparación con el implementado en el ICP.

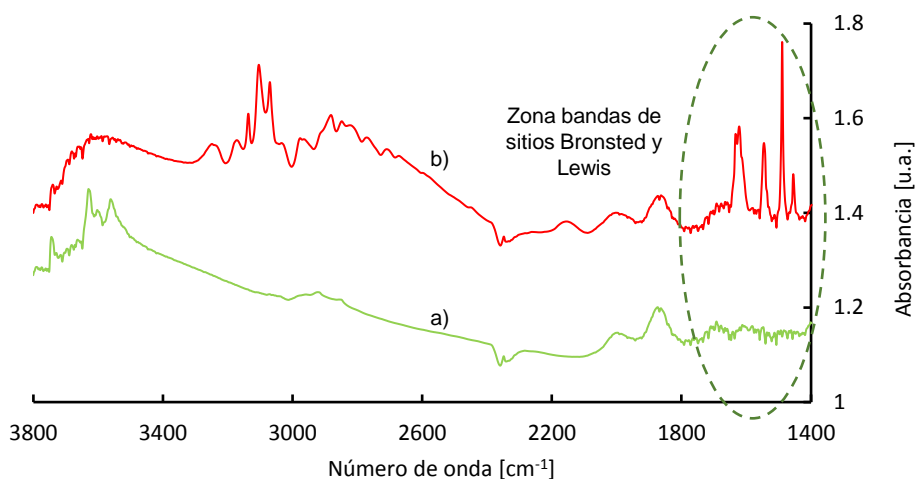
| COMPONENTE | CARACTERÍSTICA CLAVE | CICAT | ICP | COMPARACIÓN CUALITATIVA |
|----------------------------|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Estación de bombeo | Tiempo para alcanzar la condición de vacío | 1 hora | 20 horas | Mejor CICAT |
| Secciones de vidrio | Diámetro promedio de las secciones | 1.1 cm | 2.3 cm | Mejor CICAT |
| Horno | Ubicación de la termocupla | A 2 cm de la muestra | A 5 cm de la muestra | Mejor CICAT |
| Conexiones | Facilidad para desacoplarla en vacío | Sencilla | Compleja | Mejor CICAT |
| Sensores de presión | Rango de medición de vacío | 1×10^{-9} mbar | 1×10^{-9} mbar | Igual |
| Válvulas de vacío | Bloqueo del flujo de vacío | Efectivo | Efectivo | Igual |

5.3 PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA INSTALADO EN EL CICAT. Una vez montado el sistema de medición de acidez en el CICAT se efectuaron los siguientes pasos preliminares antes de la realización de las pruebas para la determinación de acidez: (1) pruebas de fugas. Se hicieron acoplando las secciones de vidrio una a una a la estación de bombeo y verificando que se alcanzara la condición de vacío. (2) calibración del control de temperatura del horno (3) se recibió una capacitación sobre el equipo de infrarrojo del CICAT. Posteriormente, se formuló un protocolo detallado para la realización de la prueba de adsorción y desorción de la piridina

(Anexo C) y se realizó la medición de la acidez de los mismos sólidos utilizados en el ICP con el fin de analizar la reproducibilidad de la técnica.

En la Figura 7 se aprecia el cambio que ocurre para la zeolita tipo Y en forma amónica en la región de 1800 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} , donde el espectro correspondiente a su pretratamiento (Figura 7.a) difiere del espectro que corresponde a la adsorción y desorción a 150°C (Figura 7.b). En éste se pueden apreciar las bandas características de la interacción de la piridina como molécula sonda con los sitios ácidos de la muestra, aproximadamente 1540 cm^{-1} para acidez tipo Brønsted y 1450 cm^{-1} para acidez tipo Lewis. Se puede entonces concluir que el sistema de medición de acidez instalado en el CICAT permite la adsorción satisfactoria de la piridina en los sitios ácidos de los catalizadores.

Figura 7. Espectros IR de la muestra calcinada de zeolita CBV712 a) antes de la adsorción de la piridina y b) después de la adsorción + desorción a 150°C .

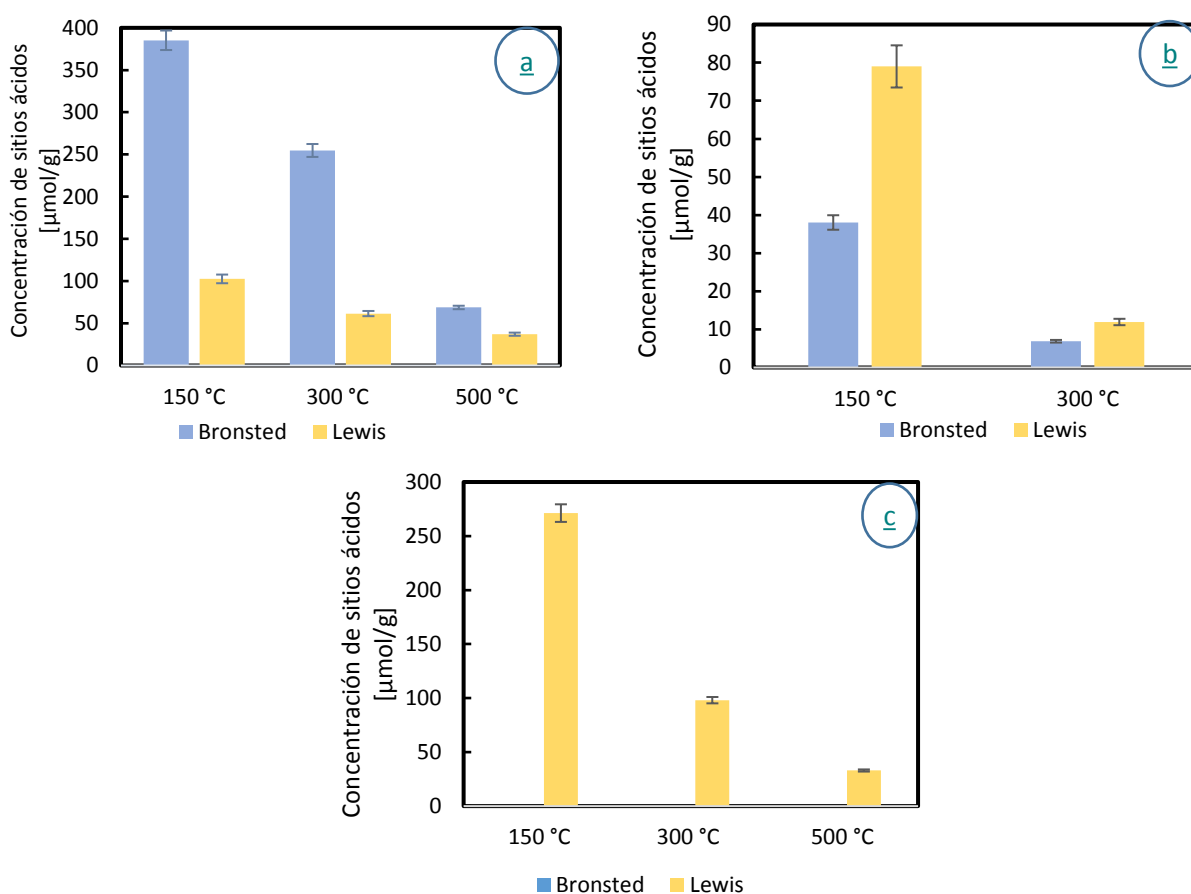


Según la literatura, la zeolita utilizada presenta acidez de naturaleza tipo Brønsted y Lewis [17,21,22]. La intensidad relativa de la banda correspondiente a los sitios Brønsted (1540 cm^{-1}) es mayor. Esto concuerda con lo obtenido en la prueba realizada en el CICAT (Figura 6). La relación de las intensidades entre las bandas correspondientes a la acidez tipo Brønsted y Lewis difieren para cada material, ya que dependen de su composición específica. Esto se puede evidenciar al comparar

los espectros IR obtenidos para las muestras A y B, que se encuentran en el anexo E de este documento.

El análisis FTIR de piridina adsorbida también ofrece la posibilidad de evaluar la fortaleza de los sitios ácidos de los catalizadores, siendo esto importante dependiendo del tipo y la temperatura de reacción que vayan a catalizar. Esto se llevó a cabo añadiendo dos desorciones al procedimiento general de la prueba de medición de acidez total y utilizando las ecuaciones (4), (5) y (6) del marco teórico para calcular la concentración de sitios ácidos débiles, medios y fuertes, respectivamente. La Figura 7 muestra los resultados obtenidos en el CICAT para la evaluación de la fortaleza de los sitios ácidos de los tres sólidos suministrados por el ICP.

Figura 8. Concentración de sitios ácidos después de la desorción a diferentes temperaturas para: a) zeolita CBV712, b) muestra A y c) muestra B.



Los resultados de la fortaleza de los sitios ácidos para la zeolita CBV712 muestran una mayor cantidad de sitios ácidos Brønsted con fortaleza media y una mayor cantidad de sitios ácidos Lewis con fortaleza alta. Este resultado coincide cualitativamente con lo reportado en la Literatura para este sólido en particular [17]

5.4 VALIDACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DE LA TÉCNICA. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para la validación de la técnica por medio de la comparación de las diferencias porcentuales entre las mediciones realizadas en el ICP y en el CICAT, tomando el valor del ICP como referencia.

Tabla 2. Comparación entre los datos obtenidos en el ICP y CICAT.

| Muestra | Tipo de acidez | Concentración de sitios ácidos – CICAT [$\mu\text{mol/g}$] | Concentración de sitios ácidos – ICP [$\mu\text{mol/g}$] | Diferencia entre las medidas CICAT-ICP [%] |
|-----------------|----------------|--|--|--|
| Zeolita CBV 712 | Brønsted | 385.3 | 323.1 | 19.3 |
| | Lewis | 102.6 | 129.6 | 20.8 |
| A | Brønsted | 38.1 | 56.9 | 33.1 |
| | Lewis | 79.0 | 104.9 | 24.7 |
| B | Brønsted | 0.00 | 0.00 | - |
| | Lewis | 271.2 | 233.2 | 16.3 |

Las diferencias porcentuales calculadas (Tabla 2) muestran que la técnica para la medición de la acidez de catalizadores por análisis FTIR de piridina adsorbida tiene una reproducibilidad adecuada. Las diferencias entre las mediciones del ICP y las del CICAT pueden deberse a varios factores:

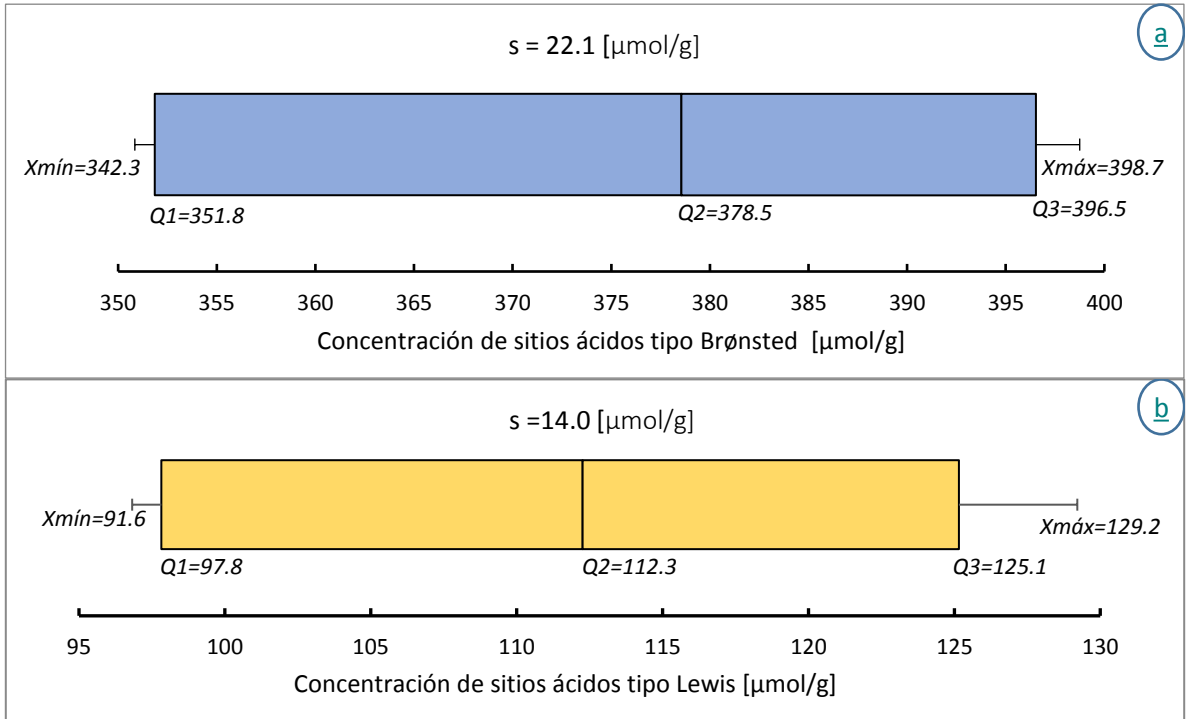
- Diferencias en la ubicación de la termocupla de los hornos. El sistema de control de temperatura en ambos casos es diferente. El horno del montaje del ICP tiene una termocupla situada lejos de la pastilla de catalizador. Por tanto, las temperaturas sensadas durante la prueba están probablemente alejadas de las de la muestra.
- Diferencias en la generación de vacío de ambos montajes. En el ICP la condición de vacío se alcanza después de aproximadamente 20 horas de succión por medio de una bomba difusora, mientras que en el CICAT se obtiene la condición de vacío

en tan solo 1 hora por medio de la utilización de una bomba turbomolecular. Esta última es, por supuesto, mucho más eficiente en la evacuación de moléculas del sistema que puedan interferir con las medidas.

- Diferencias en la distribución de la muestra o en el espesor de la pastilla. Los moldes empleados para la elaboración de las pastillas en ambos sistemas eran de diferente diámetro y por lo tanto las pastillas utilizadas eran de diferente espesor, lo cual puede representar diferencias en los espectros de infrarrojo obtenidos en ambos casos.

Se evaluó también la repetibilidad de la medición en el montaje del CICAT-UIS. Para ello, se tomaron los resultados de ocho mediciones de concentración de sitios ácidos Brønsted y Lewis en la zeolita CBV712, bajo las mismas condiciones y en diferentes días no consecutivos. La Figura 8 presenta los diagramas de caja y bigote para los datos obtenidos de las pruebas para la concentración de sitios ácidos Brønsted (Figura 8.a) y Lewis (Figura 8.b) en $\mu\text{mol/g}$ para la zeolita CBV712. La homogeneidad de los diagramas (cajas de ancho similar) demuestra que el montaje realizado y el procedimiento de análisis son adecuados. Esto se afirma en la ausencia de datos atípicos. Los bajos valores de la desviación estándar (s en la Figura 8) reflejan una buena repetibilidad en los experimentos. Tomando estos valores como una representación del error aleatorio del sistema, y utilizando un nivel de confiabilidad del 95%, se calculó el margen de error para las mediciones en el montaje del CICAT, obteniéndose un valor de $\pm 15.3 \mu\text{mol/g}$ para la concentración de sitios ácidos tipo Brønsted y $\pm 9.7 \mu\text{mol/g}$ para la concentración de sitios ácidos tipo Lewis. Este resultado indica que las mediciones del sistema son confiables teniendo en cuenta el orden de magnitud típico para los valores de acidez tipo Brønsted y Lewis.

Figura 9. Diagrama de caja y bigotes de concentración de acidez para la Zeolita CBV 712: a) tipo Brønsted y b) tipo Lewis.



Debido a la similitud de los datos obtenidos por ambos montajes, se puede considerar validado el funcionamiento y la reproducibilidad de la técnica. Además, los resultados obtenidos de acidez tipo Brønsted y Lewis concuerdan con lo establecido en la literatura para la zeolita CBV712 [17,21,22]. Por otro lado, el sistema instalado en el CICAT presenta una repetibilidad adecuada de acuerdo a las pruebas efectuadas ya que el margen de error de las mediciones es pequeño comparado con el orden de magnitud de las concentraciones.

6. CONCLUSIONES

- Se implementó satisfactoriamente la metodología de medición de acidez de catalizadores por análisis FTIR de piridina adsorbida en el ICP, obteniendo información valiosa para la investigación desarrollada en la empresa sobre hidro craqueo catalítico.
- La transferencia tecnológica de la metodología de medición de acidez por análisis FTIR de piridina adsorbida se realizó de manera exitosa. El sistema diseñado e implementado en las instalaciones del CICAT fue efectivo para la medición de la naturaleza, concentración y fortaleza de los sitios ácidos de catalizadores. Este montaje presentó un mayor rendimiento que el del ICP puesto que se pueden probar hasta seis muestras de catalizador a la vez, la ubicación de la termocupla es más cercana a las muestras, se alcanza la condición de vacío más rápido y el desacople de las secciones de vidrio es más sencillo.
- Se validó el funcionamiento de la técnica de medición de acidez por análisis FTIR de piridina adsorbida. La técnica es reproducible ya que al realizarse en dos montajes diferentes como lo son el sistema del ICP y el instalado en el CICAT, se obtuvieron tendencias similares de acidez con diferencias porcentuales entre 16.3 y 33.1%. Además, se estimó la repetibilidad del sistema obteniendo un margen de error de $\pm 15.3 \mu\text{mol/g}$ para la concentración de sitios ácidos Brønsted y $\pm 9.7 \mu\text{mol/g}$ para la concentración de sitios ácidos tipo Lewis, ambos con un nivel de confiabilidad del 95%.

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda al ICP implementar el nuevo protocolo actualizado (y mejorado) que fue entregado al tutor de la empresa. Además, se recomienda estimar la repetibilidad del sistema por medio de la realización y análisis de varias pruebas de medición de acidez bajo las mismas condiciones, pero en diferentes lapsos de tiempos.
- Se recomienda la adquisición de repuestos para todas las piezas de vidrio utilizadas en el montaje del CICAT, ya que éstas son las partes más vulnerables del sistema y pueden sufrir daños durante su manipulación.
- Se recomienda realizar periódicamente la prueba para varios sólidos catalíticos cuya acidez esté reportada en la literatura para corroborar que el sistema instalado en el CICAT siga funcionando de manera confiable.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ECOPETROL S.A.S. Portafolio de servicios/Instituto Colombiano del Petróleo. Recuperado (26 de julio de 2016). <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Portafolio%20ICP/portafolio/centro/index.htm>.
- [2] VÉDRINE, Jacques C. Acid-base characterization of heterogeneous catalysts: an up to date overview. *Research on Chemical Intermediates*. 2015. Vol 41, p. 9387-9423.
- [3] LERCHER, Johannes A; GRIJNDLING, Christian; EDER-MIRTH, Gabriele. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*. 1996, Vol 27. p. 353-376.
- [4] MORENO RÍOS, Andrea Liliana; OROZCO VEGA Ángela María. Implementación de un método para determinar acidez de sólidos utilizando la reacción de deshidratación de 2-propanol. (2008). Universidad Industrial de Santander, 44.
- [5] CUQUERELLA, Jesús Mengual. Craqueo térmico y catalítico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas. cinética, desactivación y estabilización del catalizador. (2010). universitat de valència, 512.
- [6] ALEMDAROGLU, T. Determination Methods for the acidity of solids surfaces. *Department of chemistry, Faculty of Science, Ankara University, Ankara, Turkey*. 2001, Vol 47. p. 27-35.
- [7] KRSTIC, V. (2005). Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. Universidad de Cantabria. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, 56-113.
- [8] BOTELLO, F; AVALOS, F; CAMPORREDONDO, E. Pirólisis del polietileno en presencia y ausencia de catalizadores arcillosos. *Prospect*. 2010, Vol 8. p. 95-100.
- [9] ZHENG, Anmin; SHANG-BIN Liu; FENG Deng. Acidity characterization of heterogeneous catalysts by solid-state NMR spectroscopy using probe molecules. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 2013, Vol 56. p. 12-27.
- [10] AGUDELO, Jose Luis; MONTES DE C, Consuelo. Deshidratación catalítica de etanol a etileno sobre HMOR y HZSM-5 modificada con hierro y cobre. *Revista ingeniería e investigación*. 2005, Vol 25. p. 22-26.
- [11] RYCZKOWSKI, Janusz. IR spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today* 68. 2001, Vol 68. p. 263–381.
- [12] RIVES ARNAU, Vicente. Caracterización de materiales inorgánicos por

espectroscopía infrarroja. 2003. Universidad de Cuenca, 42.

- [13] PARRY, E.P. An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity. *Journal of catalysis*. 1963, Vol 2. p. 371-379.
- [14] DJOMGOUE, Paul; NJOPWOUO Daniel. FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2013, Vol 3. p. 275-282.
- [15] OBREGON GUERRA, Ricardo. Investigación de la actividad y selectividad de la zeolita natural clinoptilolita como catalizador para la obtención de compuestos alquilaromáticos. (2005). Universidad Autónoma de Nuevo León, 115.
- [16] EMEIS, C.A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solids acids catalysts. *Journal of Catalysis*. 1993, Vol 141. p. 347-354.
- [17] AGUDELO, J. L. (2014). Determinación de acidez brønsted y lewis en zeolitas por adsorción-desorción de piridina monitoreada por espectroscopía de infrarrojo. Piedecuesta: Instituto Colombiano del Petróleo.
- [18] PENKOVA, et al. Pyridine adsorption on NiSn/MgO–Al₂O₃: An FTIR spectroscopic study of surface acidity. *Applied Surface Science*. 2014, Vol 317. p. 241-251.
- [19] CORTES, Juan Carlos, et al. Arcillas modificadas como catalizadores para la reacción de hidrocrackeo de moléculas representativas de fracciones pesadas de petróleo. *XXV Congreso iberoamericano de catálisis*. 2016. p. 1-8.
- [20] DEROUANE, Eric G. A molecular view of heterogeneous catalysis. *Bibliothèque Scientifique Francqui Scientific Library*. 1996. p. 47.
- [21] FRANCIS J. et al. Design of improved hydrocracking catalysts by increasing the proximity between acid and metallic sites. *Applied Catalysis A: General*. 2011, Vol 409-410. p. 140-147.
- [22] SELLI E.; FORNI L. Comparison between the surface acidity of solid catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. p. 129-140.
- [23] LEOFANTI, et al. Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today*. 1997. Vol 34, p. 307-327.

BIBLIOGRAFÍA

PFEIFFER VACCUM. Manual de funcionamiento de la bomba HiCube 80 Eco. p. 5-21.

VIKING PUMP. Manual de servicio técnico. Bombas de uso intensivo. p. 1-10.

MONTEROS VIZCAINO Lenin Andrés. Diseño y construcción de un horno mufla para la realización de tratamientos térmicos en aceros (2015). Universidad técnica del norte. p. 3-83.

ANEXOS

ANEXO A

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL SISTEMA INSTALADO EN EL CICAT

1. EQUIPOS

1.1 ESTACIÓN DE BOMBEO

La estación se emplea para lograr el alto vacío en todo el sistema y alcanza valores cercanos a 1×10^{-7} mbar.

La Estación de bombeo HiCube 80 Eco consiste en una unidad de bombeo de vacío con una bomba turbo HiPace 80 y una bomba mecánica de respaldo especialmente adaptada. La estación de bombeo está disponible con una pantalla y unidad de control DCU 002 la cual se utiliza para controlar y monitorizar la presión de la estación de bombeo.

1.2 HORNO

El horno se utiliza para realizar el pretratamiento y las desorciones de la py adsorbida sobre el sólido analizado. Es un horno eléctrico que cuenta con una termocupla que mide la temperatura dentro del horno cerca de la base de la celda. Además cuenta con un sistema de control PID, la temperatura se visualiza en el controlador de temperatura montado en el panel de control, el cual aparte del controlador, cuenta con el interruptor de encendido y dos botones led, el rojo se enciende cuando el horno se energiza y el verde, titila cuando el programa de calentamiento está corriendo.

1.3 ESPECTROFOTÓMETRO FT-IR

El espectrofotómetro es un Nicolet Is50 FT-IR marca Thermo SCIENTIFIC y se emplea en modo transmitancia para tomar los espectros infrarrojos durante la prueba. Su rango de frecuencia es medio ($650- 4000 \text{ cm}^{-1}$).

1.4 PRENSA HIDRÁULICA

La prensa hidráulica de marca SPECAC se usa para realizar las pastillas de muestra, se encuentra ubicada en el laboratorio 101. Cuenta con un émbolo y un tornillo, el cual se gira para ajustar el molde y así poder ejercer la fuerza manipulando la palanca. La prensa tiene un límite de 10Ton.

2. SECCIONES DE VIDRIO

2.1 MANIFOLD

Es una sección conectada a la estación de bombeo, consta de una trampa que sirve como condensador de humedad al insertarse externamente un dewar con nitrógeno líquido. Posee tres válvulas de vacío (V1, V2, V3) y es la única sección que permanece completamente fija del montaje.

2.2 TAPA DE LA CELDA

Es la cubierta superior de la celda, es desmontable y consta de una válvula de vacío (V4) que permite aislar la succión de vacío en la celda, además de un tubo metálico de 4 cm para realizar la unión con el manifold.

2.3 CUERPO DE LA CELDA

Es la pieza con volumen más grande del montaje y es donde se ingresa el soporte metálico con los respectivos porta-pastillas. Esta sección es desmontable y es el lugar donde se lleva a cabo la adsorción y desorción de la py. Cuenta con una válvula de vacío (V5) y en sus extremos tiene dos ventanas de ZnSe para la toma de espectros infrarrojos.

2.4 BULBO

Está conformado por dos válvulas de vacío (V6 y V7), cuenta con la conexión del sensor de presión (S2) y un tubo metálico para realizar la unión con el contenedor de piridina.

2.5 CONTENEDOR DE PIRIDINA

Es un recipiente esférico en donde se almacena la piridina necesaria para las adsorciones. Consta de una válvula de vacío (V8).

3. ACCESORIOS

3.1 MOLDE

Es una pieza en acero inoxidable, marca Specac que permite elaborar pastillas de 13 mm de diámetro y resiste hasta 10 Ton de fuerza sin deformarse.

3.2 PORTAPASTILLA(S)

Son recipientes circulares magnéticos que permiten fijar las pastillas de tal manera que el haz de infrarrojo pueda atravesarlas por el centro. Sus propiedades magnéticas permiten el desplazamiento de los mismos al interior de la celda, por medio de un imán externo.

3.3 SOPORTE METÁLICO

Es un soporte no magnético que cuenta con seis ranuras para ubicar los portapastillas con sus respectivas muestras.

3.4 SENSORES DE VACÍO

Sensor S1: Es un sensor de alto vacío que se encuentra adaptado a la estación de bombeo y permite obtener lecturas de hasta $1 \cdot 10^{-7}$ hPa.

Sensor S2: Es un sensor de bajo vacío que se encuentra adaptado en la sección del bulbo y permite establecer el cambio de presión que ocurre durante la adsorción de la piridina.

3.5 SOPORTE ELEVADOR

Es un soporte metálico con base cuadrada que permite elevar objetos de hasta 10 kg. Se utiliza para elevar el horno hasta el cuerpo de la celda.

3.6 ABRAZADERAS

Son abrazaderas tipo mariposa. Una de ellas se usa para unir el cuerpo de la celda con su respectiva tapa y la otra se usa para conectar el sensor S2 con la sección del bulbo.

3.7 DEWAR(S)

Son termos que se llenan con nitrógeno líquido y se insertan en el condensador para retener la humedad en la sección fija de vidrio y también para congelar la py antes del proceso de adsorción.

3.8 VENTANAS DE INFRARROJO.

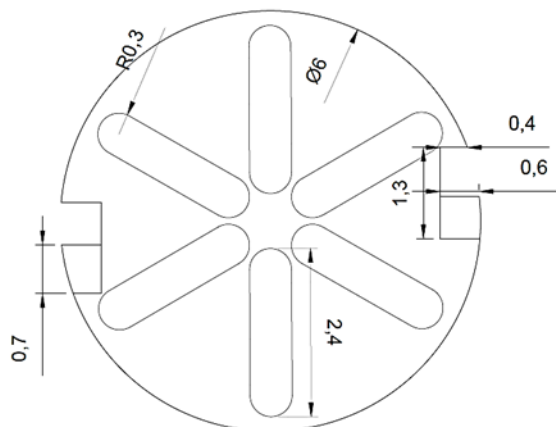
Son ventanas de ZnSe que permiten el paso de los rayos infrarrojo para la determinación de los espectros característicos de cada sólido.

ANEXO B

PLANOS EN 2D DE LAS SECCIONES DEL SISTEMA

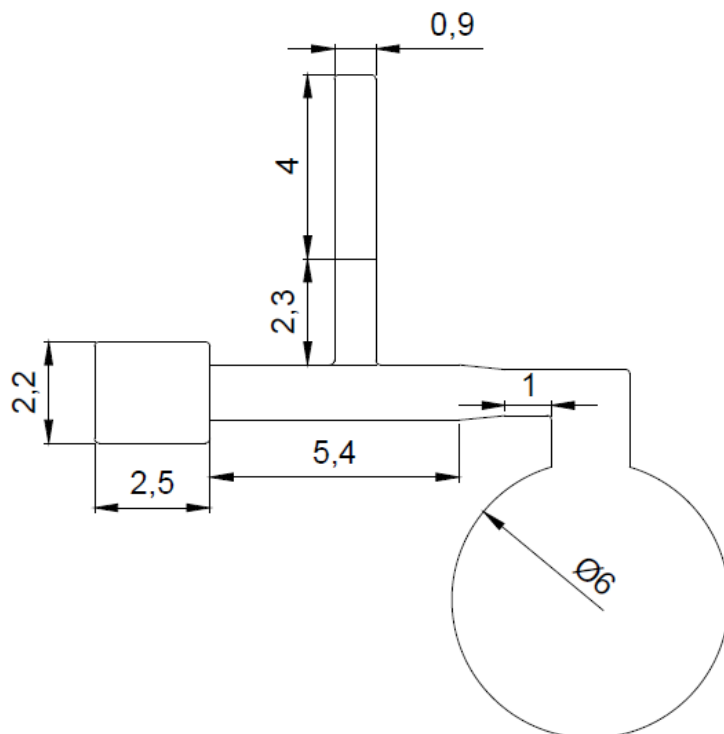
1. SOPORTE METÁLICO:

Figura C.1. Plano vista superior del soporte metálico. Dimensiones en centímetros [cm].



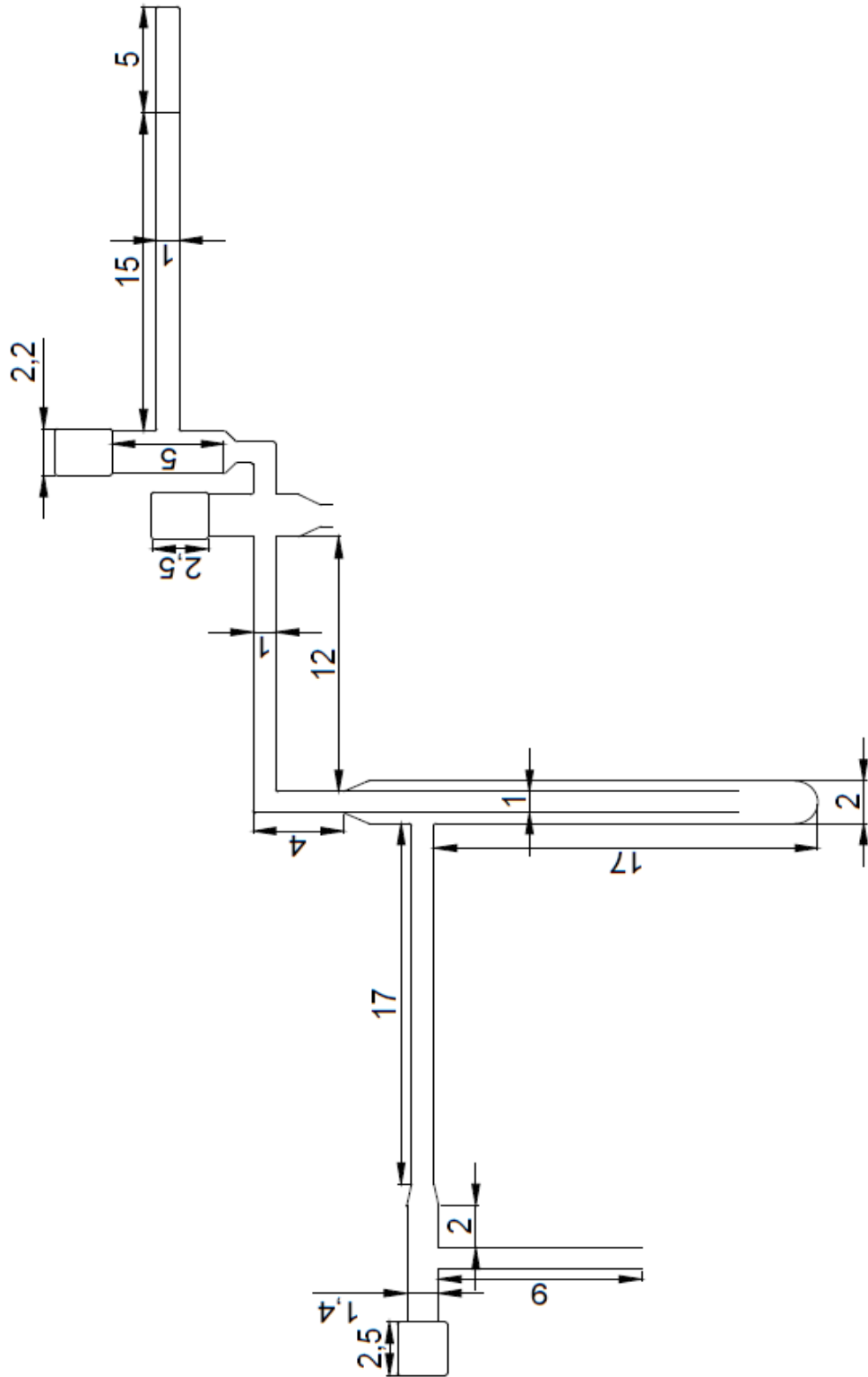
2. CONTENEDOR DE PIRIDINA:

Figura C.2. Plano vista frontal del contenedor de piridina. Dimensiones en centímetros [cm].



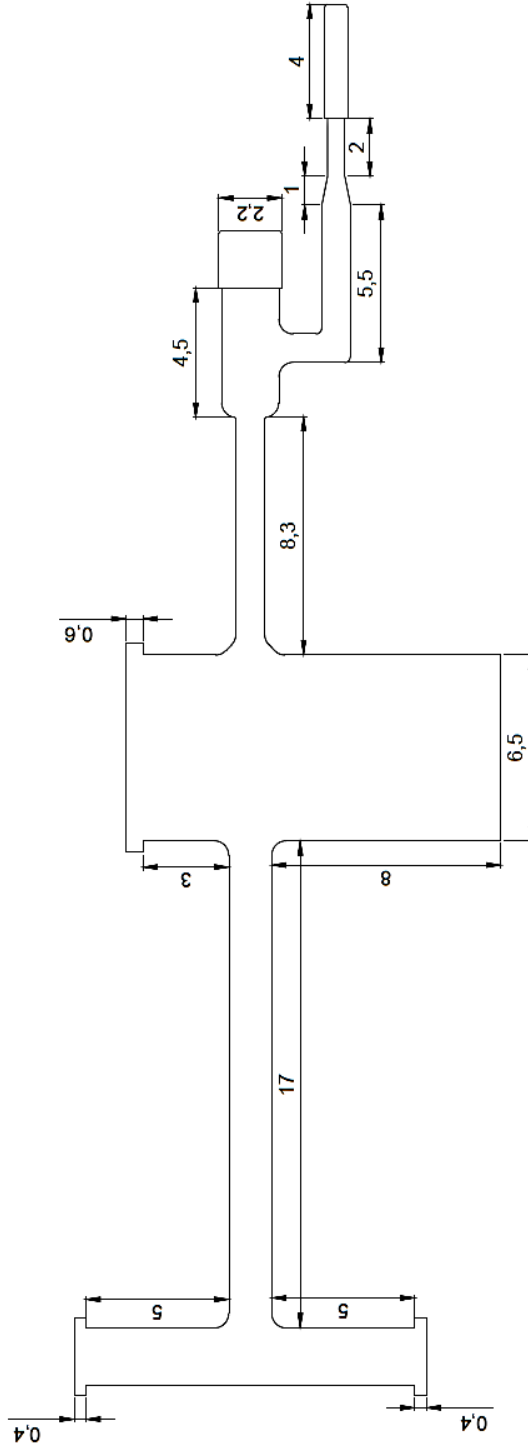
3. MANIFOLD:

Figura C.3. Plano vista frontal del manifold. Dimensiones se encuentran en centímetros [cm].



4. CUERPO DE LA CELDA:

Figura C.4. Plano vista frontal del cuerpo de la celda. Dimensiones en centímetros [cm].



ANEXO C

PROCEDIMIENTO DETALLADO PARA LA PRUEBA

1. PRELIMINARES

1.1 ELABORACIÓN DE LA PASTILLA DE MUESTRA:

Para la fabricación de la pastilla se necesita el molde (marca Specac), la cantidad de muestra previamente secada y una prensa hidráulica. Realizar los siguientes pasos:

- Macerar unos 300 mg de muestra en un mortero (se recomienda fabricar más de seis pastillas para tener repuesto en caso de que alguna se quiebre).
- Pesar alrededor de 15 mg de muestra en uno de los discos, pueden ser más o menos miligramos, la cantidad depende del tipo de muestra.
- Ubicar el disco con la muestra en el centro de la base del molde.
- Insertar cuidadosamente el cuerpo del molde.
- Insertar émbolo lentamente y girar suavemente sobre la muestra para esparcirla en el área interior.
- Llevar el molde a la prensa hidráulica y someterlo a la presión determinada para la muestra, incrementándola lentamente. El valor de presión aplicada típico es de 1 Ton. Algunas muestras pueden requerir mayor o menor presión.
- Sostener la presión por al menos 2 minutos.
- Liberar la presión lentamente.
- Retirar el molde de la prensa.
- Separar el cuerpo de la base.
- Con la ayuda del émbolo empujar suavemente el émbolo para desplazar el disco hacia afuera.
- Transferir con cuidado la pastilla a una hoja de papel o recipiente.
- Registrar el peso de la pastilla.
- Dejar la pastilla en desecador.

1.2 CARGUE DE LA(S) PASTILLA(S):

- Retirar la tuerca del porta-pastilla.
- Limpiar el porta-pastilla y la tuerca, puede ser con iso-propanol, acetona o etanol.
- Transferir cuidadosamente la pastilla al porta-pastilla.
- Enroscar la tuerca sin hacer mucha presión para evitar quebrar la pastilla. (repetir el anterior procedimiento de acuerdo al número de pastillas que se usarán en la prueba)
- Colocar cuidadosamente el soporte metálico en la base de la celda.
- Los porta-pastillas se cargan en el soporte metálico con la ayuda de un imán.
- Colocar la tapa de la celda instalando el o-ring y la abrazadera de tal manera que su tornillo y el brazo de la tapa queden en dirección hacia el lado izquierdo (hacia las ventanas).. El o-ring debe ser lubricado con grasa de vacío.
- Apretar la abrazadera.

1.3 LLENADO DEL CONTENEDOR DE PIRIDINA: (omite estos pasos si el contenedor contiene suficiente piridina)

- Retirar el actuador de la válvula de vidrio V8
- Verificar que los o-rings del actuador de la válvula se encuentren en buen estado. Lubricarlos con grasa de vacío.
- Lavar y secar bien el contenedor de vidrio para piridina.
- Tener piridina de alta pureza.
- Calentar esferas de tamiz molecular para eliminar la humedad. Típicamente a 200 °C toda la noche.
- Dejar enfriar dentro de un desecador.
- Llenar un dewar pequeño hasta 2/3 de capacidad con nitrógeno líquido.
- Transferir rápidamente unos 20 ml de esferas de malla molecular al contenedor de vidrio.
- Transferir cuidadosamente unos 20 ml de piridina al contenedor.
- Insertar el actuador de la válvula V8.
- Congelar la piridina sumergiendo con cuidado el contenedor en el dewar con nitrógeno líquido.

- Acoplar el contenedor de piridina a la sección de vidrio del sistema, ajustando la unión U3.

2. ADECUAMIENTO DEL SISTEMA

2.1 VERIFICAR:

- Secciones de vidrio se encuentren acopladas mediante el ajuste de las uniones ultra-torr.
- Sensores S1 y S2 conectados a su panel de control con sus respectivos cables, acoplados correctamente en su posición con sus abrazaderas, o-rings en buen estado (no deformados) y lubricados con grasa de vacío (sin exceso).
- Las ventanas de la celda estén protegidas con plástico flexible. Esto para evitar dejar huellas accidentalmente con los dedos durante la manipulación y para protegerlas del polvo.
- Bomba turbomolecular al día en mantenimiento preventivo.
- Horno al día en mantenimiento preventivo. Resistencias y termocupla operando correctamente.
- Actuadores de válvulas de vacío totalmente insertados y con o-rings en buen estado (no deformados) y lubricados con grasa de vacío (sin exceso).
- Zonas en las que se quiera hacer vacío no se encuentren válvulas abiertas a la atmósfera.

2.2 CONDICIÓN DE PRESIÓN DE VACÍO:

- Ajustar con la abrazadera y su respectivo o-ring la tapa y el cuerpo de la celda, de tal manera que el tornillo de la abrazadera quede en dirección hacia el lado izquierdo (hacia las ventanas).
- Acoplar la celda por medio de la unión U1 y verificar que la abrazadera quede descansando en los tornillos del soporte.

- Ensamblar la sección del bulbo por medio de la unión U2 (mover el soporte de esta sección hacia abajo para evitar quiebre de la sección y luego volver a subir teniendo en cuenta la marca negra)
- Válvulas V1, V3, V4, V5 y V6 abiertas. Con esto se hace vacío hasta la sección del bulbo.
- V2 y V7 deben estar cerradas. En ningún caso se puede permitir que la bomba succione un espacio abierto a la atmósfera.

2.3 OPERACIÓN DE LA BOMBA TURBOMOLECULAR:

- Encender la bomba turbomolecular (debe encenderse el panel de control).
- Ir con las flechas hasta el número 340 que aparece en el panel de control, ahí se puede observar el valor registrado de presión por el sensor S1. Si el sistema estuvo abierto, debería indicar presión atmosférica.
- Presionar el botón on/off para poner en funcionamiento la bomba.
- Ir con las flechas hasta el número 309 que aparece en el panel de control, verificar que la velocidad de rotación llegue a 1500 Hz en el transcurso de aproximadamente 5 minutos, de lo contrario apague la bomba y comunique lo sucedido.
- Permitir hacer vacío hasta que la presión indicada por el sensor S1 baje a un valor cercano de 2.0×10^{-6} hPa (aproximadamente 1 hora); en caso contrario, empezar a cerrar sección por sección de izquierda a derecha e ir generando nuevamente el vacío hasta encontrar fugas, sino las hay, entonces verificar el estado de los o-rings de las válvulas y el ajuste de las uniones ultra-torr.

Una vez terminados los anteriores pasos, se tendrá el equipo en la condición de presión de vacío requerida.

3. TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA(S) MUESTRA(S)

- Girar en sentido horario la manija del soporte elevador hasta que el cuerpo de la celda quede por dentro del horno.

- Determinar y programar las temperaturas y las rampas de calentamiento para el tratamiento térmico de la muestra. Típicamente el tratamiento se hace a 500 °C por 2 horas (rata de 2°C/min).
- Energizar el horno moviendo el interruptor hacia la derecha.

Una vez terminado el tratamiento térmico se realiza el procedimiento para la toma del espectro infrarrojo de la muestra calcinada (sección 4).

4. TOMA DE ESPECTROS INFRARROJOS

- Cerrar V6, V5, V4 y V3.
- Apagar la bomba con el interruptor on/off.
- Girar en sentido anti-horario la manija del soporte elevador para bajar el horno.
- Permitir que la celda se enfríe. Se recomienda soplar aire comprimido.
- Bajar el soporte de la sección del bulbo U2 (mover el soporte de esta sección hacia abajo para evitar quiebre de la sección), desensamblar con mucho cuidado la unión U2.
- Quitar la celda desajustando con mucho cuidado la unión U1.
- Enfriar completamente la(s) muestra(s) contenida(s) en la celda, soplando aire comprimido.
- Hacer la purga con aire seco al equipo infrarrojo y mantenerla durante la toma de espectros.

-Realizar los siguientes pasos con los diferentes portapastillas:

- Con la ayuda de un imán, desplazar uno de los portapastillas hacia arriba y luego con la ayuda de otro más fuerte mantener los demás portapastillas en el soporte metálico (con el fin de poder invertir cuidadosamente la celda sin que los portapastillas se salgan del soporte).
- Tomar un espectro Background.
- Ensamblar la celda en el soporte del infrarrojo.
- Tomar el espectro de la muestra.

- Guardar los espectros en el formato adecuado para procesarlos en algún programa (por ejemplo, Grams, Origin o Peakfit).

5. ADSORCIÓN DE LA PIRIDINA

- Sacar con mucho cuidado la celda del soporte del infrarrojo.
- Acoplar nuevamente la celda por medio de la unión U1 y verificar que la abrazadera quede descansando en los tornillos del soporte.
- Ensamblar la sección del bulbo por medio de la unión U2 y ajustar el soporte que la sostiene.
- Traer el contenedor de la piridina. Juntarlo con la sección del bulbo con ayuda de la unión U3 dejando hacia el lado derecho la válvula V8 y sostenerlo con ayuda del soporte.
- Válvulas V2 y V8 deben estar cerradas, las demás abiertas.
- Encender nuevamente la bomba.
- Girar en sentido horario la manija del soporte elevador hasta que el cuerpo de la celda quede por dentro del horno.
- Fijar el setpoint del horno en 150 °C.
- Agregar nitrógeno líquido en el dewar de la trampa, esto ayudará a que se recupere el alto vacío (valor cercano a 2×10^{-6} hPa), cuando esto ocurra, cerrar la válvula V3 y V4.
- Congelar la piridina insertando el contenedor en el dewar que contiene nitrógeno líquido.
- Apagar la bomba con el interruptor on/off
- Una vez alcanzada la temperatura de 150 °C. Abrir lentamente la válvula V8 para permitir el paso de vapores de piridina.
- Descongelar la piridina insertando el contenedor en un recipiente con agua.
- Registrar la presión inicial alcanzada indicada por el sensor S2. Típicamente entre $1,1 \times 10^1$ y 8×10^1 mbar.
- Cerrar completamente la válvula V8.

- Permitir la saturación de la(s) muestra(s) con la piridina durante 10-15 min. La presión indicada por S2 debe descender hasta un valor en el cual el cambio es muy lento (presión final de saturación).
- Registrar la presión final.
- Abrir V3 y V4. Generar nuevamente el vacío para desalojar el exceso de piridina.
- Permitir que se recupere el alto vacío (alrededor de 2×10^{-6} hPa).
- Contabilizar una hora de desorción de piridina a 150°C.
- Cerrar válvula V7, V6, V5, V4 y V3.
- Retirar cuidadosamente el contenedor de piridina desajustando el soporte del mismo para correrlo hacia abajo y desacoplar la unión U3.
- Llevar el contenedor a una cabina de extracción.
- Quitar con mucho cuidado la sección del bulbo (no es necesaria para las desorciones).
- Realizar los pasos de la sección 4 (Toma de espectros infrarrojos) para obtener el espectro de la desorción a 150°C. Se asume que, con la evacuación a 150 °C por una hora, toda la piridina fisisorbida se remueve y sólo permanece la que está efectivamente adsorbida en los sitios ácidos de la muestra. El espectro obtenido sirve para determinar la acidez total de la muestra.

6. DESORCIÓN TÉRMICA DE LA PIRIDINA

Este paso se realiza para obtener información acerca de la fortaleza de los sitios ácidos presentes en la muestra. Antes de iniciar el experimento es necesario determinar las temperaturas a la cuales se harán las desorciones de la piridina con el fin de cuantificar la fortaleza acida de los sitios. Se recomienda hacer desorción primero a 300 °C y luego a 500 °C. Una vez tomado el espectro después de la desorción a 150 °C por una hora:

- Sacar con mucho cuidado la celda del soporte del infrarrojo.
- Acoplar la celda por medio de la unión U1 y verificar que la abrazadera quede descansando en los tornillos del soporte.

- Girar en sentido horario la manija del soporte elevador hasta que el cuerpo de la celda quede por dentro del horno.
- Abrir las válvulas V3 y V4.
- Permitir que se recupere el alto vacío (valor cercano a 2×10^{-6} hPa).
- Programar una rampa de calentamiento en el controlador de temperatura para que el horno suba hasta 300 °C o la temperatura determinada (2°C/min).
- Mantener la temperatura de desorción por una hora en vacío.
- Proceder a enfriar la(s) muestra(s) hasta temperatura ambiente y tomar el espectro de la misma forma que presenta en la sección 4 (Toma de espectros infrarrojos).

Para la desorción a la siguiente temperatura (500 °C por ejemplo), se sigue el procedimiento anterior.

7. PROCESAMIENTO DE LOS ESPECTROS

El procesamiento de los espectros puede hacerse en cualquier programa que permita la descomposición (deconvolución) de curvas ya que se requiere el área bajo la curva para las bandas a 1540 y 1450 cm^{-1} .

Los espectros IR tomados se deben procesar de la siguiente manera para obtener el valor de acidez:

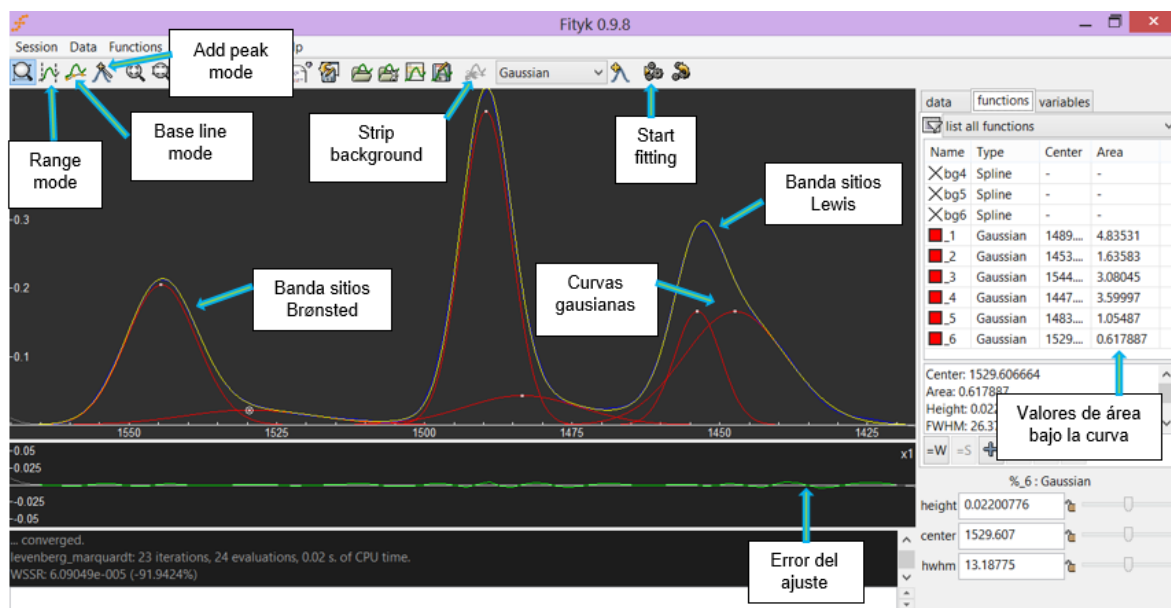
-En el software del equipo infrarrojo:

- Sustraer a cada espectro el background. Esto normalmente lo hace el software del equipo infrarrojo automáticamente (OMNIC).
- Hacer la corrección de atmósfera (agua, CO, CO₂) con la herramienta del software. Esto remueve matemáticamente la contaminación de estos compuestos dentro de la cámara del equipo infrarrojo.
- Guardar los espectros completos (todo el rango escaneado) como archivos de datos xy o en Excel en dos columnas (A = Wavenumber, B = Absorbance).

-En el programa seleccionado para hacer la deconvolución de los espectros:

Se recomienda utilizar el programa Fityk, ya que es de libre uso y fácil de usar, (puede descárgalo en <http://fityk.nieto.pl>). A continuación, se describe el procedimiento para procesar los espectros con este programa (Figura D.1):

Figura D.1. Procesamiento de los espectros en el programa Fityk para la deconvolución de las bandas de interés.



- Abrir el programa Fityk, haciendo clic derecho en configure seleccionar la opción reversed axis.
- En *data*, *quick load file* abrir los espectros a procesar (por muestra), se recomienda los espectros estén nombrados de forma clara y corta. Para facilitar el proceso puede cambiar de colores cada espectro con *change color*, herramienta que se encuentra a la parte derecha e inferior del programa.
- Substraer de los espectros tomados después de desorber la piridina a 150, 300 y 500 °C (por ejemplo), el espectro de la muestra calcinada (tratada térmicamente, antes de la adsorción de la piridina) para esto, seleccionar el espectro del pretratamiento, ir a *data* y en *edit transformations* dar clic en *invert*. Luego, con el espectro del pretratamiento y uno de la desorción, por ejemplo, a 150°C, hacer clic en la opción *duplicate/sum* (Σ) y así con las demás desorciones.

- Seleccionar la región 1570 – 1420 cm^{-1} , para ello, con *data range-mode* activar haciendo clic izquierdo sostenido o derecho para desactivar lo que esté por fuera del rango.
- Hacer línea base (recta) con el comando *baseline mode* luego dar en la opción *strip background* y verificar que no haya nada negativo.
- Guardar los espectros resultantes como archivos de datos xy o en Excel en dos columnas (A = Wavenumber, B = Absorbance), puede usar la opción *export points* que se encuentra en la ventana *functions*.
- Insertar curvas gaussianas en las dos bandas con la opción *add peak-mode* y optimizar el ajuste con *start fitting*.
- Si el ajuste entre la curva experimental y la curva simulada es bueno (error pequeño), registrar el valor de área ajustada para cada banda, si desea tabular los datos ir a *functions* y hacer clic en *export peak parameters*, así podrá tabular en excel los datos obtenidos.

El área bajo la curva es la absorbancia integrada para la banda de interés. El porcentaje de agua en la muestra se obtiene por análisis termogravimétrico. Las cantidades se deben expresar en las unidades apropiadas para obtener el valor de concentración de sitios ácidos en $\mu\text{mol/g}$. El coeficiente de extinción molar que se usa en la fórmula corresponde a la banda que se esté analizando.

ANEXO D

ESPECTROS OBTENIDOS EN EL CICAT

Figura E.1. Espectros IR de la muestra A calcinada a) antes de la adsorción de la piridina y b) después de la adsorción + desorción a 150 °C.

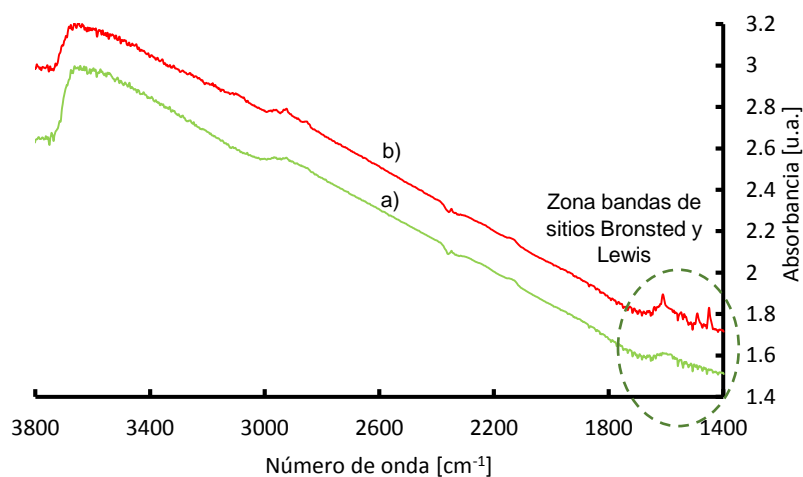


Figura E.2. Espectros IR de la muestra problema B calcinada a) antes de la adsorción de la piridina y b) después de la adsorción + desorción a 150 °C.

